

ESCOBAR

MANUEL
DE
TOXICOLOGIE



UNIVERSIDAD DE CÁDIZ



3742679796

A. GAUTIER

Professeur à la Faculté de médecine de Paris.

Membre de l'Académie de médecine.

Chimie appliquée à la physiologie, à la pathologie, à l'hygiène, avec les analyses et les méthodes de recherches les plus nouvelles. 2 vol. in-8 avec figures dans le texte..... 18 fr.

La Première Partie : CHIMIE APPLIQUÉE A L'HYGIÈNE, comprend l'étude : 1° de l'air atmosphérique, de ses variations, de ses viciations et de leurs effets sur l'homme; 2° des aliments et de l'alimentation; 3° des eaux, de leur nature, de leur rôle dans la nutrition, de leur influence sur la santé publique; 4° des milieux habités et de tout ce qui se rattache aux questions de cubage d'air, d'altération et d'assainissement des milieux où vivent l'homme et les animaux.

La Deuxième Partie : CHIMIE APPLIQUÉE A LA PHYSIOLOGIE, est divisée en six livres. Livre I. *Des tissus proprement dits.* — Livre II. *Digestion.* — Livre III. *Assimilation.* — Livre IV. *Sécrétions.* — Livre V. *Respiration.* — Livre VI. *Innervation et reproduction.*

La Troisième Partie : CHIMIE APPLIQUÉE A LA PATHOLOGIE, est divisée parallèlement à la Deuxième, en livres correspondants qui comprennent successivement : les altérations pathologiques des tissus; les troubles de la digestion et les produits anormaux du tube digestif; les altérations morbides du sang, du chyle et de la lymphe; les modifications pathologiques des diverses sécrétions, les altérations du poumon et de la respiration, etc.

HOPPE SEYLER

Professeur à l'Université de Strasbourg.

Traité d'analyse chimique appliquée à la physiologie et à la pathologie. Guide pratique pour les recherches cliniques, traduit de l'allemand sur la 4^e édition, par le Dr SCHLAGDENHAUFFEN, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Nancy. 1 vol. grand in-8, avec figures dans le texte..... 10 fr.

M. le professeur Hoppe Seyler a publié ce livre dans le but de faciliter les recherches de Chimie biologique aux élèves et aux praticiens. Nous donnons un extrait de la table des matières :

Méthodes de recherches; — réactifs — composés inorganiques et organiques — acides; — alcools; — corps gras — matières sucrées et amylacées; matières colorantes de la bile; — substances albuminoïdes — protéïdes; — éléments muqueux; — ferments; — analyse de l'urine, du sang, des sérosités — analyse des sécrétions — analyse du lait — analyse des organes et des tissus; — recherches médico-légales, etc.

MANUEL
DE
TOXICOLOGIE

PAR
DRAGENDORFF

PROFESSEUR A L'UNIVERSITÉ DE DORPAT

DEUXIÈME ÉDITION FRANÇAISE

REVUE ET TRÈS AUGMENTÉE

PUBLIÉE AVEC LE CONCOURS DE L'AUTEUR

Par le **D^r L. GAUTIER**

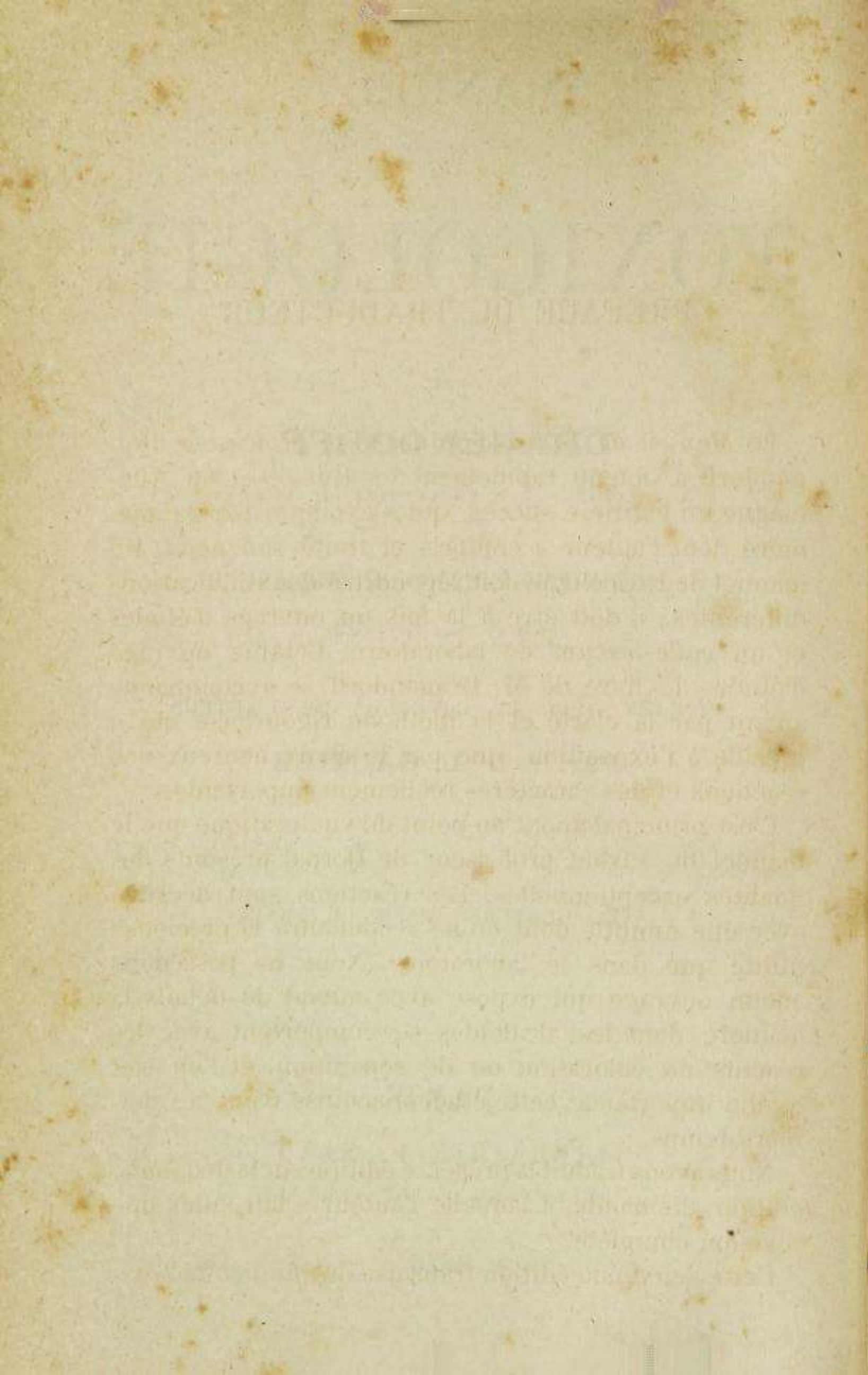
AVEC GRAVURES DANS LE TEXTE

PARIS

LIBRAIRIE F. SAVY

77, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 77

—
1886



PRÉFACE DU TRADUCTEUR

Le *Manuel de Toxicologie* de M. le professeur Dragendorff a obtenu rapidement en Russie et en Allemagne un légitime succès, qui s'explique par la manière dont l'auteur a compris et traité son sujet. Un manuel de toxicologie doit répondre à deux indications différentes ; il doit être à la fois un ouvrage d'études et un *vade-mecum* de laboratoire. Comme ouvrage d'études, le livre de M. Dragendorff se recommande autant par la clarté et la méthode rigoureuse qui a présidé à l'exposition, que par le choix heureux des réactions et des caractères réellement importants.

C'est principalement au point de vue pratique que le manuel du savant professeur de Dorpat présente des qualités exceptionnelles. Les réactions sont décrites avec une minutie dont on ne reconnaîtra la précieuse utilité que dans le laboratoire. Nous ne possédons aucun ouvrage qui expose avec autant de détails la manière dont les alcaloïdes se comportent avec les réactifs de coloration ou de séparation, et l'on sait quelle importance cette étude a acquise dans ces derniers temps.

Nous avons traduit la présente édition sur la deuxième édition allemande, à laquelle l'auteur a fait subir une révision complète.

Cette deuxième édition française du *Manuel de Toxi-*

cologie doit donc être regardée comme une troisième édition originale, à la hauteur de la science actuelle. Puisse-t-elle obtenir du public le même accueil que la précédente édition!

Dr L. GAUTIER.

Avril 1886.

PRÉFACE DE L'AUTEUR

La loi confie dans quelques pays aux pharmaciens toutes les analyses toxicologiques; les experts sont astreints à suivre d'une manière rigoureuse une marche qui leur est tracée et qu'ils ne doivent pas modifier. Les procédés dont on prescrit l'emploi ne sont plus tous à la hauteur de la science, et souvent l'expert se verrait dans l'impossibilité de résoudre toutes les questions dont la solution lui est demandée, s'il n'avait recours à des méthodes plus perfectionnées.

En publiant ce livre, j'ai eu pour but de combler ces lacunes et de faciliter la tâche aux chimistes experts, aux médecins, aux pharmaciens et aux étudiants. Je mentionne les anciens procédés, mais j'insiste plus spécialement sur les travaux récents et j'expose en détail mes recherches personnelles. Je m'efforce spécialement de discuter la valeur relative des diverses méthodes, d'indiquer leurs avantages et leurs défauts, et le degré de confiance qu'on peut leur accorder.

La justice doit, à mon avis, laisser à l'expert la latitude la plus complète dans le choix des procédés; de même je ne crois pas que le chimiste doive suivre à l'aveugle toutes les indications qui se trouvent dans mon ouvrage. Je laisse à chacun le soin de peser la valeur des divers procédés, et c'est dans cette intention que j'ai cru devoir indiquer les sources où l'on trouvera les travaux originaux présentant quelque valeur.

J'insiste avec quelques détails sur la manière dont l'expert doit interpréter ses résultats; chacun ne doit aborder que les questions qui sont de sa compétence rigoureuse, et c'est faute d'avoir méconnu ce principe que quelques experts ont vu, par suite des méprises auxquelles ils s'étaient exposés sur un point, mettre en doute leurs résultats les plus précis.

J'étudie principalement la séparation des toxiques que l'on peut rencontrer simultanément dans la même expertise. La méthode générale que j'ai imaginée pour atteindre ce but est sans doute perfectible et se modifiera par les progrès incessants de l'analyse; sous sa forme actuelle cependant, elle permet d'isoler et de séparer un grand nombre d'alcaloïdes. Je ne devais pas passer sous silence l'action que les divers toxiques exercent sur l'économie, car quelques-uns d'entre eux se reconnaissent moins à leurs caractères chimiques qu'à leurs réactions physiologiques.

J'indique toujours avec soin la manière dont le toxique se répand dans l'économie, ses voies d'élimination et les organes dans lesquels il séjourne. La substance retirée de l'organisme doit être purifiée avant d'être consacrée à une expérimentation physiologique; je traite avec détail des procédés de purification à employer.

J'ai profité de la publication de mon livre en langue française pour le soumettre à une revision complète; tous les chapitres ont été remaniés, et j'ai mis à contribution les travaux les plus récents publiés dans les divers pays. Les recherches faites dans mon laboratoire se retrouvent également dans cette traduction française.

G. DRAGENDORFF.

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

INTRODUCTION

I. Règles générales pour la recherche chimico-légale des poisons.

§ 1. But des recherches chimico-légales, 1. — § 2. Objets soumis à l'analyse, 1. — § 3. Conservation des matières suspectes, 2. — § 4. Experts, 2. — § 5. Procès-verbal et pièces de conviction, 3. — § 6. Contre-expertise, 3. — § 7. Organes à examiner, 4. — § 8. Exhumations, 4. — § 9. Examen spécial de chacune des pièces remises, 5. — § 10. Communication des actes de la procédure, 5. — § 11. Questions posées à l'expert, 6. — § 12. Indications fournies à la justice par l'analyse toxicologique, 7. — § 13. Des procédés à employer dans les recherches toxicologiques, 9. — § 14. Choix de la méthode, 9.

II. Essais préliminaires.

§. 15. But de ces essais, 14. — § 16. Indications fournies par les essais préliminaires, 21. — § 17. Substances reconnues immédiatement par les essais préliminaires, 21.

RECHERCHE DE CHAQUE POISON EN PARTICULIER

Remarques préliminaires. — § 18. Marche à suivre, 22.

CHAPITRE PREMIER

Poisons qui peuvent être séparés par distillation de l'objet soumis à l'essai.

Généralités. — § 19. Poisons appartenant à ce groupe, 23. — § 20. Subdivision, 24.

A. CORPS QUI DOIVENT ÊTRE DISTILLÉS D'UN LIQUIDE ALCALIN
(AMMONIAQUES ET AMINES).

Ammoniaque. — § 21. Généralités, 24. — § 22. Recherche de l'ammoniaque libre, 26. — § 23. Recherche de l'ammoniaque combinée, 28. — § 24. Pièce de conviction, 29. — § 25. Intoxications dues au gaz, 29. — § 26. Caractères de l'ammoniaque et de ses combinaisons, 31.

Dérivés ammoniacaux volatils organiques. — § 27. Amines, 22.

B. CORPS VOLATILS QUI DOIVENT ÊTRE DISTILLÉS D'UN MÉLANGE
ACIDIFIÉ.

§ 28. Séparation, 33. — § 29. Distinction des corps volatils, 34.

Anesthésiques, alcools, huiles essentielles, etc. — § 30. Généralités, 38.

Chloroforme, chlorure d'élaïle, éther d'Aran, chloral, iodoforme, etc. — § 31. Recherche, 39. — § 32. Chloroforme, 40. — § 33. Chlorure d'élaïle, chlorure d'éthylidène et éther d'Aran, 42. — § 34. Chloral, 43. — § 35. Iodoforme, 44. — § 36. Réactions, 44.

Alcools, éther, éther acétique, sulfure de carbone, benzine. — § 37. Alcool et éther, 45. — § 38. Pièce de conviction, 47. — § 39. Caractères chimiques de l'alcool et de l'éther, 47. — § 40. Provenance de l'alcool retiré de l'économie, 48. — § 41. Acétone dans l'urine, etc., 48. — § 42. Benzine, éther de pétrole, éther acétique, sulfure de carbone, nitrite d'amyle, 48. — § 43. Corps étrangers dissous dans l'alcool, 52. — § 44. Alcool amylique, 52. — § 45. Alcool méthylique, 54.

§ 46. *Huiles essentielles*, 55. — § 47. Pièce de conviction, 60. — § 48. *Camphre*, 60. — § 49. *Huiles grasses*, 61.

Nitroglycérine. — § 50. Généralités, 61. — § 51. Action, 62. — § 52. Recherche de la nitroglycérine, 62. — § 53. Réactions de la nitroglycérine, 63. — § 54. Matières à analyser, 63.

Nitrobenzine. — § 55. Généralités, 63. — § 56. Action physiologique, 64. — § 57. Absorption, 64. — § 58. Recherche de la nitrobenzine, 65. — § 59. Caractères chimiques, 66. — § 60. Caractères distinctifs de la nitrobenzine et de l'essence d'amandes amères, 66. — § 61. Recherche de la nitrobenzine dans les liqueurs alcooliques, 67.

Acide phénique et créosote. — § 62. Généralités, 67. — § 63. Séparation de l'acide phénique, 70. — § 64. Caractères chimiques de l'acide phénique, 70. — § 65. Distinction de l'acide phénique d'avec la créosote, 72.

Composés toxiques du cyanogène : acide cyanhydrique, etc. — § 66. Généralités, 73. — § 67. Acide prussique, 73. — § 68. Action toxicologique de l'acide prussique, 75. — § 69. Recherche de l'acide prussique, 77. — § 70. Réactions chimiques, 78. — § 71. Cyanures, 81. — § 72. Recherche des cyanures toxiques en présence des cya-

nures doubles non toxiques, 82. — § 73. Cyanures doubles non toxiques, 84. — § 74. Cyanures simples, 84. — § 75. Eaux distillées d'amandes amères et de laurier-cerise, 85. — § 76. Pièce de conviction, 85. — § 77. Dosage pondéral, 86. — § 78. Caractères chimiques des principaux composés du cyanogène, 86. — § 79. Sulfo-cyanures, 90. — § 80. Recherche du sulfocyanure de potassium, 90. — § 81. Caractères chimiques des sulfocyanures métalliques, 90. — § 82. Sulfocyanure d'allyle, 91. — § 83. Recherche de l'essence de moutarde, 91. — § 84. Caractères chimiques de l'essence de moutarde, 91.

Acide fluorhydrique, bioxyde d'azote, acide carbonique, oxyde de carbone, acide sulfureux, hydrogène sulfuré. — § 85. Généralités, 92. — § 86. Acide fluorhydrique, 92. — § 87. Fluorure de silicium et acide hydrofluosilicique, 92. — § 88. Bioxyde d'azote, 93. — Acide carbonique et oxyde de carbone : — § 89. Généralités, 93. — § 90. Acide carbonique, 94. — § 91. Recherche de l'acide carbonique dans le sang, 95. — § 92. Caractères chimiques de l'acide carbonique, 95. — § 93. Dosage de l'acide carbonique dans l'atmosphère, 96. — § 94. Oxyde de carbone, 100. — § 95. Recherche de l'oxyde de carbone dans le sang, 100. — § 96. Dosage de l'oxyde de carbone dans le sang, 104. — § 97. Recherche de l'oxyde de carbone dans l'air, 104. — § 98. Dosage volumétrique de l'oxyde de carbone, 106. — Acide sulfhydrique : — § 99. Généralités, 107. — § 100. Action de l'acide sulfhydrique sur le sang, 107. — § 101. Recherche dans le sang, 108. — § 102. — Recherche dans l'air, 108. — § 103. Caractères chimiques, 108. — § 104. Dosage dans l'air, 109. — § 105. Acide sulfureux, 110. — § 106. Action physiologique, 110. — § 107. Caractères chimiques, 110. — § 108. Recherche dans l'air, 111. — § 109. Sulfites, 112.

C. POISONS DU GROUPE DES MÉTALLOÏDES HALOGÈNES.

§ 110. Remarques préliminaires, 112.

Chlore. — § 111. Généralités, 112. — § 112. Action physiologique, 113. — § 113. Recherche toxicologique, 114. — § 114. Recherche dans l'air, 115. — § 115. Caractères chimiques, 115. — § 116. Eau de chlore et hypochlorites, 115.

Brome. — § 117. Généralités, 116. — § 118. Absorption, 117. — § 119. Recherche, 117. — § 120. Réactions chimiques, 118. — § 121. Pièce de conviction, 119. — § 122. Dosage, 119. — § 123. Bromures, 120. — § 124. Caractères chimiques du brome, 121.

Iode. — § 125. Généralités, 122. — § 126. Action physiologique, 122. — § 127. L'économie renferme-t-elle normalement de l'iode? 124. — § 128. Recherche, 124. — § 129. Réactions, 125. — § 130. Recherche de l'iode en présence du brome et du chlore, 127. — § 131. Pièce de conviction, 127. — § 132. Dosage, 127. — § 133. Recherche des iodures, 128. — § 134. Caractères des taches iodées, 129. — § 135. Caractères chimiques de l'iode et de ses combinaisons, 129.

D. EMPOISONNEMENT PAR LE PHOSPHORE.

- § 136. Généralités, 131. — § 137. Action physiologique, 132. — § 138. Absorption, 132. — § 139. Organes à soumettre à l'analyse, 133. — § 140. Empoisonnement chronique par le phosphore, 134. — § 141. La recherche du phosphore doit se faire promptement, 134. — § 142. Recherche dans les produits putréfiés, 135. — § 143. Recherche toxicologique du phosphore, 135. — § 144. Pièce de conviction, 144. — § 145. Réactions, 144. — § 146. Dosage du phosphore, 145. — § 147. Sous quelle forme le phosphore se trouve-t-il dans les substances soumises à l'examen, 146. — § 148. Phosphore du commerce, 146. — § 149. Acides phosphoreux et hyperphosphoreux, 146. — § 150. Caractères chimiques du phosphore, 147.

CHAPITRE II

Alcaloïdes et poisons organiques qui peuvent être isolés par agitation avec un dissolvant.

- Généralités. — § 151. Caractères chimiques des alcaloïdes, 149. — § 152. Action des alcaloïdes, 150. — § 153. Organes qui doivent être soumis à l'analyse, 150. — § 154. Résistance des alcaloïdes à la putréfaction, 151. — § 155. Plantes renfermant des alcaloïdes, 151. — § 156. Recherche de l'alcaloïde, 151. — § 157. Propriétés chimiques des alcaloïdes, 152. — § 158. Méthodes de séparation des alcaloïdes, 153. — § 159. Réactifs employés pour caractériser les alcaloïdes, 164. — § 160. Réactions des glucosides, 195. — § 161. Procédé général d'extraction des alcaloïdes, 196. — § 162. Alcaloïdes cadavériques, 215. — § 163. Pièce de conviction et dosage des alcaloïdes, 222.

PROPRIÉTÉS CARACTÉRISTIQUES DES PRINCIPAUX ALCALOÏDES.

- Alcaloïdes des strychnées : strychnine et brucine, leur distinction d'avec la gelsémine, les alcaloïdes du quebracho et du péreira.* — § 164. Généralités, 223. — § 165. Action physiologique de la strychnine, 224. — § 166. Séparation, 227. — § 167. Méthodes de Janssen, de Graham et Hofmann, etc., 227. — § 168. Caractères chimiques de la strychnine, 229. — § 169. Gelsémine, sa distinction d'avec la strychnine; empoisonnement par le gelsémium, 237. — § 170. Autres réactions de la strychnine, 239. — § 171. Résistance de la strychnine à la décomposition, 241. — § 172. Brucine, 241. — § 173. Quebrachine, aspidospermine, geissospermine, péreirine, 247. — § 174. Autres réactions de la brucine, 251. — § 175. Empoisonnement par les produits des strychnées, 252. — § 176. Dosage de la strychnine et de la brucine, 253.

- Curarine.* — § 177. Généralités, 253. — § 178. Séparation, 254. — § 179. Propriétés, 256.
- Alcaloïdes des quinquinas : quinine, quinidine, cinchonine et cinchonidine.* — § 180. Généralités, 260. — § 181. Séparation des alcaloïdes des quinquinas, 262. — § 182. Caractères chimiques de la quinine, 263. — § 183. Sels de quinine, 266. — § 184. Quinidine, 266. — § 185. Cinchonine, 267. — § 186. Cinchonidine, 270. — § 187. Séparation des alcaloïdes des quinquinas d'avec la strychnine et la brucine, 270. — § 188. Altération des alcaloïdes des quinquinas, 271. — § 189. Quinoïdine, 271.
- Caféine (théine) et théobromine.* — § 190. Généralités, 272. — § 191. Recherche toxicologique, 274. — § 192. Caractères chimiques de la caféine, 275. — § 193. Caractères chimiques de la théobromine, 276.
- Pipérine et cubébine.* — § 194. Généralités, 277. — § 195. Pipérine, 278. — § 196. Cubébine, 279.
- Berberine, hydrastine et oxyacanthine.* — § 197. Berberine, 280. — § 198. Recherche et caractères chimiques de la berberine, 280. — § 199. Hydrastine, 282. — § 200. Oxyacanthine, 284.
- Éméline.* — § 201. Généralités, 284. — § 202. Séparation, 285. — § 203. Caractères chimiques, 285.
- Mydriatiques : atropine (daturine), hyoscyamine (duboisine), etc.* — § 204. Généralités, 289. — § 205. Effets toxiques de l'atropine, 290. — § 206. Séparation, 291. — § 207. Résistance à la décomposition, 291. — § 208. Caractères chimiques, 291. — § 209. Caractères distinctifs de l'atropine et de l'hyoscyamine; dosage de l'atropine, 295. — § 210. Séparation de l'atropine des alcaloïdes étudiés précédemment, 295. — § 211. Recherche des parties des plantes qui renferment l'alcaloïde, 296. — § 212. Hyoscyamine, 297.
- Cocaïne.* — § 213. Généralités, réactions, 298.
- Alcaloïdes des aconits : aconitine, népaline, lycaconitine, myoctonine, etc.* — § 214. Aconitine, 298. — § 215. Action physiologique, 299. — § 216. Séparation, 301. — § 217. Napelline et aconelline, 306. — § 218. Népaline, 307. — § 219. Lycaconitine, myoctonine, etc., 308.
- Alcaloïdes des delphinium : delphinoïdine, delphinine, staphisagrine.* — § 220. Propriétés et recherche, 312.
- Alcaloïdes des veratrum : véatrine, sabadilline, sabatrine, véatroïdine, jervine.* — § 221. Action physiologique de la véatrine, 315. — § 222. Séparation et propriétés, 316. — § 223. Séparation et distinction de la véatrine d'avec les alcaloïdes précédents, d'avec la sabadilline, etc., 319. — § 224. Jervine et véatroïdine, 322.
- Ésérine ou physostigmine et calabarine.* — § 225. Généralités, propriétés et séparation, 323. — § 226. Caractères chimiques de la physostigmine, 275.
- Pilocarpine et jaborine.* — § 227. Recherche, 328.
- Alcaloïdes de l'opium : morphine, narcotine, codéine, papavérine, thébaine, narcéine.* — § 228. Généralités, 329. — § 229. Action physio-

logique de l'opium et de la morphine, 330. — § 230. Résistance à la décomposition, 331. — § 231. De l'absorption des autres alcaloïdes de l'opium, 332. — § 232. Recherche de la morphine, 333. — § 233. Recherche des autres alcaloïdes de l'opium, 334. — § 234. Séparation des alcaloïdes retirés de l'opium, 335. — § 235. Caractères chimiques de la morphine, 235. — § 236. Séparation de la morphine des autres alcaloïdes, 342. — § 237. Caractères chimiques de la narcotine, 342. — § 238. Séparation de la narcotine, 345. — § 239. Caractères chimiques de la codéine, 345. — § 240. Séparation de la codéine, 348. — § 241. Thébaïne, 348. — § 242. Papavérine, 351. — § 243. Séparation de la thébaïne et de la papavérine des autres alcaloïdes, 355. — § 244. Narcéine, 356. — § 245. Séparation de la narcéine, 359. — § 246. Rhœadine, 360. — § 247. Empoisonnement par l'opium; méconine, 360. — § 248. Empoisonnement par les capsules de pavot, 361. — § 249. Dosage de la morphine et de la narcotine, 363.

Alcaloïdes de la chélidoine : sanguinarine et chélidonine. — § 250. Généralités, séparation et réactions, 364.

Alcaloïdes volatils : nicotine, conicine, lobéliine, spartéine, aniline, quinoline, etc. — § 251. Généralités, 366. — § 252. Action physiologique de la nicotine et de la conicine, 368. — § 253. Recherche toxicologique de la nicotine et de la conicine, 369. — § 254. Nicotine, 370. — § 255. Conicine, 373. — § 256. Conhydrine, méthyléthylconicine, etc., 377. — § 257. Empoisonnement par la ciguë, 378. — § 258. Séparation de la nicotine et de la conicine des alcaloïdes fixes, 379. — § 259. Lobéliine, 379. — § 260. Spartéine, 380. — § 261. Triméthylamine, 381. — § 262. Principe volatil du seigle ergoté, 381. — § 263. Principe volatil de la jusquiame, 381. — § 264. Principe volatil du *Sarracenia purpurea*, 382. — § 265. Principe volatil du *Capsicum annuum*, 382.

Aniline. — § 266. Généralités, 383. — § 267. Action physiologique, 383. — § 268. Séparation de l'aniline, 385. — § 269. Caractères chimiques, 385. — § 270. Quelle est l'origine de l'aniline retrouvée? 386. — § 271. Quinoline, 389. — § 272. Kairine, antipyrine et thal-line, 390. — § 273. Picoline, 393.

Taxine. — § 274. Généralités, recherche, etc., 393.

Colchicine. — § 275. Généralités, 394. — § 276. Dissolvants de la colchicine, 395. — § 277. Recherche toxicologique, 395. — § 278. Caractères chimiques de la colchicine, 396. — § 279. Cochicéine, 398.

Solanine. — § 280. Généralités, 399. — § 281. Séparation de la solanine, 400. — § 282. Séparation de la solanine des autres alcaloïdes, 401. — § 283. Propriétés chimiques de la solanine, 402. — § 284. Empoisonnement par les scopolia, 404.

Couleurs d'aniline. — § 285. Généralités, 405. — § 286. Action physiologique, 405. — § 287. Propriétés des couleurs d'aniline, 406. — § 288. Séparation des couleurs d'aniline, 407. — § 289. Action des réactifs servant à caractériser les alcaloïdes, 412.

PROPRIÉTÉS CARACTÉRISTIQUES DES PRINCIPAUX POISONS
NON ALCALOÏDIQUES.

- Digitaline, digitaléine et autres poisons du cœur.* — § 290. Généralités, 414. — § 291. Caractères chimiques, 414. — § 292. Action physiologique, 415. — § 293. Recherche toxicologique, 416. — § 294. Procédé de Homolle, 416. — § 295. Caractères chimiques des principes de la digitale, 418. — § 296. Expérimentation physiologique, 420. — § 297. Convallamarine et poisons du cœur de la scille, 420. — § 298. Elléborine et nériodorine, 423. — § 299. Saponine, 424. — § 300. Sénéguine, 427. — § 301. Smilacine, 427. — § 302. Gratioline, 428.
- Picrotoxine.* — § 303. Généralités, 429. — § 304. Action physiologique, 429. — § 305. Recherche de la picrotoxine dans la bière, 430. — § 306. Distinction de la picrotoxine d'avec d'autres corps, 432. — § 307. Caractères chimiques, 432.
- Santonine.* — § 308. Généralités, 434. — § 309. Propriétés, 436. — § 310. Recherche toxicologique, 437. — § 311. Réactions, 438.
- Vésicants : cantharidine, anémoneol, anémoneine, cardol.* — § 312. Cantharidine, 439. — § 313. Action physiologique, 440. — § 314. Absorption et diffusion, 440. — § 315. Immunité pour certains animaux, 442. — § 316. Recherche toxicologique, 442. — § 317. Caractères chimiques, 446. — § 318. Pièce de conviction, 447. — § 319. Dosage, 447. — § 320. Teinture de cantharides, poudre de cantharides, etc., 447. — § 321. Distinction de la cantharidine d'avec l'anémoneol, etc., 448. — § 322. Propriétés de l'anémoneol, 449. — § 323. Propriétés de l'anémoneine, 450. — § 324. Cardol, 451.
- Drastiques et substances résineuses.* — § 325. Aloès, myrrhe, jalap, agaric, coloquinte, etc., 453. — § 326. Jalapine, convolvuline, etc., 455. — § 327. Aloétine et aloïne, 459. — § 328. Elatérine, colocynthine, 461.
- Recherche des substances amères contenues dans la bière.* — § 329. Généralités, 463. — § 330. Détermination des substances amères, 464. — § 331. Réactions de la bière pure, 466. — § 332. Matières amères étrangères, 467.
- Seigle ergoté.* — § 333. Généralités, 471. — § 334. Triméthylamine retirée du seigle ergoté, 471. — § 335. Recherche du seigle ergoté dans la farine, d'après Jacoby, 471. — § 336. Graines de rhinanthé, etc. dans la farine, 473.

CHAPITRE III

Poisons de la classe des métaux proprement dits.

- Considérations générales. — § 337. Mode d'action des poisons métalliques, 475. — § 338. Séparation du toxique de nos tissus, 476.

Destruction de la matière organique. — § 339. Des divers procédés employés pour détruire la matière organique, 477.
Précipitation des métaux. — § 340. Généralités, 491. — § 341. Précipitation de la solution chlorhydrique par l'hydrogène sulfuré, 492. — § 342. Précipitation de la solution acétique par l'hydrogène sulfuré, 496. — § 343. Précipitation par le sulfure d'ammonium, 497.

RÉACTIONS CARACTÉRISTIQUES DE CHAQUE POISON EN PARTICULIER.

Arsenic. — § 344. Généralités, 497. — § 345. Absorption de l'arsenic, 499. — § 346. Symptômes de l'intoxication arsenicale, 499. — § 347. Conservation des cadavres intoxiqués, 501. — § 348. Des vomissements, 501. — § 349. Organes qui doivent être soumis à l'analyse, 502. — § 350. Causes d'erreur, 503. — § 351. L'arsenic peut-il s'introduire dans les cadavres inhumés dans les terrains arsenicaux? 504. — § 352. L'arsenic retrouvé a-t-il pu déterminer la mort? 505. — § 353. Intoxication lente due aux papiers de tenture arsenicaux, 506. — § 354. Séparation de l'arsenic des substances organiques, 507. — § 355. Précipitation par l'hydrogène sulfuré, 508. — § 356. Est-il nécessaire de réduire l'acide arsénique avant la précipitation par l'hydrogène sulfuré, 509. — § 357. Transformation du précipité de sulfure, 510. — § 358. Séparation et constatation des caractères de l'arsenic, 512 : procédé de Marsh, 512 ; procédé de Berzelius-Duflos-Hirsch, 521 ; procédé de Fresenius et Babo, 523 ; procédé de Zwenger, 526 ; procédé de Reinsch, 527 ; procédés d'Osann, de Gaultier de Claubry, de Bloxam et d'autres, 529. — § 359. Caractères de l'anneau arsenical, 530. — § 360. Caractères des principaux composés arsenicaux, 533. — § 361. Dosage de l'arsenic, 545.

Antimoine. — § 362. Généralités, 546. — § 363. Composés antimoniaux, 547. — § 364. Action physiologique des préparations antimoniales, 547. — § 365. Absorption, 548. — § 366. Dans quel but l'antimoine a-t-il été ingéré? Sous quelle forme a-t-il été administré? Est-ce comme toxique ou comme médicament qu'il a été donné à la victime? La dose était-elle mortelle ou non? 549. — § 367. Exhumations, 549. — § 368. Destruction de la matière organique, 549. — § 369. Précipitation par l'hydrogène sulfuré, 549. — § 370. Appareil de Marsh, 550. — § 371. Réactions caractéristiques de l'anneau d'antimoine, 552. — § 372. Pièce de conviction, 554. — § 373. Caractères des principaux composés antimoniaux, 554. — § 374. Dosage de l'antimoine, 559.

Étain. — § 375. Généralités, 560. — § 376. Action physiologique, 560. — § 377. Séparation de l'étain des matières organiques, 561. — § 378. Réaction des sels d'étain, 562. — § 379. Caractères des principales préparations stanniques, 565. — § 380. Dosage de l'étain, 568.

Or. — § 381. Généralités, 559. — § 382. Réactions physiologiques, 569. — § 383. Recherche de l'or au milieu des matières organiques, 570. — § 384. Précipitation par l'hydrogène sulfuré, 570. — § 385. Dosage,

571. — § 386. Recherche de l'or dans les liquides cyanurés, 571. — § 387. Composés du platine, etc., 572.
- Mercure.* — § 388. Généralités, 572. — § 389. Composés mercuriels, 573. — § 390. Réactions physiologiques, 573. — § 391. Organes soumis à l'analyse, 578. — § 392. Sa conservation dans les cadavres, 578. — § 393. Destruction des matières organiques, 578. — § 394. Précipitation par l'hydrogène sulfuré, 579. — § 395. Caractères des sels mercuriques, 580. — § 396. Recherche électrolytique, 584. — § 397. Le mercure retrouvé a-t-il pu produire la mort, 586. — § 398. Propriétés du mercure ou de ses combinaisons, 587. — § 399. Dosage du mercure, 591. — § 400. Séparation du mercure des autres métaux, 593.
- Argent.* — § 401. Généralités, 593. — § 402. Action physiologique, 593. — § 403. Résultats de l'autopsie, 594. — § 404. Caractères des taches argentiques, 595. — § 405. Cheveux colorés en noir, 605. — § 406. Destruction de la matière organique, 595. — § 407. Précipitation par l'hydrogène sulfuré, 598. — § 408. Réactions caractéristiques des sels d'argent, 598. — § 409. Sous quel état l'argent a-t-il été introduit dans l'économie? 600. — § 410. Caractères des préparations argentiques, 601. — § 411. Dosage de l'argent, 601.
- Plomb.* — § 412. Généralités, 602. — § 413. Composés plombiques, 606. — § 414. Analogie des sels de plomb et d'argent, 607. — § 415. Symptômes de l'empoisonnement par le plomb, 607. — § 416. Autopsie, 608. — § 417. Destruction des matières organiques, 608. — § 418. Précipitation par l'hydrogène sulfuré, 609. — § 419. Caractères des sels de plomb, 610. — § 420. Pièce de conviction, 611. — § 421. Procédé de Gusserow, 611. — § 422. Examen d'une eau plombifère, 612. — § 423. Analyse d'un vernis, 613. — § 424. Analyse du vin, 613. — § 425. Quelle est la forme sous laquelle le composé plombique a été introduit dans l'économie? 613. — § 426. Cadavres exhumés, 615. — § 427. Caractères des principales préparations saturnines, 615. — § 428. Dosage du plomb, 617.
- Cuivre.* — § 429. Généralités, 618. — § 430. Composés cuivriques, 618. — § 431. Absorption du cuivre et de ses préparations, 621. — § 432. Symptômes physiologiques, 622. — § 433. Destruction des matières organiques, 623. — § 434. Précipitation par l'hydrogène sulfuré, 623. — § 435. Caractères des sels de cuivre, 623. — § 436. Recherche du cuivre dans les cendres, 625. — § 437. Recherche du cuivre dans le pain, 626. — § 438. Recherche du cuivre dans les eaux-de-vie, 627. — § 439. Cuivre des réactifs, 627. — § 440. Du cuivre dit normal, 627. — § 441. Recherche dans les cadavres exhumés, 629. — § 442. Pièce de conviction, 620. — § 443. Caractères des composés cuivriques, 629. — § 444. Séparation des métaux précédents, 631. — § 445. Dosage du cuivre, 631.
- Bismuth.* — § 446. Généralités, 633. — § 447. Action physiologique, 634. — § 448. Destruction des matières organiques, 635. — § 449. Précipitation par l'hydrogène sulfuré, 635. — § 450. Caractères des

- solutions bismuthiques, 636. — § 451. Séparation du bismuth des métaux précédents, 637. — § 452. Pièce de conviction, 637. — § 453. Dosage du bismuth, 638.
- Cadmium.* — § 454. Généralités, 638. — § 455. Destruction des matières organiques, 638. — § 456. Précipitation par l'hydrogène sulfuré, 639. — § 457. Caractères des solutions cadmiques, 639. — § 458. Pièce de conviction, 641. — § 459. Séparation des métaux précédents, 640. — § 460. Dosage du cadmium, 641.
- Zinc.* — § 461. Généralités, 641. — § 462. Action physiologique, 642. — § 463. Caractères chimiques, 644. — § 464. Destruction des matières organiques, 644. — § 465. Précipitation par l'hydrogène sulfuré, 644. — § 466. Caractères de la solution zincique, 645. — § 467. Recherche du zinc dans le caoutchouc et le pain, 646. — § 468. Pièce de conviction, 647. — § 469. Du zinc dit normal, 647. — § 470. Caractères des préparations zinciques, 647. — § 471. Dosage du zinc, 649.
- Nickel et cobalt.* — § 472. Généralités, 650. — § 473. Action physiologique, 650. — § 474. Destruction des matières organiques, 651. — § 475. Précipitation par l'hydrogène sulfuré, 651. — § 476. Réactions chimiques des sels de nickel et de cobalt, 651. — § 477. Séparation des autres métaux, 654. — § 478. Dosage du nickel et du cobalt, 655.
- Fer.* — § 479. Généralités, 655. — § 480. Action physiologique, 656. — § 481. Le fer a-t-il été introduit dans l'économie dans un but criminel? 657. — § 482. La présence du fer masque parfois celle d'autres métaux, 658. — § 483. Destruction des matières organiques, 658. — § 484. Précipitation par l'hydrogène sulfuré, 659. — § 485. Caractères des sels de fer, 659. — § 486. Caractères des principales préparations ferrugineuses, 661. — § 487. Dosage du fer et séparation des métaux, 663.
- Manganèse.* — § 488. Généralités, 664. — § 489. Le manganèse existe dans l'économie, 664. — § 490. Séparation du manganèse des matières organiques, 664. — § 491. Réaction du manganèse, 665. — § 492. Préparations de manganèse, 666. — § 493. Dosage et séparation du manganèse, 666.
- Chrome.* — § 494. Généralités, 667. — § 495. Action physiologique, 667. — § 496. Destruction des matières organiques, 668. — § 497. Précipitation à l'état d'oxyde, 669. — § 498. Caractères des sels de chrome et des chromates, 669. — § 499. Composés chromiques, 670. — § 500. Dosage du chrome, 671. — § 501. Uranium, 671.
- Aluminium.* — § 502. Généralités, 672. — § 503. Action physiologique, 673. — § 504. Destruction des matières organiques, 673. — § 505. Précipitation de l'oxyde d'aluminium, 673. — § 506. Recherche par l'incinération et caractères des sels aluminiques, 673. — § 507. Recherche de l'alun dans le pain, 674. — § 508. Présence de l'alumine dans l'économie, 676. — § 509. Dosage de l'alumine, 676. — § 510. Caractères des principaux composés aluminiques, 678. — § 511. Pièce de conviction, 678.

Thallium. — § 512. Action physiologique, 679. — § 513. Recherche du thallium, 680.

CHAPITRE IV

Poisons appartenant à la classe des métaux alcalins et alcalino-terreux.

Considérations générales. — § 514. Mode d'action, 680. — § 515. Recherche toxicologique, 681.

Baryum. — § 516. Généralités, 682. — § 517. Action physiologique, 682. — § 518. Recherche des composés barytiques, 683. — § 519. Réactions des composés barytiques, 683. — § 520. Pièce de conviction, 685. — § 521. Caractères des sels de strontium, 685. — § 522. Caractères distinctifs des sels de baryum et de calcium, 685. — § 523. Principaux composés du baryum, 686. — § 524. Dosage du baryum, 687.

Calcium et métaux alcalins. — § 525. Généralités, 687. — § 526. Azotate et chlorate de potassium, 688. — § 527. Caractères chimiques des azotates et chlorates alcalins, 689. — § 528. Oxydes, carbonates et silicates alcalins, 690. — § 529. Recherche des oxydes, silicates et carbonates alcalins, 691. — § 530. Caractères des sels potassiques, 691. — § 531. Dosage, 692. — § 532. Pièce de conviction, 693. — § 533. Rubidium et césium, 693. — § 534. Caractères chimiques des sels de sodium, 693. — § 535. Dosage du sodium, 693. — § 536. Sels de lithium, 695. — § 537. Détermination de la richesse alcalimétrique, 695. — § 538. Recherche de l'oxyde de calcium, 696. — § 539. Dosage du calcium, 696. — § 540. Recherche de la chaux libre, 696. — § 541. Causes d'erreur, 697. — § 542. Caractères chimiques de la potasse, de la soude et de la chaux, 697. — § 543. Carbonates alcalins, 698. — § 544. Principaux caractères des carbonates alcalins, 698. — § 545. Bicarbonates alcalins, 699. — § 546. Silicates alcalins, 699. — § 547. Sulfures alcalins et monosulfure de calcium, 700.

CHAPITRE V

Acides.

Considérations générales. — § 548. Classification, 700. — § 549. Des acides minéraux, 701. — § 550. Action physiologique, 701. — § 551. Absorption, 702. — § 552. Recherche de l'acide libre ou combiné, 703. — § 553. Recherche de l'acide libre, 703.

Acide sulfurique. — § 554. Caractères chimiques, 706. — § 555. Sulfate d'indigo, 707. — § 556. Dosage de l'acide sulfurique, 707. — § 557. Analyse volumétrique, 708. — § 558. Pièce de conviction, 708.

Acide azotique. — § 559. Symptômes de l'intoxication par l'acide azotique, 708. — § 560. Recherche toxicologique, 709. — § 561. Réac-

- tions chimiques, 709. — § 562. Dosage de l'acide azotique, 711. — § 563. Dosage volumétrique, 711. — § 564. Pièce de conviction, 711. — § 565. Examen des taches dues à l'acide azotique, 711.
- Acide chlorhydrique.* — § 566. Recherche toxicologique, 711. — § 567. Réactions chimiques, 712. — § 568. Dosage pondéral, 713. — § 569. Dosage volumétrique, 713.
- Acide phosphorique.* — § 570. Généralités, 713. — § 571. Recherche et dosage, 714. — § 572. Caractères chimiques, 714. — § 573. Acides méta et pyrophosphorique, 715.
- Acide acétique.* — § 574. Action physiologique, 716. — § 575. Recherche toxicologique, 716. — § 576. Caractères chimiques, 716. — § 577. Dosage volumétrique, 717.
- Acide tartrique et citrique.* — 1^o *Acide tartique* : § 578. Action physiologique, 717. — § 579. Recherche toxicologique, 718. — § 580. Réactions chimiques, 718. — § 581. Crème de tartre et tartrates, 719. — 2^o *Acide citrique* : § 582. Généralités, 720. — § 583. Recherche toxicologique, 720. — § 584. Caractères chimiques, 721. — § 585. Pièce de conviction, 721.
- Acide oxalique* : — § 586. Généralités, 722. — § 587. Action toxique, 722. — § 588. Recherche toxicologique, 723. — § 589. Réactions chimiques, 723. — § 590. Pièce de conviction, 724. — § 591. Dosage, 724.
- Acide méconique.* — § 592. Généralités, 725. — § 593. Recherche toxicologique, 725. — § 594. Caractères chimiques, 725.
- Acide picrique.* — § 595. Généralités, 726. — § 596. Recherche toxicologique, 727. — § 597. Caractères chimiques, 728. — § 598. Caractères distinctifs de l'acide chrysophanique, 729. — § 599. Caractères distinctifs des acides styphnique et chrysammique, 729.
- Tannins et corps voisins.* — § 600. Généralités, 730. — § 601. Mode d'action, 731. — § 602. Recherche toxicologique, 731. — § 603. Acides gallique et pyrogallique, 732. — § 604. Réactions des tannins, 733. — § 605. Réactions de l'acide gallique, 733. — § 606. Réactions de l'acide pyrogallique, 734.
- Acide salicylique, acide benzoïque, résorcine et quelques autres antiseptiques.* — § 607. Généralités, 734. — § 608. Acide salicylique, 734. — § 609. Acide benzoïque, 735. — § 610. Hydroquinone, 736. — § 611. Pyrocatechine, 736. — § 612. Résorcine, 736. — § 613. Action de la résorcine, de la pyrocatechine, etc., 736.

MANUEL

DE

TOXICOLOGIE

INTRODUCTION

I. — RÈGLES GÉNÉRALES POUR LA RECHERCHE CHIMICO-LÉGALE DES POISONS.

§ 1. **But des recherches chimico-légales.** — Les autorités judiciaires ou médicales provoquent les recherches toxicologiques toutes les fois que la mort est survenue à la suite de symptômes qui légitiment la suspicion d'un empoisonnement criminel, volontaire ou accidentel. Le juge et le médecin ne possédant pas les connaissances nécessaires pour ce genre de recherches s'adressent à un chimiste désigné à l'avance, ou à son défaut à un pharmacien ou à tout autre chimiste compétent. La procédure varie un peu suivant les divers États, mais la remise des substances à examiner se fait d'ordinaire directement des autorités requérantes à l'expert, qui reçoit de celles-ci la mission de rechercher le poison et de faire un rapport sur le résultat de ses recherches.

§ 2. **Objets soumis à l'analyse.** — Les matières que l'on soumet à l'analyse sont souvent de nature très variée; je mentionnerai : les aliments, les boissons, les matières vomies,

les excréments, l'urine, l'estomac et les intestins avec leur contenu, le foie, la rate, les reins, le sang, le cœur, les poumons. Souvent, dans des cas spéciaux, il y aura utilité à examiner des restes de médicaments, de préparations chimiques ou de poudres, l'état dans lequel se trouvent des vases culinaires ou autres; quelquefois même il importe d'analyser l'atmosphère dans laquelle a succombé la victime.

§ 3. **Conservation des matières suspectes.** — L'autorité judiciaire et le médecin doivent veiller avec soin que toutes les substances destinées à l'analyse soient bien triées et conservées dans des flacons en verre ou en porcelaine très propres ¹. Les vases seront bien fermés, scellés et paraphés. La remise à l'expert doit se faire dans le plus bref délai; les vases seront conservés jusqu'à ce moment dans un endroit frais. Le médecin doit toujours placer des ligatures sur l'estomac et les intestins, pour que les matières qui y sont contenues ne se mêlent pas ou ne s'écoulent pas au dehors. Souvent, dans le but de retarder ou d'entraver la putréfaction, on conserve ces organes dans l'alcool; je n'approuve pas cette addition qui, d'une part, empêche la recherche de ce corps et, d'autre part, rend plus difficile celle de quelques poisons, notamment du phosphore. Ce n'est que lorsque l'expert, ce qui devrait toujours avoir lieu, assiste à l'autopsie qu'il pourra indiquer les circonstances où l'emploi de cet agent ne sera pas nuisible. L'usage des désinfectants, chlorure de chaux, eau chlorée, sulfate ferreux, acide phénique, etc., devra également être proscrit.

Lorsqu'il s'agit de matières vomies ou d'excréments, le procès-verbal d'envoi doit mentionner la manière dont ils ont été recueillis, afin que si un poison est découvert on puisse décider si réellement il se trouvait primitivement dans ces matières ou s'il ne s'y est pas simplement mélangé plus tard accidentellement.

§ 4. **Experts.** — L'examen est confié à des chimistes dont le nombre varie, suivant les pays, de un à trois. Dans

¹ L'usage des vases en argile doit être très restreint, car ils sont très souvent recouverts d'un enduit plombifère qui pourrait être attaqué. Il faut aussi faire attention à ce que des fragments de cachet ne viennent pas se mélanger avec les matières suspectes.

certaines contrées, le chimiste ne doit opérer que devant témoins, juges ou médecins. La présence de personnes étrangères à la science, loin d'être une garantie, ne cause souvent que des embarras. L'adjonction d'un médecin est plus utile et peut même devenir absolument nécessaire lorsque le chimiste est obligé d'avoir recours à l'expérimentation physiologique.

Les devoirs qui incombent à l'expert pendant toute la durée de l'expérience sont nombreux et minutieux; l'accès de son laboratoire doit être interdit à toute personne étrangère. Les matières suspectes seront toujours renfermées dans un endroit clos, pour qu'en l'absence du chimiste des substances étrangères n'y soient pas mélangées. L'expert ne devra manier pendant tout ce temps aucune substance toxique; ses mains et ses vêtements pourraient, sans cette précaution, être la cause d'une introduction de corps étrangers dans les matières soumises à son analyse.

§ 5. **Procès-verbal et pièces de conviction.** — L'expert doit consigner journallement le détail circonstancié de ses opérations; ce *procès-verbal* servira plus tard de base à la rédaction du *rapport*. Ce dernier doit contenir : la description de l'état dans lequel ont été remises les matières suspectes; la suite des opérations chimiques qui ont été instituées; les conclusions que l'on en peut tirer. Le rapport devra contenir des détails circonstanciés, pour que tout chimiste puisse, à sa simple lecture, adopter les conclusions de l'expert, qu'il puisse, comme ce dernier, affirmer que tel poison a été isolé, que tel autre était absent ou qu'il n'y avait dans les matières suspectes aucune trace de corps toxique.

On doit toujours (cela est même prescrit dans quelques pays) remettre à la justice une certaine quantité du toxique que l'on a isolé; on le présentera, suivant les cas, soit en nature, soit après l'avoir transformé en un corps que tout le monde connaît. Cette substance, jointe au *procès-verbal*, porte le nom de *pièce de conviction*.

§ 6. **Contre-expertise.** — L'expertise doit toujours être contrôlée; le plus souvent, l'autorité médicale supérieure se borne à lire le rapport et à examiner la pièce de conviction; mais, de droit, une nouvelle analyse devrait être entreprise.

Il faut donc, en prévision de ce cas, réserver au moins la moitié des matières suspectes; elles devront être pesées, et le rapport devra indiquer la manière dont s'est fait le partage. Ce dernier ne doit porter que sur les matières réduites en un tout homogène; on divisera finement les organes, puis on les délayera avec les liquides qu'ils renfermaient. Le chimiste qui aura retrouvé des corps sujets à s'altérer aura soin de faire subir, aux matières suspectes qu'il réserve, un traitement qui les mette autant que possible à l'abri de cette altération; il ajoutera de l'alcool pur lorsqu'il s'agit d'alcaloïdes; d'autres fois il les dessèchera; souvent il les soumettra à la distillation (acide cyanhydrique, phosphore, alcool, etc.), et conservera le liquide distillé dans des tubes scellés à la lampe et soumettra le résidu à la dessiccation, etc.

§ 7. **Organes à examiner.** — On recherchera le toxique dans les matières vomies, dans les excréments et dans le cadavre lorsque l'empoisonnement s'est terminé par la mort. On soumettra à l'analyse dans ce dernier cas :

- 1° L'estomac et son contenu;
- 2° Les intestins et leur contenu;
- 3° Le foie et la bile, la rate et le pancréas;
- 4° Le sang et l'urine lorsque la vessie est remplie.

On aura intérêt dans quelques cas particuliers à examiner encore d'autres organes, tels que le cerveau, les poumons, les reins, etc., et souvent aussi les restes d'aliments, les matières vomies, les excréments, etc.

§ 8. **Exhumations.** — La justice fait souvent exhumer un cadavre, un temps plus ou moins long après son inhumation; j'indiquerai à propos de chaque poison quelle est la durée moyenne pendant laquelle on peut espérer le retrouver dans ces cas; je dirai seulement ici, d'une manière générale, que la recherche des poisons minéraux seule aura quelques chances de réussite, lorsque la décomposition cadavérique sera assez avancée pour que les parois intestinales soient ramollies; quelques poisons organiques, peu nombreux du reste, comme la strychnine et la cantharidine, résistent également très bien aux causes de putréfaction.

On devra toujours dans ces cas envoyer à l'expert une certaine quantité de la terre dans laquelle le cadavre était enfoui;

on prendra les échantillons au-dessus, autour et au-dessous du cercueil. Il sera question plus loin des poisons cadavériques qui peuvent compliquer la recherche des alcaloïdes.

§ 9. **Examen spécial de chacune des pièces remises.** — Lorsque plusieurs objets différents (par exemple des aliments, des matières vomies, des organes, des excréments, etc.) sont remis à l'expert, ce dernier doit soumettre chacun d'eux à un examen séparé; c'est une règle presque générale. Il ne s'agit pas en effet de se borner à démontrer qu'un toxique a été introduit dans le tube digestif, il faut encore faire voir que ce toxique a été absorbé. La question de savoir dans quel mélange le poison a été introduit dans le corps a aussi son importance. Dans l'analyse d'excréments, etc., par exemple, on a naturellement à ne s'occuper que des poisons qui sont eux-mêmes, ou leurs produits de décomposition les plus caractéristiques, éliminés du corps avec ces excréments. De même, lors de l'examen des différents organes ou humeurs (estomac, intestins, foie, sang, etc.), on aura à rechercher seulement les substances qui peuvent s'y rencontrer.

Le chimiste ne sera autorisé que dans un seul cas à réunir dans une analyse unique les diverses matières qui lui ont été remises; c'est lorsque le toxique existe en quantité assez minime pour qu'il ne soit pas possible de le déceler dans chaque analyse partielle. Il pourra même, dans ce cas, opérer sur toute la matière ou n'en réserver qu'une quantité plus faible pour la contre-expertise; il devra indiquer dans son rapport les motifs qui légitiment cette manière d'agir, ou s'assurer préalablement du consentement des autorités compétentes.

§ 10. **Communication des actes de la procédure.** — Je regarde comme une mesure très utile la coutume qu'a l'autorité judiciaire, dans certains pays, de communiquer à l'expert toutes les pièces de la procédure qui peuvent l'intéresser. Très souvent les effets d'un poison sont si caractéristiques que l'on peut d'après les symptômes observés se prononcer avec quelque certitude sur la nature du toxique employé. Lorsqu'une analyse chimique est ordonnée à la suite d'un bruit ou de dépositions de témoins à charge, il arrive fréquemment que le poison à l'aide duquel le meurtre a été tenté ou effectué est en même temps indiqué.

Mais il ne faut pas oublier que les bruits, les témoignages de personnes ignorantes peuvent souvent donner sur le poison des indications erronées, que le médecin peut se tromper, qu'il est nuisible au résultat de l'analyse chimique de préjuger l'opinion de l'expert. Toutefois le véritable expert s'apercevra toujours de l'inexactitude de ces indications. Enfin, il est nécessaire que l'expert soit renseigné sur les médicaments qui ont pu être administrés comme contre-poison.

§ 11. **Questions posées à l'expert.** — La justice ne doit jamais poser à l'expert que des questions bien nettes, et dont la solution soit possible dans l'état actuel de nos connaissances chimiques.

Nos moyens d'investigation sont assez avancés pour que nous puissions espérer retrouver des quantités très minimes de certains poisons dans les mélanges les plus compliqués. L'expert ne pourra répondre d'une manière bien affirmative que, dans ces cas, *un résultat positif est inattaquable*; mais un résultat négatif n'exclut pas la possibilité de la présence de traces du poison supposé, car la sensibilité de nos procédés n'est pas absolue. En outre, comme pour un grand nombre de toxiques, nous ne connaissons pas encore de méthodes d'investigation, il en est même quelques-uns dont les caractères chimiques n'ont pu être déterminés, et, comme dans la putréfaction des matières animales des poisons peuvent prendre naissance, il est évident que l'expert ne devra jamais tirer d'un résultat négatif la conclusion suivante : *Les objets soumis à l'analyse ne renferment ni poison ni substance nuisible*; il devra se borner à dire, ou que *tel poison a été retrouvé*, ou qu'il n'a pas réussi à isoler un corps toxique connu.

La détermination quantitative du toxique peut se faire dans certains cas; elle est quelquefois assez importante, puisqu'elle facilite la solution de la question suivante : le toxique a-t-il été administré à dose assez forte pour amener la mort? Le rôle du chimiste dans cette question doit se borner à fournir au médecin les chiffres qu'il a déterminés.

La constatation du poison dans le contenu du tube digestif ne prouve pas que le toxique ait déterminé la mort; il faut démontrer que le poison a été absorbé, ce qui exige que

le sang, le foie, les excréments, etc., le renferment également. Le médecin tirera profit de ces données pour décider si le toxique a pu déterminer la mort et fournir des indications sur le temps qu'il a séjourné dans l'économie. L'expert pourra quelquefois, en se basant sur les résultats de l'examen chimique des divers organes, assurer que le toxique n'a pas été administré par la bouche, mais par l'anus ou en injections dans le système veineux ou sous-cutané.

La justice adresse parfois encore la question suivante : le toxique retrouvé dans les matières suspectes n'y a-t-il été introduit qu'après la mort, dans une intention nuisible, ou a-t-il pu s'y mélanger accidentellement (cadavres exhumés, etc.). Ce n'est que lorsque l'addition s'est faite d'une manière trop évidente, que le chimiste pourra répondre à la première partie de la question.

§ 12. **Indications fournies à la justice par l'analyse toxicologique.** — C'est en parlant de chaque poison en particulier que j'indiquerai la valeur des données fournies par l'analyse. Je me contenterai pour le moment de présenter quelques considérations générales.

1° Une recherche toxicologique doit être instituée chaque fois que la mort est survenue sans motifs appréciables, à la suite de symptômes suspects, que l'on ne peut expliquer par les résultats de l'autopsie. Elle doit être entreprise encore lorsque les symptômes que l'on a observés ou la mort du patient ne sont pas légitimés par la maladie qu'avait la victime.

2° L'analyse toxicologique doit être réclamée non seulement quand des accidents graves permettent d'admettre l'ingestion d'un ou de plusieurs poisons, mais même alors que les accidents sont moins graves, et si d'autres circonstances accessoires font naître l'idée d'une intoxication. Les cas, en effet, où nous pouvons reconnaître un empoisonnement rien que par les symptômes qu'il produit sont des plus rares; l'autopsie même n'est pas plus probante, et nous pouvons affirmer qu'il n'y a pas une seule forme d'intoxication où l'analyse chimique ne soit pas impérieusement réclamée pour entraîner la certitude.

3° Le résultat négatif d'une analyse ne suffit pas à dissiper tous les doutes que l'on a pu avoir sur l'existence d'un

empoisonnement. Nous avons déjà vu que nos moyens d'investigation sont très bornés en ce qui concerne un certain nombre de composés toxiques; il en est d'autres qui sont décomposés ou éliminés avec une telle rapidité qu'on ne réussit plus à les retrouver au bout d'un temps très court ¹.

4° Le résultat négatif n'a de valeur absolue que dans certains cas particuliers, lorsqu'il s'agit, par exemple, d'un corps comme la strychnine. Ce poison, en effet, tue si rapidement que l'économie n'a pas le temps de s'en débarrasser; il diffuse, de plus, facilement dans tout le corps, se reconnaît à des réactions très caractéristiques et très sensibles, et résiste longtemps à la putréfaction.

5° L'analyse toxicologique devra fournir des *résultats quantitatifs* toutes les fois que le toxique (ou ses produits de décomposition) existe dans l'économie à l'état normal, ou qu'il peut y avoir été introduit comme médicament ou accidentellement pendant la vie ou après la mort ². Les chiffres fournis par l'expert ne sont évidemment qu'approximatifs, car il est impossible d'isoler toute la quantité de toxique contenue dans les organes, et nous ignorons de plus celle qui peut s'y trouver à l'état normal ou pathologique, bien que dans ces derniers temps de nombreux travaux aient été effectués dans cette direction. Disons cependant que presque toujours la dose du poison est tellement exagérée que tout doute disparaît.

6° Lorsqu'on peut découvrir dans des restes d'aliments laissés par la personne tombée malade un poison dont le mode d'action connu ne peut pas expliquer les symptômes observés, l'empoisonnement, si la mort n'a pas lieu, ne peut être démontré que si le toxique ou les produits de décomposition qui le caractérisent peuvent être découverts dans le sang ou dans les excréments, surtout dans l'urine. Il en est

¹ Buchner (*N. Rep. f. Pharm.*, t. XVII, p. 272) rapporte un cas d'empoisonnement par le sublimé corrosif où il n'a pu retrouver le toxique dans l'intestin.

² Fresenius avait retrouvé des traces très faibles d'arsenic dans le cadavre exhumé d'un enfant; il constata que ce toxique avait été introduit par la peinture du cercueil (oxyde de fer arsenical), dont une partie vermoulue s'était mélangée aux restes de l'enfant (*Zts. f. anal. Chem.*, t. VI, p. 195).

de même si, dans l'analyse des matières vomies ¹, un pareil poison a été retrouvé. Lorsqu'on rencontre dans le contenu de l'intestin un toxique de ce genre, on ne peut considérer l'empoisonnement comme la cause de la mort que si l'on peut démontrer que le poison a été absorbé.

§ 13. **Des procédés à employer dans les recherches toxicologiques.** — Les substances qui sont l'objet de l'analyse chimico-légale ne sont que rarement à l'état isolé. Dans la plupart des cas, elles doivent être recherchées dans des combinaisons ou des mélanges plus ou moins compliqués, dans lesquels la recherche directe d'un poison déterminé n'est pas praticable, parce que les substances qui l'accompagnent empêchent complètement ses réactions ou les modifient au point qu'il est impossible de les reconnaître et de se prononcer sur la présence ou l'absence du toxique.

Avant de rechercher un poison, il est donc nécessaire de soumettre la substance qui le renferme à une métamorphose plus ou moins profonde; cette métamorphose a pour but de *détruire, d'éliminer complètement les matières autres que le poison, tout en respectant ce dernier, ou bien de les transformer de façon qu'elles n'exercent aucune action nuisible dans les analyses à effectuer ultérieurement.* Dans un grand nombre de cas, nous pouvons aussi nous contenter de *séparer la substance vénéneuse seule, sans altérer beaucoup les autres matières avec lesquelles elle est mélangée* (phosphore, acide prussique).

§ 14. **Choix de la méthode.** — Les considérations suivantes guideront le chimiste dans le *choix de la méthode* qu'il doit suivre pour la séparation des poisons :

A. Lorsque la justice ordonne une recherche chimico-légale, elle se borne rarement à demander si un toxique déterminé existe dans la matière qu'elle remet à l'expert. En pareil

¹ Malheureusement, le vomissement est généralement le premier symptôme qui indique un empoisonnement, et très souvent on ne pense pas qu'il peut être un indice d'une grande importance. Si le vase dans lequel les substances vomies ont été recueillies était malpropre ou si ces matières ont dû être ramassées sur le sol, la découverte d'un poison peut n'avoir aucune valeur; elle pourra cependant en avoir une si l'on a constaté ultérieurement la présence du même poison dans l'organisme, parce qu'on peut admettre comme probable qu'au moment où s'est produit le vomissement le poison était déjà absorbé.

cas, on recherchera naturellement tout d'abord le poison en question et on sera aussi fondé à employer pour l'expérience une grande partie des matières suspectes. Mais le chimiste ne pourra que rarement se contenter de rechercher seulement la substance qui lui est signalée et de donner à la question posée une réponse simplement affirmative ou négative. Son devoir ne consiste pas seulement à rechercher s'il existe un poison, il doit aussi, pour éclairer la justice dans la poursuite d'un crime ou pour expliquer un accident malheureux, constater si, indépendamment du poison signalé, il a découvert d'autres substances dont la présence peut indiquer, par exemple, la provenance du toxique trouvé (matières étrangères se rencontrant ordinairement mélangées avec le poison).

B. Actuellement, nous ne possédons aucune méthode qui nous permette de reconnaître du premier coup la présence d'un poison quelconque. Mais nous verrons qu'il y a certains groupes de poisons pour lesquels nous pouvons, à l'aide de la même opération, déterminer l'existence d'un représentant de ces groupes. Il est évident, d'après cela, *que le procédé de séparation qui conviendra le mieux sera celui qui permettra de faire passer du même coup le plus grand nombre de poisons voisins par leurs propriétés sous une forme telle que leur présence puisse être constatée par les procédés chimiques ordinaires, et que l'on doit toujours rechercher la réaction qui permette de rendre probable la présence ou l'absence d'un nombre de substances nuisibles différentes aussi grand que possible.* Si, par exemple, nous trouvons pour la plupart des poisons métalliques que leur réaction est entravée ou empêchée par des matières organiques, la meilleure méthode de séparation sera celle qui permettra de donner à tous ces mélanges une forme telle que chacun de ces métaux puisse être reconnu par un essai direct. Et si, par exemple, l'hydrogène sulfuré nous permet, par les précipités caractéristiques qu'il donne avec la plupart des poisons métalliques, de démontrer la présence de l'un quelconque d'entre eux, il est évident que nous le préférerons à d'autres réactifs, qui ne peuvent qu'indiquer la présence d'un petit nombre ou d'un seul de ces métaux.

C. Parmi les méthodes de séparation et de recherche, on

choisira de préférence celles qui altèrent le moins les matières. Nous verrons bientôt que les méthodes en usage pour la séparation des poisons métalliques détruisent les matières organiques avec lesquelles ils sont mélangés, et par suite aussi les poisons organiques qui peuvent être présents. La destruction de ces derniers doit être considérée comme un inconvénient de la méthode, que, quant à présent du moins, nous ne pouvons pas éviter, mais qui doit nous pousser à rechercher de nouveaux procédés qui évitent cet inconvénient. Il faudrait donc pour la chimie légale trouver des méthodes *qui nous permettent d'isoler des mélanges de substances différentes, en une seule et même opération, le plus grand nombre de poisons possible sans altérer les autres substances, de façon qu'on puisse y rechercher d'autres toxiques.*

D. Il importe beaucoup au juge de savoir *sous quel état le toxique a été introduit dans l'économie.* Le chimiste a retrouvé du mercure, mais la justice ne peut guère tirer de conclusions de cette donnée sommaire ; ce mercure, en effet, a pu être introduit à l'état de calomel ou de cinabre, corps presque inoffensifs, ou de sublimé corrosif, ou de cyanure de mercure, corps si éminemment toxiques. Les procédés employés d'ordinaire pour la séparation du mercure décomposent le cyanure, par exemple, et font disparaître ses réactions chimiques. Il est donc désirable de trouver une méthode qui nous permette d'isoler le cyanure de mercure en nature. La solution d'un pareil problème est évidemment à peu près impossible, parce que généralement la substance à rechercher se rencontre dans des mélanges avec d'autres corps, qui eux-mêmes ou leurs produits de décomposition modifient plus ou moins profondément, dans beaucoup de cas, l'intégrité de la substance primitivement employée.

E. Ce que nous venons de dire suffit déjà pour montrer qu'il est absolument nécessaire de diviser les matières soumises à l'examen de façon que l'on puisse effectuer des essais sur un nombre de classes de poisons aussi grand que possible. Si l'on n'avait aucun renseignement sur la nature du poison, on pourrait partager les matières de la manière suivante, après avoir mis de côté la quantité nécessaire pour les contre-expertises et l'essai préliminaire :

1^o *Recherche des poisons volatils neutres (alcool, chloroforme, nitrobenzine, huiles essentielles, etc.), de l'iode, du chlore, des combinaisons cyaniques et du phosphore.*

On y consacre :

a. Un cinquième de l'estomac et de son contenu, des matières vomies et des restes d'aliments;

b. Un quart de l'intestin et de son contenu et des fèces;

c. Un cinquième du foie, de la rate, du cerveau, etc.;

d. Un cinquième du sang et de l'urine.

2^o *Recherche des alcaloïdes, de l'ammoniaque et de ses dérivés (aniline, etc.), des glycosides, de la cantharidine, de la picrotoxine.*

On y consacre :

a. Un cinquième de l'estomac et de son contenu, des matières vomies et des restes d'aliments;

b. Un quart de l'intestin et de son contenu et des fèces;

c. Un cinquième du foie, de la rate, du cerveau, etc.;

d. Un cinquième du sang et de l'urine.

3^o *Recherche des poisons métalliques et des alcalis fixes* ¹.

On y consacre :

a. Un cinquième de l'estomac ² et de son contenu, des matières vomies et des restes d'aliments;

b. Un quart de l'intestin et de son contenu et des fèces;

c. Un tiers du foie, de la rate, du pancréas, ainsi que du cerveau, des poumons, des reins, des muscles, etc.;

d. Un tiers du sang et de l'urine.

4^o *Recherche des acides fortement caustiques ou toxiques, lorsque l'essai préliminaire en fait supposer la présence.*

On y consacre :

a. Un cinquième de l'estomac et de son contenu, des matières vomies et des restes d'aliments;

b. Un huitième de l'intestin et de son contenu et des fèces;

c. Un cinquième du foie, de la rate, etc.;

d. Un cinquième du sang et de l'urine.

On peut, dans quelques cas particuliers, lorsque, par

¹ Cette dernière recherche ne se fait que lorsque l'essai préliminaire (voy. plus loin) en fait reconnaître la nécessité.

² On ne devrait *jamais* soumettre à l'analyse le contenu de l'estomac ou de l'intestin sans les parois de ces organes, pas même dans la recherche de l'acide prussique, du phosphore et des alcaloïdes.

exemple, on ne possède aucune indication sur la nature du poison, entreprendre avec la même portion de matière un certain nombre d'essais ; c'est ainsi qu'après avoir recherché l'acide prussique, le phosphore, l'alcool, les huiles essentielles, on pourrait examiner le résidu au point de vue de la présence des alcaloïdes ; rien n'empêcherait même de consacrer le nouveau résidu à l'analyse des poisons métalliques. Je dois dire que cette manière de procéder est des plus longues et ne doit être employée que lorsqu'on y est absolument forcé.

En divisant ainsi les matières, on aura à sa disposition une petite quantité de substance avec laquelle il sera convenable d'effectuer quelques *expériences préliminaires*, qui donneront souvent des indications précieuses sur l'absence ou la présence de toute une classe de poisons.

F. Il existe, dans quelques pays, un règlement que l'expert doit suivre à la lettre. Le juge ne doit pas tenir à cette formalité, car il a le droit de choisir les experts parmi les chimistes qui méritent sa confiance. Il doit par contre leur laisser toute latitude pour tout ce qui concerne l'analyse. Les résultats consignés dans le procès-verbal peuvent toujours être critiqués et contrôlés ; le chimiste en répond sur sa conscience, et rien n'empêcherait l'État de le rendre responsable des fautes lourdes qu'il aurait pu avoir commises.

G. *On doit autant que possible éviter l'emploi d'un réactif appartenant à la catégorie des poisons ; on se met de cette manière à l'abri des erreurs, et l'on peut rechercher dans une même quantité de matière un plus grand nombre de poisons.*

L'expert ne devra jamais employer que des vases en porcelaine ou en verre neufs, exempts de tout corps toxique (plomb, etc.). Cela est indispensable, car le verre et la porcelaine sont souvent recouverts de corps étrangers que les lavages n'enlèvent pas, et la porcelaine principalement se fendille fréquemment et absorbe des corps étrangers que des dissolvants puissants peuvent enlever plus tard.

H. Les *réactifs* employés dans les recherches légales doivent être aussi purs que possible, et ils ne doivent pas surtout contenir des substances étrangères qui sont elles-mêmes des poisons. *Le chimiste expert doit non seulement s'assurer lui-même*

de la pureté de ses réactifs ¹, mais il doit aussi mentionner dans son procès-verbal que cette constatation a été réellement faite.

Le papier à filtrer doit aussi être soumis à un essai, parce que, comme on le sait, on rencontre souvent dans le commerce des papiers qui, tout en offrant un aspect très satisfaisant, peuvent renfermer du plomb, du cuivre, du fer, etc.

II. — ESSAIS PRÉLIMINAIRES.

§ 15. **But de ces essais.** — On se propose, en instituant des essais préliminaires, d'acquérir à l'aide d'une faible quantité de matières un indice sur la présence ou l'absence d'un poison déterminé ou de toute une classe de poisons; on ne doit jamais consacrer à ces recherches plus du vingtième de la matière suspecte. Il y aura toujours avantage à faire précéder cet essai *chimique* préliminaire de quelques essais *physiques*, qui fourniront souvent des points de repère très utiles pour la marche ultérieure de l'opération et la conclusion finale. Je veux, pour éviter les répétitions, ne parler ici de ces procédés que d'une manière superficielle, et je renvoie leur examen détaillé à l'étude spéciale de chaque toxique.

On examine successivement : l'aspect, la couleur, la réaction aux papiers colorés, l'odeur, les produits de la distillation et les résultats fournis par la dialyse.

1° *Aspect des matières à analyser.* — On note si les matières sont homogènes, fluides ou solides, dures ou molles, si l'œil nu ou armé de la loupe ou du microscope permet d'y reconnaître des corps d'une forme spéciale; cet examen doit toujours être fait avec les restes d'aliments, les matières vomies, le contenu du tube digestif et les excréments. On observera tout d'abord quels sont les corps reconnaissables à l'œil nu. Puis, après avoir étendu en couches minces sur une plaque de verre de petits échantillons des matières, on verra si l'on peut reconnaître d'autres corps à l'aide de la loupe et si

¹ Voy. Fresenius, *Traité d'analyse chimique qualitative*, 7^e édit. française, 1885, trad. par L. Gautier, p. 40 et suiv.

l'on doit, dans le même but, employer le microscope. Dans l'examen à l'aide de ce dernier instrument, l'attention devra surtout être attirée sur les objets suivants :

A. Corps cristallisés. Ils proviennent surtout de substances difficilement solubles, comme l'*acide arsénieux*, le *calomel*, l'*oxyde mercurique*; quelquefois on rencontre des parcelles d'un éclat métallique qui font songer à l'*arsenic*, à l'*antimoine*, au *sulfure d'antimoine*, etc.; le *mercure* se reconnaît à ses gouttelettes brillantes.

On essayera dans ces cas d'isoler la plus grande partie de ces corps par des essais de lavage; on se servira de la fiole à jet, et on laissera déposer les matières entraînées. Les eaux de lavage ne devront pas être jetées, on s'en servira ultérieurement. On réussira ainsi souvent dans l'empoisonnement par l'*arsenic métallique*, l'*acide arsénieux* ou d'autres corps denses à isoler une quantité assez grande du toxique pour pouvoir le reconnaître à ses caractères extérieurs.

B. Substances organisées végétales ou animales. Elles ont une double importance surtout dans l'analyse des restes d'aliments, des matières vomies ou des fèces, ainsi que du contenu de l'estomac et des intestins. D'abord, il est utile de savoir en quoi consiste un aliment ou quel aliment a pris en dernier lieu une personne tombée malade ou morte dans des circonstances suspectes; ensuite, il est intéressant de connaître si par hasard il n'y a pas d'éléments figurés qui nous sont connus comme renfermant ou accompagnant un poison quelconque. La présence de fragments à éclat métallique verdâtre ou bleuâtre, mais sans structure cristalline, justifiera le soupçon d'un empoisonnement par les *cantharides*; ces fragments résistent souvent des semaines à la décomposition. Dans un empoisonnement par la *noix vomique*, la présence des poils qui se trouvent à la surface de celle-ci vous mettra immédiatement sur la voie (voy. § 174). Si des feuilles de *sabine*, d'*if* ont été ingérées, on les trouvera inaltérées au bout d'un temps assez long. Les semences de *jusquiame*, de *belladone*, de *datura*, d'*if*, etc., résistent longtemps à la décomposition et se distinguent par des formes caractéristiques (§ 212). Il faut aussi faire attention à la présence de masses celluleuses comme celles dont est formé le tissu des champignons comestibles ou vénéneux.

La forme et la grandeur des grains d'amidon nous renseignent souvent sur la nature de l'aliment; l'aspect des grains de fécule de millet, de blé, de riz ¹, n'est pas le même que celui de l'amidon contenu dans des substances toxiques, et, en outre, les modifications que ces grains ont subies nous indiquent le degré auquel est arrivée la digestion.

Quelquefois on sera frappé de la présence de *corps gras animaux ou végétaux*. Non seulement on acquiert ainsi une nouvelle notion sur la composition des aliments et des médicaments ingérés, mais encore l'attention peut être attirée sur certaines substances vénéneuses, comme, par exemple, les semences de *croton tiglium* (§ 49).

Dans plusieurs cas (matières vomies, urine), la recherche des *globules sanguins*, des *globules de pus*, des *champignons microscopiques*, des *infusoires*, etc., peut aussi être utile. Il faut également ne pas négliger les *bactéries*, dont la présence en très grande quantité de même que l'absence peuvent offrir de l'importance, parce que, dans ce dernier cas, l'attention peut être attirée sur des poisons à action fortement antiseptique, et que, dans le premier, on pourrait peut-être reconnaître un empoisonnement par les *poisons vénéneux*.

Tous les faits observés dans ces recherches doivent être exactement mentionnés dans le procès-verbal.

2^o *Couleur*. — La couleur des matières met quelquefois sur la trace du toxique. Des matières vomies fortement colorées en rouge, bleu ou violet, font immédiatement supposer un empoisonnement par les *corps toxiques contenus dans les couleurs d'aniline*. Une couleur bleue ferait songer à l'empoisonnement par le *sulfate d'indigo* (employé parfois dans une intention criminelle à la place de l'acide sulfurique); cette couleur pourrait également être attribuée au *bleu de Prusse*. Les fruits de *belladone* donnent une teinte violette. Des corps inoffensifs (myrtilles, etc.) peuvent cependant produire la même teinte et induire en erreur. L'*acide picrique* colore en jaune les parois du tube digestif et les muscles; l'*orpiment*, les *chromates*, donnent de même une coloration jaune, mélan-

¹ Voy. Bolley et Kopp, *Manuel d'essais et de recherches chimiques*. 2^e édit. française, trad. par L. Gautier.

gée de vert pour les chromates, car ces derniers se réduisent facilement. Le *vert de Scheele* se reconnaît à sa couleur verte; le *réalgar*, le *cinabre*, l'*iodure mercurique*, le *minium*, à leur couleur rouge; l'*oxyde de cuivre*, l'*oxyde mercurieux* et l'*encre*, à leur coloration noire, etc.

3° *Réaction aux papiers colorés de tournesol ou de curcuma.* — Une acidité exagérée pourrait faire naître l'idée d'un empoisonnement par les *acides*, par le *chlore*, le *brome*, les *chlorures de zinc* ou d'*antimoine*. L'alcalinité, au contraire, ferait diriger nos recherches du côté des bases caustiques, comme la *potasse*, la *soude*, la *baryte* et la *chaux*. Cet essai est toujours nécessaire, puisqu'il donne en outre au chimiste une indication relative au degré de conservation ou de putridité des matières soumises à son examen.

4° *Odeur.* — Ce caractère suffit souvent à déceler la présence du *phosphore*, de l'*acide prussique* (voy. § 70), de l'*alcool*, de l'*éther*, du *chloroforme*, de l'*iodoforme*, des *huiles essentielles*, du *camphre*, de l'*ammoniaque*, des *alcaloïdes volatils*, de l'*aniline*, de la *nitrobenzine*, de l'*acide phénique*, de la *créosote*, de l'*acide acétique* et d'autres *acides volatils*, du *chlore*, du *brome*, de l'*iode*, des *chlorures volatils*, de l'*hydrogène sulfuré* (provenant de la décomposition des sulfures), de l'*opium*, etc.

5° *Action de la chaleur.* — On peut chauffer une petite quantité de matière, soit avec de l'eau, soit avec un acide ou une base; l'odeur devient ainsi plus flagrante.

La distillation des liqueurs *acides* permet de reconnaître les corps suivants :

A. *Le phosphore.* En sus de l'odeur, on voit encore dans l'obscurité les vapeurs phosphorescentes; ces vapeurs, formées de phosphore ou d'acide phosphoreux produit aux dépens de ce dernier, noircissent, même si elles ne sont qu'en quantité extrêmement faible, un papier trempé dans une solution de sulfate d'argent. (Pour la distinction de cette réaction d'avec celle de l'hydrogène sulfuré et d'autres corps volatils, voy. § 143.)

B. *L'iode et le brome.* Ces deux corps se volatilisent avec leur couleur et leur odeur caractéristiques.

C. *Les acides volatils odorants comme l'acide cyanhydrique et acétique* (voy. § 71 et 72).

La distillation des liqueurs rendues *alcalines* par la potasse permet de reconnaître les *alcaloïdes volatils* (conicine, nicotine, aniline), l'*ammoniaque*, etc. Le liquide qui a servi à la distillation acide peut resservir, après neutralisation, à cette seconde opération.

6° *Dialyse*. — Il sera souvent utile de soumettre à la *dialyse* un petit échantillon de la substance à analyser, et on se servira pour cela, après l'avoir franchement acidulé, du liquide employé dans les expériences précédemment décrites. L'opération dialytique se fait de la manière suivante :

Une portion des matières suspectes, divisée au préalable, est transformée par addition d'eau distillée en une bouillie homogène qu'on acidule fortement avec de l'acide azotique; on laisse macérer pendant douze heures à la température de 35 à 45°, et l'on rétablit le volume primitif avec de l'eau distillée, si le liquide s'est concentré. On verse la masse dans un dialyseur, en s'arrangeant de manière qu'elle n'occupe qu'une hauteur de 1 à 2 centimètres. Le dialyseur s'obtient en faisant sauter le fond d'un vase à précipité un peu large ou d'un pot à confiture, et en le recouvrant d'une feuille de papier parchemin; on appuie le vase sur cette partie et on le recouvre avec une lame de verre. On peut aussi se servir d'un flacon de verre dont on a fait sauter le fond pour le remplacer par une feuille de papier parchemin¹. L'intégrité du parchemin doit être vérifiée avant que l'on y verse les matières délayées; on remplit l'appareil d'eau distillée et l'on marque toutes les parties

¹ Comme dans les recherches légales toutes les manipulations doivent autant que possible être effectuées dans des vases en verre ou en porcelaine, je n'emploie pas le dialyseur en gutta-percha de Graham. Mais on peut se servir, à la place d'un dialyseur, du filtre en papier parchemin décrit par Mohr (*Zeitsch. f. anal. Chem.*, t. V, p. 301, 1866). — Il faut éviter les mauvaises sortes de papier parchemin, qui souvent renferment des combinaisons d'aluminium, ainsi que celles dans lesquelles la masse du papier n'a pas été complètement transformée en parchemin.

qui sont devenues humides extérieurement au bout de quelques minutes; ces endroits sont le siège d'une petite solution de continuité que l'on obture en y appliquant un peu d'albumine et desséchant à une température de 100°. On suspend le dialyseur vérifié et rempli de la matière acidulée dans un vase cylindrique qui renferme un volume d'eau distillée égal au quadruple de celui du liquide à dialyser; le niveau des deux liquides doit être le même (fig. 1).

L'opération peut être regardée comme terminée après vingt-quatre heures; on évapore, si c'est nécessaire, une partie du liquide extérieur au 1/3 ou au 1/4 et l'on y recherche les métaux vénéneux à l'aide de l'hydrogène sulfuré (§ 340 et suiv.); les acides oxalique (§ 590) et méconique (§ 595) peuvent être recherchés dans une seconde partie du liquide; la troisième est consacrée à la recherche des alcaloïdes (§ 201).

On a soutenu que les combinaisons des matières albuminoïdes avec les sels d'argent ou de mercure n'étaient pas assez décomposées par l'acide azotique affaibli pour que le liquide pût être soumis à la dialyse; il suffit, pour éviter cette difficulté, d'opérer la digestion avec de l'acide fort et de ne diluer le liquide qu'après coup; il y aura ainsi, dans tous les cas, dans le liquide dialysé une quantité suffisante de métal pour que l'on puisse effectuer quelques réactions. Ce procédé peut avoir l'inconvénient d'altérer les matières organiques; il ne reste plus alors qu'à faire deux essais, l'un avec de l'acide azotique concentré, l'autre avec de l'acide étendu. On peut aussi, pour ne pas employer trop de matière, faire un premier essai de dialyse avec de l'acide étendu, puis un second en reprenant par de l'acide fort la

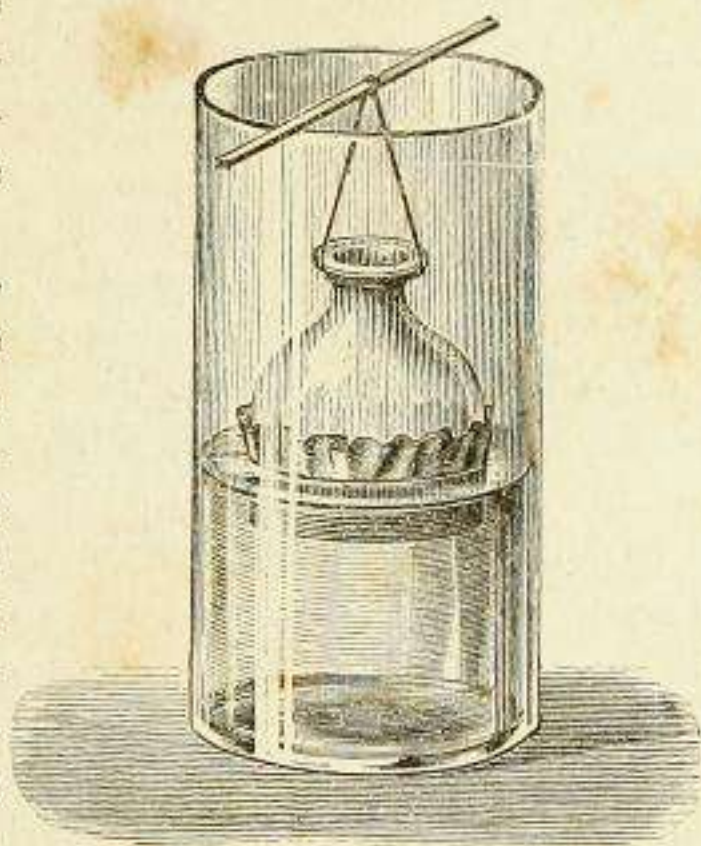


Fig. 1. — Dialyseur.

matière qui n'a pas dialysé. Je me suis assuré qu'on décomposait de cette manière les combinaisons albuminoïdes d'argent, de calomel, de précipité blanc des Allemands, de sous-nitrate de bismuth, de chlorure de plomb et d'autres sels peu solubles; il en est de même de celle d'oxyde mercurique et d'urée. Quelques-unes de ces solutions ne peuvent pas être suffisamment diluées pour que la dialyse puisse se faire à l'aide d'une feuille de parchemin végétal; on pourrait employer, dans ce cas, comme dialyseur un cylindre d'argile.

Si l'on avait à rechercher la *cantharidine*, il faudrait soumettre à la dialyse les matières *fortement alcalinisées*; on acidulera le liquide dialysé après vingt-quatre heures par de l'acide sulfurique; on l'agitera avec de l'éther qui enlèvera la cantharidine; le résidu éthéré, appliqué sur la peau, doit produire un effet vésicant.

Il peut être utile de soumettre directement (sans addition d'acide ou d'alcali) une partie des matières suspectes à la dialyse; le toxique ne passera dans le liquide dialysé que lorsqu'il s'y trouvera à l'état de *solution*; c'est ainsi que *Fresenius* n'a rien obtenu à la dialyse dans l'examen du cadavre de l'enfant dont j'ai parlé (p. 8, note 2), tandis qu'il a isolé par ce procédé de l'acide arsénieux du cadavre d'un individu empoisonné, exhumé au bout d'un temps très long; dans le premier cas, l'arsenic se trouvait sous forme insoluble et ne pouvait par suite traverser le papier parchemin du dialyseur. Lorsque dans un essai par distillation on découvre de l'acide prussique, il est très important de rechercher le prussiate de potasse dans le liquide dialysé (§ 71).

7° On peut, en outre, en vue de la recherche des métaux, soumettre une partie de l'objet, après digestion avec un acide étendu, à des expériences électrolytiques, comme celles que je décrirai, d'après les indications de *Mayençon* et *Bergeret*, dans les §§ 387 (note), 395, 3, 408, 3, 421, 435 et 476, 10, ou bien :

8° Rechercher les métaux dans un échantillon d'après la méthode de *Verrykens* (§ 339, XII).

On a aussi proposé d'effectuer des expériences *toxicologiques*

avec une partie de l'objet. Suivant mon opinion, de pareilles expériences n'ont eu de l'importance que tant que la chimie légale n'existait pas ou était encore à ses débuts. En présence de ce qu'elles peuvent donner pour le moment, je considère comme peu convenable et nuisible d'employer une matière précieuse pour ces expériences, dont le résultat positif n'exclut jamais absolument le doute et, relativement aux poisons qui se produisent pendant la putréfaction, ne rend jamais inutile la constatation chimique, dont le résultat négatif n'offre également aucune preuve absolue au point de vue de l'immunité des animaux pour les différents poisons.

§ 16. **Indications fournies par les essais préliminaires.**

— Lorsque la justice ne demande pas que la recherche porte sur un poison déterminé, le chimiste devra toujours rechercher en premier lieu le toxique dont les essais préliminaires font supposer l'existence. Lorsque l'analyse définitive a donné un résultat positif, on n'a pas besoin de pousser plus loin l'expertise, c'est-à-dire de rechercher les poisons dont l'absence est probable d'après le résultat de l'essai préliminaire. Il reste alors une certaine quantité de matière, que l'on peut employer, si c'est nécessaire, pour le dosage du poison trouvé, ou pour la préparation d'une plus grande quantité de pièces de conviction, ou enfin pour la répétition de certaines réactions restées douteuses.

§ 17. **Substances reconnues immédiatement par les essais préliminaires.** — Si les essais préliminaires n'ont fourni aucun indice de la présence de l'ammoniaque et de ses dérivés, des alcaloïdes volatils, du phosphore, des sulfures métalliques, du chlore, du brome, de l'iode, du cyanogène, des acides caustiques et volatils, de l'alcool, de l'éther, du chloroforme, des huiles essentielles, du camphre, de la nitrobenzine, des couleurs d'aniline, de l'acide picrique, des métaux, et si l'on n'a pas de raison pour soupçonner l'existence de ces substances, il est inutile de pousser plus loin l'analyse.

RECHERCHE

DE CHAQUE POISON EN PARTICULIER

REMARQUES PRÉLIMINAIRES.

§ 18. **Marche à suivre.** — J'ai déjà indiqué dans le § 14 comment, lorsqu'il faut utiliser le mieux possible la matière dont on dispose, on peut, dans une seule et même portion de celle-ci, rechercher les nombreux poisons dont l'existence peut être soupçonnée. Afin de traiter mon sujet aussi systématiquement que possible et d'éviter les répétitions, j'ai l'intention de suivre cette règle dans l'étude que je vais faire des différents poisons, de façon à faire de cet ouvrage un véritable guide pour la marche systématique de l'analyse, qui nous permet de reconnaître au moins les poisons les plus importants.

Nous devons, par conséquent, diviser notre matière en quatre grands groupes, classés de telle sorte que les recherches par lesquelles l'objet est le plus profondément altéré se trouvent dans le troisième groupe et celles qu'on ne fait qu'exceptionnellement dans le quatrième.

Au commencement de chaque chapitre, je donnerai des indications générales sur les poisons qui doivent y être traités, sur leur mode d'action et leur séparation, etc. Je parlerai ensuite de la distinction des termes les plus importants du groupe, et enfin j'entrerai dans la description détaillée de chacun d'eux.

Je donnerai à la place convenable des méthodes spéciales pour la solution de questions formulées d'une manière particulière.

Dans tous les cas, c'est à l'expert de décider s'il doit effectuer toute la série des essais avec une portion de la matière dont il dispose, ou bien partager celle-ci comme il est dit dans le § 14 et pratiquer la recherche simultanément sur les quatre groupes principaux. Dans ce dernier cas, dans chacun des quatre chapitres du livre l'objet qui y est traité est aussi délimité que cela est nécessaire. Suivant le résultat des expériences préliminaires, on pourra abrégé l'analyse tout entière ou certaines de ses parties.

CHAPITRE PREMIER

POISONS QUI PEUVENT ÊTRE SÉPARÉS PAR DISTILLATION
DE L'OBJET SOUMIS A L'ESSAI

GÉNÉRALITÉS.

§ 19. **Poisons appartenant à ce groupe.** — Dans ce chapitre doivent être rangées les substances suivantes :

Ammoniaque et ses *dérivés organiques volatils, anesthésiques* (chloroforme, chloral, etc.), *alcool éthylique* et ses *homologues* (alcools amylique, propylique, butylique, etc.), *éther, éther acétique, sulfure de carbone, benzine, huiles essentielles, nitrobenzine, acides volatils, acide phénique* et *créosote, chlore, brome, iode, phosphore.*

Ces corps ne sont réunis ici que parce qu'ils peuvent être séparés du mélange soumis à l'examen par des opérations analytiques analogues. Les grandes différences qu'ils présentent entre eux expliquent pourquoi, abstraction faite de ce qui est relatif à leur séparation, il n'est guère possible de donner à leur sujet quelques indications générales, à moins qu'on ne dise que c'est pour ces corps que les expériences préliminaires fournissent les indices les plus importants. Pour

un grand nombre d'entre eux, une recherche ultérieure est inutile, si l'essai préliminaire est resté sans résultat positif.

Indépendamment des poisons et des médicaments indiqués plus haut, il y en a encore un certain nombre qui distillent, mais seulement en petite quantité, avec les vapeurs aqueuses et que, pour cette raison, on isole plus facilement par agitation ou par d'autres méthodes; tels sont la cantharidine, la pyrocatechine, la résorcine, l'hydroquinone, l'acide salicylique, l'acide benzoïque, etc.

§ 20. **Subdivision.** — Ce chapitre peut être partagé en deux subdivisions; la première comprendra l'*ammoniaque* et les *amides volatiles*, qui ne peuvent être isolées par distillation que de mélanges à réaction alcaline. Dans la seconde subdivision, la plus importante, nous placerons les autres termes du groupe, qui à la vérité peuvent être en partie séparés de mélangés neutres ou même alcalins, mais pour lesquels il est convenable d'ajouter avant la distillation une petite quantité d'acide sulfurique étendu, mais pas plus qu'il n'en faut pour obtenir une réaction nettement acide. Si nous plaçons le chloral dans la seconde subdivision, c'est parce qu'il doit être traité en même temps que le chloroforme.

A. — CORPS QUI DOIVENT ÊTRE DISTILLÉS D'UN LIQUIDE ALCALIN (AMMONIAQUE ET AMINES).

AMMONIAQUE

§ 21. **Généralités.** — *Orfila* rapporte un certain nombre d'empoisonnements dus à l'ingestion d'une solution d'*ammoniaque caustique*¹. Ce corps en solution aqueuse, quelquefois alcoolique, est fréquemment employé en médecine et

¹ Quelques cas récents ont été publiés par Thomas, in *Journ. de Ch. méd.*, 1869, p. 208; par Stern, in *Med. Correspond. Blatt f. Württemberg*, 1868, n° 37; voy. aussi *Archiv. f. Klin. Med.*, t. 45 (1869), par Stevenson, in *Guy's Hosp. Rep.*, t. XVII, p. 223. — Falk (*Lehrbuch der pract. Toxicologie*, 1880) donne la relation de 30 cas, dont 2 empoisonnements criminels, 8 suicides et 20 accidents. — Empoisonnement par l'eau sédative de Raspail, in Tardieu et Roussin, *Etude médico-légale sur l'empoisonnement*.

dans les arts. L'inhalation du gaz lui-même peut amener la mort; dans ce cas, on a toujours signalé une irritation très vive des muqueuses de l'appareil respiratoire. Je ne sais si le *carbonate d'ammonium*, dont les propriétés sont si voisines de celles de l'ammoniaque, a déterminé des accidents mortels chez l'homme; je n'ai pas plus de données sur l'action des autres composés ammoniacaux employés en médecine ou dans l'industrie (chlorure, sulfate, succinate et acétate, liniment ammoniacal, etc.). L'action de l'ammoniaque caustique¹ (et de son carbonate) ressemble beaucoup à celle des alcalis (§ 529); on trouve de même une réaction alcaline très prononcée, une inflammation des muqueuses qui peut aller jusqu'à la perforation. Les altérations que l'ammoniaque fait subir à la matière colorante du sang ressemblent, d'après *Bogomoloff* et *Koschlakoff*, à ceux que produit l'hydrogène phosphoré (§ 149). L'oxyhémoglobine devient d'abord jaunâtre, puis brun jaune, et enfin vert brun; les raies d'absorption disparaissent peu à peu², le sang devient plus clair et plus fluide. Cependant, d'après les recherches qui ont été effectuées par *Hirt* et dont l'exactitude a été confirmée dans mon laboratoire, on constate, chez les animaux qui ont respiré une grande quantité de vapeurs ammoniacales ou qui ont été tués par ces vapeurs, que le sang offre une coloration plus foncée, mais qu'il peut au contact de l'air redevenir rapidement rouge clair et donner le spectre normal. Des globules rouges de ce sang se montraient aussi inaltérés. Je doute qu'actuellement on puisse établir un diagnostic certain d'après l'examen spectroscopique ou microscopique du sang de personnes mortes à la suite de l'inhalation de vapeurs ammoniacales. La volatilité de l'ammoniaque la distingue de la plupart des poisons. Mais, si elle atténue l'action locale de cette substance, elle rend aussi possible la recherche chimique, lorsqu'il y a des restes d'aliments, ou lorsque le vomissement a eu lieu peu après l'empoisonnement et que les matières vomies ont pu être recueillies.

¹ Voy. Boehm et Lange, in *Archiv. f. exper. Pathol. et Pharmakol.*, t. III, 304, et Funke, in *Archiv. f. Phys.*, 1874.

² *Centrbl. de med. Wissensch.*, 1868, nos 39 et 40.

L'odeur si vive de l'ammoniaque (ou celle du carbonate) sera toujours perçue très facilement ; on distillera les liquides suspects après les avoir délayés avec de l'eau, mieux encore avec de l'alcool ; le liquide distillé sera alcalin, on le neutralise avec précaution avec de l'acide sulfurique dilué et on l'évapore à siccité, au bain-marie ; le résidu salin doit être insoluble dans l'alcool. On peut combiner la recherche de l'ammoniaque avec celle des hydrates alcalins libres, de l'hydrate de baryte, etc., en effectuant la distillation dans une cornue avec de l'alcool et en refroidissant avec précaution les vapeurs qui se dégagent. Si l'on a chauffé pendant un temps suffisant, le distillatum devra contenir l'ammoniaque, et le résidu les hydrates.

Le résultat obtenu n'acquiert de l'importance que lorsque l'essai est pratiqué assez promptement pour que les matières suspectes n'aient pas eu le temps de subir un commencement de putréfaction ou de fermentation ammoniacale, et que l'on est sûr que l'ammoniaque qui s'est dégagée n'est pas due à la réaction sur les matières albuminoïdes d'un alcali fixe, qui aurait pu déterminer l'empoisonnement. L'analyse ne fournira aucune donnée si la mort n'est pas survenue rapidement ; si elle a tardé quelques heures ou même quelques jours, l'économie ne contiendra plus que des traces insignifiantes d'ammoniaque. On sera de plus toujours embarrassé dans ces cas pour décider si l'ammoniaque que l'on a isolée ne provient pas de causes accidentelles ; on a vu des cadavres commencer à se putréfier dans les premières vingt-quatre heures, qu'en général on laisse écouler entre la mort et l'autopsie, et dégager de notables quantités d'ammoniaque. De l'ammoniaque et des sels ammoniacaux peuvent aussi se rencontrer dans l'urine, mais cette circonstance ne peut ici être d'aucune utilité, parce souvent l'urine subit très promptement la fermentation alcaline, dans laquelle se forme aux dépens de l'urée du carbonate d'ammonium. En outre, certaines maladies peuvent augmenter la séparation de l'ammoniaque, et d'un autre côté, lorsque l'ammoniaque et ses sels sont introduits dans le corps, il arrive souvent qu'on ne les retrouve pas dans l'urine, parce qu'ils sont transformés par synthèse en urée, etc.

§ 22. **Recherche de l'ammoniaque libre.** — Si l'on a des

raisons pour croire que l'on est en présence d'un empoisonnement par l'ammoniaque, et si, en procédant comme on l'a dit précédemment, on a obtenu avec les matières suspectes (organes, restes d'aliments, matières vomies) un distillatum contenant le poison à l'état libre, on peut effectuer avec ce liquide les expériences suivantes.

La masse saline, qui reste après l'évaporation du liquide neutralisé par l'acide sulfurique, donne, après dissolution dans un peu d'eau et chauffage avec de l'hydrate de soude, l'odeur parfaitement reconnaissable de l'ammoniaque libre. Un morceau de papier suédois, qui a été plongé dans une solution aqueuse d'hématoxyline récemment préparée (1 : 100), prend une coloration violet bleu magnifique ¹, si on l'expose immédiatement à l'action des vapeurs qui se dégagent. Du papier suédois, humecté avec une solution alcoolique d'acide rosolique, est coloré en rouge pourpre par les vapeurs, qui produisent, avec le papier de phénolphthaléine une belle coloration rouge, avec le papier à l'azotate de protoxyde de mercure une coloration noire, avec le papier imprégné de réactif de *Nessler* ² une coloration brunâtre, tandis que le papier de curcuma humide est bruni et le papier de tournesol rouge bleui. Si l'on conduit les vapeurs ammoniacales dans de l'acide chlorhydrique étendu, ou si l'on emploie de l'acide chlorhydrique pour la saturation du premier distillatum, la solution abandonne par l'évaporation un sel blanc, qui ne se dissout que très difficilement dans l'*alcool absolu*. La solution concentrée de ce sel précipite par le bichlorure de platine; en évaporant à siccité, on obtient un résidu de chlorure double de platine et d'ammonium, qui est peu soluble dans le mélange d'alcool et d'éther et qui se prête au *dosage*.

¹ Il ne faut pas chauffer le liquide assez fortement pour qu'il entre en ébullition, parce que la solution de soude, qui agit sur l'hématoxyline de la même manière que l'ammoniaque, pourrait être projetée. Si le liquide venait à bouillir, il faudrait l'éloigner du feu, fermer le vase avec le doigt et n'y introduire le papier d'hématoxyline, *sans toucher les parois du vase avec ce dernier*, que lorsque le liquide est un peu refroidi.

² Ce réactif s'obtient en mélangeant 1 partie d'une solution aqueuse de chlorure mercurique avec 2 1/2 parties d'iodure de potassium dissous dans 6 parties d'eau, et 6 parties d'hydrate potassique dissous de même dans 6 parties d'eau et étendant à 36 parties.

100 de précipité renferment 7,61 d'ammoniaque. On doit, pour éviter toute confusion avec les sels potassiques, ne se servir que de soude, surtout lorsqu'on veut remettre l'ammoniaque en liberté après l'avoir saturée par un acide; si même des traces de soude venaient à tomber dans le distillatum par suite de projection, etc., on sera à l'abri de toute erreur, si l'on a eu seulement la précaution d'ajouter assez de chlorure de platine pour que ce dernier puisse transformer toute la soude en chlorure de platine et de sodium (soluble dans l'éther alcoolisé). Afin d'avoir la certitude que toute l'ammoniaque de l'objet soumis à l'essai est passée dans le distillatum, il est indispensable de continuer la distillation pendant un temps assez long. On s'assure de la marche de l'opération en exposant de temps en temps du papier d'hématoxyline aux vapeurs qui se dégagent, et on ne s'arrête que lorsque le papier n'est plus modifié par les vapeurs. L'addition d'alcool au mélange facilite beaucoup la distillation de l'ammoniaque. Le liquide distillé doit précipiter en blanc par l'addition de sublimé corrosif (§ 15, 1 c).

§ 23. **Recherche de l'ammoniaque combinée.** — Comme l'ammoniaque peut se trouver dans les matières à analyser en partie combinée à des acides, il peut être nécessaire d'isoler aussi cette ammoniaque combinée. La distillation avec de l'hydrate de soude est également applicable à ce cas. L'emploi de la soude présente cependant un inconvénient assez grave, car cette base peut, surtout à chaud, décomposer les matières albuminoïdes et les substances analogues en en dégageant de l'ammoniaque ou d'autres corps ayant comme celle-ci une réaction alcaline. On obvie à ces inconvénients en n'opérant que sur des liquides peu concentrés après leur avoir ajouté de l'alcool, qui hâte d'une part le dégagement de l'ammoniaque et communique d'autre part aux matières albuminoïdes une plus grande résistance à la décomposition. A une partie de masse fluidifiée soumise à la distillation on ajoute son volume d'alcool marquant 90° et le quart de ce volume d'une solution de soude (1 d'hydrate pour 4 d'eau). Le mélange est abandonné à lui-même pendant quelques heures, puis on en retire par la distillation un volume de liquide égal à celui de l'alcool que l'on a ajouté; on pourrait, si l'extraction n'était pas complète, recommencer la distilla-

tion, après avoir ajouté une nouvelle quantité d'alcool. Le dosage se fait en neutralisant le liquide distillé par de l'acide chlorhydrique et en précipitant la solution par le chlorure de platine; on évapore et on procède avec le résidu comme précédemment.

On peut encore mélanger un volume déterminé (10 à 20 c. c.) des matières suspectes avec le double de leur volume de lait de chaux et abandonner le tout sous une cloche contenant une quantité exactement mesurée (20 à 50 c. c.) d'acide sulfurique titré (renfermant 4,9 gr. ou 1/10 d'équivalent d'acide sulfurique par litre); cette cloche est rodée et placée hermétiquement sur une plaque en verre. Après deux ou trois jours, on neutralise le liquide acide avec une solution titrée de soude (renfermant par litre 4 gr. de soude caustique pure) et l'on détermine ainsi le nombre des centimètres cubes d'acide sulfurique qui ont été neutralisés par l'ammoniaque; ce chiffre, multiplié par 0,0017, représente le poids du gaz ammoniac. On se sert comme liquide indicateur de teinture de tournesol; du rouge elle doit d'abord virer au violet, puis, après quelques minutes, au bleu foncé par l'addition d'une nouvelle goutte de soude.

Il est évident que, pour déterminer *combien d'ammoniaque libre* il reste encore dans l'objet soumis à l'examen, il suffit de placer un échantillon de ce dernier sous la cloche sans addition de lait de chaux; mais il faut faire en sorte, en maintenant la température aussi basse que possible ou ajoutant de l'alcool, d'empêcher la putréfaction, qui donnerait naissance à de nouvelles quantités d'ammoniaque. On se sert aussi dans ce cas pour l'absorption d'acide sulfurique titré.

Si l'on voulait rechercher l'ammoniaque qui peut être séparée du *chloramidure de mercure*, afin de démontrer, si l'on a trouvé du mercure, un empoisonnement avec la première préparation, il faudrait également chauffer la substance avec une solution de soude; mais, dans ce cas, une partie seulement de l'azote et de l'hydrogène se dégagera sous forme d'ammoniaque (voy. du reste § 398).

§ 24. **Pièce de conviction.** — Le précipité jaune de chlorure double de platine et d'ammonium peut être présenté comme *pièce de conviction*.

§ 25. **Intoxications dues au gaz.** — Ce que nous venons

de dire ne s'applique qu'aux empoisonnements produits par l'ammoniaque liquide. Lorsque l'empoisonnement est dû à l'inhalation de vapeurs ammoniacales, le chimiste se contentera de démontrer que l'atmosphère dans laquelle la victime a respiré (chambres renfermant du guano, appareils purificateurs du gaz d'éclairage qui peuvent contenir aussi du cyanure d'ammonium) contient beaucoup d'ammoniaque. Les papiers colorés dont nous avons parlé précédemment (papiers de phénolphthaléine, d'hématoxyline, d'azotate de protoxyde de mercure) suffiront pour en démontrer la présence.

On pourra faire un *dosage approximatif* en faisant passer un volume d'air déterminé dans un volume mesuré de l'acide sulfurique titré dont on se sert pour le dosage de la potasse (§ 538). L'appareil se compose d'un vase aspirateur qui communique avec un flacon à deux tubulures, renfermant de 50 à 100 centimètres cubes de l'acide titré. Dans l'une des tubulures est fixé, à l'aide d'un bouchon fermant hermétiquement, un tube de verre pas trop gros, qui descend jusqu'au fond du flacon et par lequel peut pénétrer l'air à analyser. L'autre tubulure est également munie d'un tube de verre recourbé à angle droit et coupé au ras du bouchon; sur ce dernier tube on adapte un aspirateur, à l'aide duquel on fait passer lentement l'air à travers l'acide, en notant exactement le volume de l'eau écoulee, c'est-à-dire celui de l'air qui a traversé l'acide. Suivant la teneur de l'air en ammoniaque, on en aspire des quantités plus ou moins grandes. Il suffit, lorsque l'intoxication n'est pas douteuse, de faire passer 5 à 10 litres d'air, pour pouvoir déterminer approximativement la proportion de l'ammoniaque. En titrant l'acide en excès avec une solution de soude (§ 538), on détermine combien de l'acide versé dans le flacon a été saturé par l'ammoniaque. Chaque centimètre cube d'acide neutralisé par l'ammoniaque représente 0,017 grammes. Toutefois, le résultat de l'expérience n'est qu'approximativement exact; pour le corriger, il faudrait tenir compte de la teneur en humidité de l'air et de la tension de la vapeur d'eau à la température et à la pression barométrique actuelles. On retrancherait l'excès ainsi trouvé lors du calcul de la quantité qui a traversé l'appareil. Mais une expérience effectuée à la température ordinaire suffira toujours pour

montrer que l'air analysé renferme beaucoup plus d'ammoniaque que l'air atmosphérique ordinaire, qui n'en contient en moyenne que 1,3 à 3,3 dix-millionièmes.

Si la mort attribuée à l'inhalation du gaz était arrivée très vite, comme on en connaît quelques cas, l'expert pourrait, si l'autopsie était faite immédiatement, rechercher la présence du gaz dans l'appareil respiratoire, en modifiant légèrement le procédé opératoire précédent. Il suffirait de faire communiquer le tube qui amène l'air avec une sonde introduite dans la trachée-artère.

§ 26. **Caractères de l'ammoniaque et de ses combinaisons.** — L'*ammoniaque* des pharmacies est une solution de gaz ammoniac dans de l'eau, qui n'en renferme environ que 9,75 à 10 pour cent; l'eau cependant pourrait en dissoudre beaucoup plus. La solution officinale a une densité de 0,96; elle est incolore, très caustique, et a une odeur très prononcée; elle bleuit le papier de tournesol, perd peu à peu son gaz au contact de l'air, et s'évapore sans laisser de résidu. L'acide tartrique en excès y produit un précipité cristallin incolore de tartrate acide d'ammonium; ce sel est bien moins soluble que le sel correspondant de potassium; et il s'en différencie par l'ammoniaque qu'il dégage sous l'influence de la chaux. L'ammoniaque ne précipite pas l'eau de chaux et l'eau de baryte. L'ammoniaque se mélange en toutes proportions avec l'alcool (*liquor ammonii vinosus*), et l'alcool absorbe aussi de grandes quantités de gaz ammoniac (*liquor ammonii spirituosus Dzondii*). Les liniments ammoniacaux perdent leur gaz déjà à la température ordinaire, mais surtout à chaud.

Le *carbonate d'ammonium* du commerce est un sesquicarbonat; il se présente sous forme de masses solides radiées, cristallines et transparentes, qui deviennent opaques au contact de l'air et tombent en poussière (bicarbonate). Exposé au contact de l'air, le sel perd du gaz; il en est de même pour des solutions au 1/4, surtout quand on les porte à la température de l'ébullition, le sel se volatilise complètement à chaud. Les acides en dégagent de l'acide carbonique; sa solution trouble les eaux de baryte et de chaux. Le *carbonate d'ammonium empyreumatique* est obtenu par distillation de matières animales; l'odeur empyreumatique devient surtout

très prononcée, quand on le neutralise par l'acide sulfurique. Les combinaisons salines de l'ammonium avec le chlore, l'acide sulfurique, l'acide azotique sont incolores et isomorphes avec sels de potassium. Chauffés avec de la soude ou de la potasse, les sels ammoniacaux dégagent de l'ammoniaque; leur solution azotique précipite en jaune par le phosphomolybdate de sodium (voy. § 159, 1).

DÉRIVÉS AMMONIACAUX VOLATILS ORGANIQUES.

§ 27. **Amines.** — Ce que nous venons de dire de l'ammoniaque s'applique aussi à quelques-uns de ses dérivés volatils, dans lesquels on peut considérer l'hydrogène comme remplacé par des radicaux organiques (amides ou amines).

Beaucoup de ces composés possèdent des propriétés basiques très prononcées; la méthyl- et la triméthylamine sont des bases presque aussi puissantes que l'ammoniaque; l'éthylamine l'est même davantage. Leurs réactions sur l'hématoxyline, le tournesol, le curcuma sont les mêmes. Quelques-uns de ces corps possèdent une odeur qu'il est difficile de distinguer de celle de l'ammoniaque (méthyl- et éthylamine), et se forment, comme l'ammoniaque, par distillation des substances animales ou végétales en présence de la potasse ou de la soude.

Ces corps n'ont pas encore été employés dans un but criminel; je ne pense pas qu'ils le soient sous peu; nous devons néanmoins en dire quelques mots ¹, car ils peuvent se rencontrer comme produits de décomposition d'autres matières organiques. Les *amines* sont, en général, moins volatiles

¹ L'empoisonnement par la mercurialine, qui est identique avec la méthylamine, serait peut-être celui qui pourrait se présenter le premier. — Pour l'action physiologique de cette dernière, voy. *Med. Centralb.*, 1869, p. 432. — Pour les propriétés chimiques de la mercurialine, voy. *Arch. f. Pharmacie*, t. CLXXXVI, p. 55 (1868). D'après les indications contenues dans ce journal, la mercurialine est liquide à la température ordinaire, son oxalate cristallise facilement en prismes rhombiques obliques, son chlorure double de platine cristallise également bien, est facilement soluble dans l'eau, difficilement soluble dans l'éther et l'alcool absolu, et son chlorure est très soluble et cristallise régulièrement (voy. aussi § 267).

que l'ammoniaque; c'est ainsi que la triméthylamine, au lieu d'être gazeuse à la température ordinaire, est liquide; leurs chlorures, au moins ceux que nous connaissons actuellement, sont solubles dans l'alcool absolu; ce caractère pourrait être mis à profit pour effectuer une séparation dans le cas où l'on aurait à craindre que des amines aient passé avec l'ammoniaque dans le distillatum ¹.

Quelques-uns des corps appartenant à ce groupe passent aussi en partie dans le distillatum lorsqu'on chauffe leurs sels ou même leurs solutions contenant un peu d'acide libre. Afin de ne pas se laisser induire en erreur, et admettre la présence d'un alcaloïde volatil, il ne faut pas perdre de vue cette dissociation, qui se produit aussi à un faible degré avec les sels ammoniacaux eux-mêmes ², surtout lorsqu'on a affaire à des matières animales en état de putréfaction très avancée.

A la rigueur, l'aniline et les alcaloïdes volatils, la nicotine, la conicine, etc., appartiennent aussi à ce groupe. En effet, ces corps peuvent être isolés des restes d'aliments, des matières vomies, du contenu de l'estomac et de l'intestin, ils peuvent être séparés de l'ammoniaque, etc., d'après les principes que nous avons indiqués plus haut (voy. aussi Essais préliminaires). Mais comme la plupart des indications générales que nous aurons à donner sur les alcaloïdes non volatils leur sont aussi applicables et comme, en outre, les méthodes de séparation qui seront décrites pour ces derniers conviennent aussi pour les premiers, nous renverrons leur étude à un autre chapitre.

B. — CORPS VOLATILS QUI DOIVENT ÊTRE DISTILLÉS D'UN MÉLANGE ACIDIFIÉ.

§ 28. **Séparation.** — Si l'essai préliminaire a rendu probable la présence d'un corps appartenant à ce groupe, il

¹ Voy. pour les caractères distinctifs de l'ammoniaque, de la triméthylamine, de la nicotine, de la conicine, de la lobéline et de l'aniline, Hager, *Pharm. Centralhalle*, t. VII, p. 285 (1866).

² Voy. Felletar, *Ungar. Wochenschr. für Pharm.*, 1874.

faut préalablement, si c'est nécessaire, mélanger la substance avec une quantité d'eau suffisante pour la rendre fluide, puis on ajoute la quantité d'acide sulfurique nécessaire (§ 20); on introduit le mélange dans une cornue de verre et on distille, après avoir adapté un réfrigérant de *Liebig*. Comme la plupart des liquides dont il s'agit ici entrent en ébullition au-dessous de 100°, ou du moins passent en même temps que des vapeurs aqueuses un peu au-dessous de 100° (c'est ce qui a lieu aussi pour l'essence de térébenthine), il faut d'abord chauffer au bain-marie. Si l'on a sous la main un appareil à faire le vide (pompe à air et à eau de *Bunsen*), il sera très convenable pour un grand nombre de substances (alcool, chloroforme, etc.) d'effectuer la distillation dans une atmosphère raréfiée. Afin d'éviter les soubresauts du liquide, on peut, dans le cas où l'on ne s'attend pas à trouver du chlore ou des chlorures, du brome, de l'iode ou du phosphore, placer dans la cornue des copeaux de platine. Il faut aussi, surtout lorsqu'on a à déterminer des poisons difficilement volatils, qui sont peu solubles dans l'eau (huiles essentielles, nitrobenzine, etc.), faire passer un courant de vapeur d'eau à 100° à travers le liquide chauffé au bain-marie, et naturellement, dans ce cas, on peut ne pas faire le vide dans l'appareil.

Si l'on s'attend à rencontrer des acides volatils solubles dans l'eau ou de l'acide phénique, de la créosote et des corps analogues, on peut aussi chauffer la cornue dans un bain de chlorure de calcium. Dans un grand nombre de cas, lorsqu'on est en présence d'huiles volatiles, d'acide phénique et de corps analogues, la quantité de ces corps qui passe dans le distillatum est si faible que, malgré leur difficile solubilité, ils sont complètement absorbés par l'eau passée en même temps. Il faut alors agiter le distillatum avec un dissolvant qui puisse enlever à l'eau la substance volatile; on peut se servir dans ce but d'un éther de pétrole aussi léger que possible ou d'éther. On décante le dissolvant et on le laisse évaporer à la température ordinaire, puis, lorsqu'il est complètement volatilisé, on observe l'odeur du résidu.

§ 29. **Distinction des corps volatils.** — On peut, d'après le schéma suivant, essayer de mettre en évidence les corps volatils qui peuvent se trouver dans le distillatum :

I. Les vapeurs qui passent sont *incolores*, le distillatum est *neutre*.

1. Les premières gouttes ont une odeur particulière, *spiritueuse* ou *éthérée*, de *fruits* ou de *raifort*.

A. Elles renferment du chlore; si l'on dirige les vapeurs avec la vapeur d'eau sur de la chaux caustique chauffée au rouge, il se forme du *chlorure de calcium* (§ 32).

a. Le distillatum, chauffé avec une solution alcoolique de soude et de l'aniline, dégage l'odeur de l'*isonitrile*. — **Chloroforme**.

b. Il ne donne pas d'*isonitrile*, mais (§ 35), après rectification sur de la magnésie, il fournit avec une solution alcoolique de soude du chlorure de potassium. Point d'ébullition 85° : **Chlorure d'élaïle**, et point d'ébullition 105° environ : **Ether d'Aran** (§ 33).

c. Il ne donne pas d'*isonitrile* et avec la solution alcoolique de potasse pas de *chlorure de potassium*. — **Chlorure d'éthylidène** (*ibid.*).

B. L'iode et la solution de potasse produisent de l'*iodoforme* dans le distillatum (§ 37).

a. Il donne facilement avec le noir de platine de l'*aldéhyde* et de l'*acide acétique*.

a. Il sent l'**alcool** (§ 39).

b. Il a l'odeur de l'**éther** ¹ (§ 39).

c. Chauffé dans un flacon bouché avec de l'eau de baryte, il donne de l'*acétate de baryum* et dégage une odeur d'**acide acétique** (§ 42).

d. Le précipité, qui ressemble à l'*iodoforme*, est amorphe. — **Acétone** (§ 41).

b. Traité par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique (§ 45), il donne de l'*acide formique*.

— **Alcool méthylique** ².

¹ Il est vrai que l'éther le plus pur ne donne pas d'*iodoforme*; mais, lorsqu'on le distille avec de l'eau, de petites quantités se transforment en alcool, qui produit la réaction.

² L'alcool méthylique le plus pur ne donne pas non plus d'*iodoforme*; mais le produit commercial qui est vendu comme pur en donne toujours.

C. Le distillatum dégage l'odeur de la benzine, du pétrole et des corps analogues; il contient des gouttes surnageant l'eau et que l'on peut enlever.

a. Le liquide, séparé autant que possible de l'eau, donne avec l'acide azotique fumant de la nitrobenzine ou des dérivés méthylés de celle-ci. — **Benzine** et corps voisins (§ 42).

b. Dans ces mêmes circonstances, il ne donne pas de nitrobenzine. — **Eléments du pétrole** (*ibid.*).

D. Le distillatum dégage l'odeur du raifort et, chauffé avec de l'ammoniaque et de l'acétate neutre de plomb, il donne un précipité noir de sulfure de plomb. — **Sulfure de carbone** (§ 42).

E. Le distillatum a l'odeur des œufs pourris et produit avec la solution de plomb acidifiée un précipité de sulfure de plomb. — **Hydrogène sulfuré** (§ 99).

2. Le corps recherché se volatilise difficilement, de sorte qu'on est obligé de distiller une portion plus grande du liquide et d'agiter le distillatum avec de l'éther de pétrole ou de l'éther. Les liquides décantés, abandonnés à l'évaporation spontanée à la température de l'appartement, laissent :

A. Un résidu ayant l'odeur d'une **huile essentielle** (§ 46).

a. Ce résidu est *fluide*.

a. On y reconnaît l'odeur : **de l'essence de térébenthine, de l'essence] de sabine,] de l'essence de rue, de l'essence de succin, etc.,** § 46.

b. Le corps séparé par l'agitation sent les *amandes amères* :

aa. Avec le zinc et l'acide sulfurique il donne de l'*aniline*. — **Nitrobenzine** (§ 59).

bb. Il ne donne pas d'*aniline*, mais, par l'évaporation à l'air, des cristaux d'*acide benzoïque*. — **Essence d'amandes amères** (§ 46 et 60).

c. Il fait rougir la peau ou y produit des vésicules. — **Essence de moutarde** (§ 82), **essence d'ail**, etc.

b. Le résidu est *crystallin*.

a. L'acide sulfurique le colore en rouge. — **Camphre de ledum**.

b. Il ne le colore *pas* en rouge. On sent l'odeur de **camphre du Japon**, etc., (§ 48).

B. Odeur de créosote; la substance retirée par agitation produit sur la peau des *taches blanches*.

a. Le perchlorure de fer, en présence d'eau, produit une coloration bleue. — **Acide phénique** (§ 62).

b. Le perchlorure de fer et l'alcool donnent une coloration verte. — **Créosote** (§ 34).

C. Résidu solide, sent le *chloral* et donne du chloroforme avec la solution de potasse. — **Hydrate de chloral** (§ 34).

D. Le résidu a l'odeur de **fousel** (alcools amylique, propylique, etc.), ou l'arome d'un liquide spiritueux.

a. Il est *rougi* par l'acide sulfurique. — **Fousel** des pommes de terre et des betteraves. (**Alcool amylique**) (§ 44).

b. L'arome n'est pas détruit immédiatement par l'acide sulfurique. — **Arome du rhum, de l'arac, du cognac** (*ibid.*).

c. Il est rapidement enlevé par l'acide sulfurique. — **Essences imitées du rhum, de l'arac, du cognac**, etc. (§ 44).

II. Le distillatum est *incolore* et *acide*.

1. Il bleuit des bandes de papier imprégnées de teinture de gaïac et de sulfate de cuivre et il donne avec l'azotate d'argent un précipité caséeux. — **Acide prussique** (§ 66).

2. Il ne bleuit *pas* le papier de gaïac et de cuivre, mais *précipite* l'azotate d'argent. — **Acide chlorhydrique** (§ 567).

3. Exactement neutralisé, il colore en *rouge brun* les solutions de perchlorure de fer.

a. Il réduit rapidement les solutions d'argent. —

Acide formique (§ 577).

b. Il ne réduit *pas* les solutions d'argent. — **Acide**

acétique (*ibid.*).

III. Le distillatum *décolore* le tournesol et bleuit le papier d'amidon ioduré. — **Chlore, acide hypochloreux**, etc., (§ 111).

IV. Les vapeurs qui distillent sont *colorées* en :

1. Violet bleu. — **Iode** (§ 125).

2. Orange. — **Brome** (§ 117).

On n'obtiendra que rarement ces corps à l'état libre avec des substances contenant de l'iode et du brome.

V. Les vapeurs qui distillent sont lumineuses. — **Phosphore** (§ 136).

ANESTHÉSIIQUES, ALCOOLS, HUILES ESSENTIELLES, ETC.

§ 30. **Généralités.** — Lorsque ces substances ont servi à un empoisonnement, on les reconnaît à leur odeur au moment de l'autopsie ou au moins lors de l'essai préliminaire. Si ce caractère faisait défaut, il ne serait nécessaire de pousser la recherche plus loin que lorsqu'il n'existe aucun doute sur le genre de mort, et il est absolument indispensable de démontrer l'existence de traces du poison dans le corps, dans le sang, par exemple. Cela a d'autant plus de valeur, que, d'après les recherches de différents expérimentateurs, on peut considérer comme prouvé qu'au moins le chloroforme, l'éther et l'alcool passent inaltérés dans la circulation et se disséminent dans le corps. Il semble aussi démontré pour l'alcool que le cerveau, le foie, ainsi que d'autres organes en enlèvent au sang et qu'ainsi il s'accumule dans ces organes jusqu'à une certaine limite¹. On ne peut pas non plus nier qu'une partie de l'alcool s'élimine aussi du corps sans avoir

¹ Voy. Schulinus, *Untersuchung über die Vertheilung der Weingeistes im Thierkörper*. Dorpat, 1865; en outre, un mémoire du même auteur dans *Arch. f. Heilk.*, 1866, p. 97; Sulzynski, *Ueber die Wirkung des Alkohols, Chloroforms und Aethers*. Dorpat, 1865.

éprouvé d'altération. C'est surtout par les poumons, la peau et les reins qu'a lieu cette élimination. Cependant la majeure partie de l'alcool introduit dans le corps y est décomposée, et il faut aussi admettre qu'il en est à peu près ainsi pour l'éther et le chloroforme ¹. Cela prouve que lorsqu'on a à effectuer la recherche de ces substances, il ne peut pas être indifférent pour le résultat que la mort ait eu lieu peu après l'ingestion du poison, ou qu'elle ne soit arrivée qu'au bout d'un temps plus long, quelques jours par exemple. Dans ce dernier cas, toute la quantité introduite dans le corps peut déjà être décomposée ou éliminée. Le plus souvent, on ne devra s'attendre à découvrir l'une de ces trois substances que si la recherche peut avoir lieu immédiatement après la mort. Dans les cadavres qui sont déjà entrés en putréfaction, la recherche est tout à fait inutile. Si l'on soupçonne un empoisonnement (aigu) avec ces corps ², il ne faudra pas manquer de renfermer immédiatement l'objet à examiner dans un flacon bien bouché et de procéder à l'analyse aussi promptement que possible. Dans ces cas, on peut employer à la recherche, outre l'estomac et son contenu, l'intestin grêle, le sang et les organes riches en ce liquide, ainsi que le cerveau.

CHLOROFORME, CHLORURE D'ÉLAÏLE, ÉTHER D'ARAN,
CHLORAL, IODOFORME, ETC.

§ 31. **Recherche.** — La *recherche du chloroforme, etc.*, commence, comme on l'a dit, par une expérience de distilla-

¹ L'urine des personnes narcotisées par le chloroforme renferme un corps, qui agit comme le glucose sur la solution alcaline de cuivre, mais ne donne pas les autres réactions de ce dernier. Comme le chloroforme lui-même réduit la solution alcaline de cuivre, Reichardt a cherché à découvrir dans l'urine du chloroforme non décomposé, mais il n'a obtenu qu'un résultat négatif. A l'hypothèse que l'urine contiendrait du glucose (dextrose) à la suite de l'anesthésie par le chloroforme, on a opposé que souvent l'urine dévie à gauche la lumière polarisée, qu'elle ne réduit pas l'indigo et qu'elle ne peut pas subir la fermentation alcoolique.

² Je ne parle ici que des empoisonnements alcooliques où la mort est survenue, soit à la suite de l'ingestion de quantités immodérées de liqueurs spiritueuses, soit à la suite de l'ingestion d'un alcool assez concentré pour coaguler les tissus albuminoïdes, etc.

tion, dans laquelle on s'efforce de faire passer dans le distillatum le plus possible de la substance suspectée. Comme les matières albuminoïdes, surtout certains éléments du sang, peuvent retenir le chloroforme avec une grande énergie, il faut continuer la distillation pendant longtemps, et il est en outre convenable de faire passer à travers le liquide un courant d'air ou d'effectuer l'opération dans une atmosphère raréfiée (voy. § 30).

Si l'on est parvenu à obtenir un distillatum, dans lequel on doit soupçonner l'existence de l'un ou de l'autre des corps dont nous nous occupons, on soumettra le liquide aux essais suivants.

Il faut tout d'abord faire attention à l'odeur, qui, pour ces corps, est si caractéristique qu'il est difficile de la méconnaître; on observera aussi la réaction, qui devra être neutre, mais qui cependant peut être masquée par la présence de corps étrangers.

§ 32. **Chloroforme.** — Le *chloroforme* est un liquide incolore, difficilement soluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et dans l'éther; sa saveur est un peu sucrée; il bout à 62°; sa densité est 1,5, et il brûle difficilement avec une flamme bordée de vert.

Sa vapeur, dirigée avec de l'air et de la vapeur d'eau sur de la chaux vive portée au rouge, est décomposée entièrement; tout le chlore s'unit à la chaux en formant du chlorure de calcium, et l'on peut dans la solution azotique de ce dernier constater la réaction du chlore avec un sel d'argent. *Schmiedeberg*¹ a recommandé l'appareil suivant pour la recherche et le dosage du chloroforme dans le sang. On prend un tube en verre difficilement fusible, ouvert aux deux bouts, long de 24 à 26 cm. et de 10 à 12 mm. de diamètre intérieur; à une des extrémités on introduit dans ce tube un tampon d'amiante que l'on pousse jusqu'à 5 à 6 cm. de l'une des extrémités et l'on remplit la partie moyenne, jusqu'à 5 à 6 cm. de l'autre extrémité, avec de la chaux caustique en morceaux gros comme des lentilles ou un peu plus². On

¹ *Ueber die quantitative Bestimmung des Chloroforms im Blute.* Dorpat, 1866, p. 19; voy. aussi *Arch. f. Heilk.*, t. VIII, p. 273.

² La chaux nécessaire pour cette expérience doit être préparée par calcination de carbonate de chaux pur sans chlore, ou mieux par

ferme cette extrémité avec un bouchon percé, dans lequel on adapte un tube en argent long de 16 à 18 cm. et de 4 mm. de diamètre, en poussant la partie qui se trouve dans le tube de verre jusqu'à ce qu'elle arrive à toucher les fragments de chaux, de façon que son orifice soit entouré par ces derniers. A l'extrémité, qui contient le tampon d'amiante, on adapte à l'aide d'un bouchon percé un tube de verre court. Le tube ainsi disposé est placé dans un fourneau à combustion de *Liebig*, le tube d'argent tourné en avant, et la partie contenant la chaux, qui sera plus tard portée au rouge, est renfermée entre deux écrans. Pour recevoir la substance soumise à l'examen, on se sert d'un ballon dont la grandeur doit être en rapport avec la quantité du liquide, mais qui, lorsque celui-ci est du sang, doit pouvoir contenir quatre à cinq fois le volume de ce dernier, parce que autrement la mousse produite par le courant d'air, malgré le récipient qui sera adapté à ce ballon, pénétrerait dans le tube contenant la chaux. Ce récipient, qui consiste en un ballon de 150 à 200 c. c. de capacité, est en communication avec le tube en argent et, pendant la distillation, il est toujours maintenu à une température de 65 à 70°, afin de condenser une partie des vapeurs aqueuses, lorsqu'on distille à l'ébullition, sans qu'il puisse se condenser des vapeurs de chloroforme. Les deux ballons communiquent ensemble au moyen de tubes coudés à angle droit; le tube adducteur du ballon où a lieu la distillation descend jusqu'au fond de ce dernier, de façon que le courant d'air, que l'on peut produire au moyen d'un gazomètre communiquant avec ce tube, passe à travers le liquide contenu dans le ballon, puis, dans le récipient, par un autre tube s'ouvrant un peu au-dessous du milieu de celui-ci, et enfin dans le tube renfermant la chaux, où sont décomposées les vapeurs de chloroforme entraînées par l'air.

Le poids du chlorure d'argent obtenu comme il a été dit plus haut pourrait servir à déterminer la quantité du chloroforme. 143,5 parties de chlorure d'argent correspondent à 39,83 parties de chloroforme ¹.

décomposition d'azotate de chaux pur. Le marbre lui-même n'est pas suffisamment pur.

¹ Voy. Perrin, Lallemand et Duroy, *Du rôle de l'alcool et des anesthésiques dans l'organisme, Recherches expérimentales*. Paris, 1860 ;

La transformation du chloroforme en *isonitrile*, dont il a déjà été parlé dans le § 29 (p. 35), doit être recommandée comme très sensible. Comme le chloroforme est un peu soluble dans l'eau et que cette solution réduit la *liqueur alcaline de cuivre*, on peut employer pour un essai avec la liqueur de *Barreswill* ou de *Fehling* une partie du liquide aqueux obtenu avec le chloroforme par distillation dans l'air raréfié. Lorsqu'on a obtenu le chloroforme sous forme de gouttes difficilement solubles, on peut aussi se servir de la réaction recommandée par *Lustgarten*, c'est-à-dire chauffer les gouttes à 50° avec un peu de naphthol et de solution de soude concentrée; il doit alors se produire, si l'on a affaire à du chloroforme, une coloration bleue disparaissant rapidement; cette réaction doit même quelquefois se manifester avec la solution aqueuse comme celle que l'on obtient, par exemple, par distillation du cerveau à la suite de l'empoisonnement par le chloroforme.

§ 33. **Chlorure d'élaïle, chlorure d'éthylidène et éther d'Aran.** — Le *chlorure d'élaïle* (chlorure d'éthylène, liqueur des Hollandais), le *chlorure d'éthylidène* et l'*éther anesthésique d'Aran*, qui ne sont plus guère employés comme anesthésiques, pourraient être séparés comme il vient d'être dit pour le chloroforme. Si ces substances se rapprochent jusqu'à un certain point du chloroforme par leurs caractères extérieurs, on peut cependant les distinguer de ce dernier et entre elles par les propriétés suivantes. Le chlorure d'élaïle bout à 85°, l'éther anesthésique vers 105°. En outre, ils sont tous les deux décomposés lorsqu'on les fait bouillir avec une solution alcoolique de potasse, ce qui n'a pas lieu avec le chloroforme (le chlorure d'élaïle dégage du gaz éthylène). Le produit de la décomposition est du chlorure de potassium, dont on peut constater la présence dans le liquide alcoolique à l'aide de l'azotate d'argent. Le *chlorure d'éthylidène* bout à 60-62° et n'est que difficilement attaqué par la potasse alcoolique, mais il ne donne pas (pas plus que le chlorure d'élaïle) la réaction de l'*isonitrile*, si caractéristique pour le chloroforme,

qui, il est vrai, se produit également avec le bromoforme, l'iodoforme et le chloral.

Si l'on a réussi à obtenir quelques gouttes des quatre anesthésiques dont il vient d'être question, on pourra en présenter une partie comme *pièce de conviction*.

§ 34. **Chloral.** — L'hydrate de chloral ne se transforme pas en chloroforme dans le sang. L'alcalinité du sang ne peut jamais être assez grande pour que cette transformation se produise à la température du corps ¹. Il ne se produira pas non plus de chloroforme dans la distillation avec addition d'acide sulfurique étendu, ce qui rend impossible une confusion de ce dernier avec le chloral. Mais dans une distillation effectuée avec addition d'hydrate de soude, le chloral sera métamorphosé en chloroforme. Cette dernière réaction nous indique la voie que nous devons suivre lorsque nous est posée la question de savoir s'il y a du chloral dans le sang ou le contenu de l'estomac d'une personne empoisonnée. On s'assure d'abord que la distillation de la substance *acidifiée* ne donne pas de chloroforme et l'on distille ensuite le mélange rendu *alcalin*.

Le chloral a la propriété de se volatiliser en partie avec des vapeurs aqueuses (§ 29); des solutions aqueuses on peut l'enlever par agitation avec de l'éther de pétrole ou mieux de l'éther, et de ses solutions dans ces derniers liquides il se sépare quelquefois par évaporation à l'état cristallin ². Lorsque le chloral n'est pas tout à fait pur, le résidu cristallin n'est pas décomposé immédiatement par la solution étendue de soude en formiate de soude et chloroforme, dont le premier peut être reconnu à ses réactions avec le nitrate d'argent et le perchlorure de fer (§ 577). Comme la décomposition avec une solution de soude de la concentration de la *lessive* normale (§ 538) a lieu presque instantanément, on peut, d'après V. Meyer et Haffter ³, doser le chloral en se

¹ *Upsala Läkarefor.* Forhand, 1871.

² Casali s'est servi de ces réactions pour la recherche de l'hydrate de chloral dans le lait, etc. *Ann. di. Chim. appl.*, t. LXXVII, n° 3, 1884.

³ *Ber. de deutsch. chem. Ges.*, t. VI, p. 600, 1873. La solution normale décime de soude ne produit même à chaud que très incomplètement la décomposition.

basant sur cette réaction. On ajoute de la soude en excès et on titre l'excès ajouté. 1 c. c. de soude normale correspond à 0,1655 gr. d'hydrate de chloral. Lorsqu'un acide se sépare en même temps que le chloral, on peut sans inconvénient l'éliminer avec du carbonate de chaux pur, avant de procéder au titrage.

On a déjà dit précédemment que le chloral donne comme le chloroforme la réaction de l'isonitrile; la même chose a lieu pour la réaction de *Lustgarten*.

Musculus et *Marmé* ont observé dans l'urine à la suite de l'ingestion du chloral, une substance contenant du chlore, à laquelle ils donnent le nom d'acide urochloralique.

§ 35. **Iodoforme.** — L'*iodoforme*, qui depuis quelques années est fréquemment employé comme médicament, passe également en partie avec les vapeurs aqueuses dans la distillation des objets soumis à l'examen. Du liquide aqueux, rendu faiblement alcalin, il peut être isolé par agitation avec de l'éther et, par l'évaporation lente de l'éther séparé de l'eau, il reste tantôt sous la forme des cristaux caractéristiques pour l'iodoforme (§ 37), tantôt à l'état de cristaux difficiles à reconnaître ou à l'état amorphe¹.

§ 36. **Réactions.** — Si dans un petit tube à essais court, on chauffe avec *très peu* de phénate de soude ou de la combinaison de soude et de résorcine, la masse considérée comme de l'iodoforme et dissoute de 3 gouttes d'alcool, il se forme, au bout de quelques secondes, au fond du tube, un léger dépôt rougeâtre, qui se dissout dans un peu d'alcool étendu avec une belle couleur rouge carmin (acide rosolique). Suivant *Lustgarten*, 0,2 à 0,3 milligr. d'iodoforme doivent produire nettement la réaction. *Lustgarten*² a pu, par distillation, etc., et à l'aide de cette réaction découvrir dans 50 c. c. d'urine, 2 à 3 milligr. d'iodoforme, et, dans une égale quan-

¹ A la suite de l'ingestion de petites doses d'iodoforme, l'iode de ce dernier passe principalement dans l'urine sous forme d'iodure de potassium; après l'ingestion de doses toxiques, Harnack et Grundler ont observé qu'il s'éliminait aussi par l'urine des combinaisons organiques, dont l'iode ne pouvait être décelé qu'après incinération.

² *Zeitschr. für anal. Chem.*, t. XXII, p. 97 et 407; *Monatshefte für Chemie*, t. III, p. 715.

tité de sang (en ajoutant avant la distillation une petite quantité d'alcali), 4 à 5 milligr.

Pour confirmer le résultat de l'essai, on peut aussi décomposer par fusion avec de l'hydrate de potasse une partie de la masse provenant de l'agitation avec l'éther et produire la réaction de l'iode dans le résidu (§ 129).

ALCOOLS, ÉTHER, ÉTHER ACÉTIQUE, SULFURE DE CARBONE,
BENZINE.

§ 37. **Alcool et éther.** — On s'est servi pour la recherche de l'*alcool* et de l'*éther* de la réaction qu'ils donnent avec le chromate de potasse et l'acide sulfurique; ces liquides, chauffés avec un mélange de ces deux réactifs, se colorent en vert intense, même s'ils sont très étendus; mais cette réaction est commune à un grand nombre d'autres substances organiques volatiles; elle n'est de quelque valeur que lorsqu'on a perçu avant l'expérience une odeur très nette d'alcool ou d'éther et que l'on réussit plus tard à transformer le corps que l'on a isolé en acide acétique ou en aldéhyde. La combustibilité appartient également à un trop grand nombre de corps; l'alcool brûle avec une flamme peu éclairante, mais qui ne dépose pas de noir de fumée; l'éther, au contraire, brûle avec une flamme plus éclairante et un peu fuligineuse.

*Taylor*¹, se basant sur la réaction du chromate, a proposé de rechercher l'alcool par le procédé suivant: Il fait passer les vapeurs du liquide alcoolique distillé dans un tube de verre contenant des fibres d'amiante (préalablement calciné) imprégnées d'un mélange de bichromate et d'acide sulfurique. Les vapeurs réduisent le mélange en sel de chrome vert et prennent une odeur d'aldéhyde. L'*hydrogène sulfuré* réduirait de même le chromate; pour s'assurer que cette réduction n'est pas due à ce corps, on mélange quelques gouttes du distillatum avec un peu de potasse et l'on verse le mélange dans une solution étendue de nitro-prussiate de sodium; on obtiendra alors, dans le cas de la présence d'hydrogène sulfuré, la réaction des sulfures solubles (voy. § 102).

¹ *On Poisons*, t. II, p. 642.

On a également proposé d'exposer sous une cloche, en présence de mousse ou de noir de platine, une partie du liquide que l'on a distillé (§ 31); l'alcool se transformera de cette manière en aldéhyde et en acide acétique. Cette réaction peut aussi être utilisée lorsqu'on veut s'assurer qu'une huile essentielle renferme de l'alcool.

*Buchheim*¹ recommande le procédé suivant pour la recherche de très petites quantités d'alcool dans le sang et dans les tissus : il introduit la substance finement divisée dans une cornue tubulée en y ajoutant, si sa réaction est acide, une quantité suffisante de solution étendue de potasse, pour la neutraliser complètement; la cornue, qui doit être remplie à moitié tout au plus, est chauffée au bain-marie ou au bain de chlorure de calcium, mais elle est disposée de manière que son col soit presque horizontal; on le coupe à un endroit qui permette d'y placer une nacelle en platine ou en porcelaine renfermant du noir de platine; un papier bleu de tournesol humide est attaché à chaque bout de la nacelle, et le système est introduit aussi avant que possible dans le col de la cornue; si le liquide renferme de l'alcool, le papier du côté de la cornue restera bleu, et celui qui se trouve à la suite du noir de platine sera rougi par l'action de l'acide acétique qui s'est produit par l'oxydation de l'alcool.

On réussit parfois, dans cet essai, à isoler quelques gouttes d'un liquide acétique; on les neutralise avec de la potasse; on les évapore à siccité avec un peu d'acide arsénieux et, en chauffant le résidu sec dans un petit tube de verre, il se dégage l'odeur du cacodyle, qui est encore perceptible même avec de très petites quantités d'acide acétique (voy. *Arsenic*, § 360).

Les réactions du chromate et du noir de platine se produiraient également en l'absence de l'alcool, si la substance essayée renferme de l'éther, et n'ont ainsi qu'une valeur relative. Il en est de même pour la réaction avec la solution saturée à l'ébullition de l'acide molybdique dans l'acide sulfurique concentré pur (*Davy*). Si une goutte du liquide obtenu par distillation de parties de cadavres, etc., ne ren-

¹ *Ch. Ctrbl.*, 1854, p. 428. *Strauch. De demonst. spirit. vini in corpus ingesti.* Dorpat, 1852.

ferme que des traces d'alcool, elle donne avec une ou deux gouttes du réactif de *Davy* une coloration bleu foncé, mais l'alcool n'est pas la seule substance qui se comporte ainsi.

Lieben a fait connaître une autre réaction de l'alcool, qui est des plus sensibles¹. Un liquide distillé qui ne renferme que des traces de ce corps laisse déposer, après quelque temps, un précipité jaune cristallin, lorsqu'on le traite par un peu de potasse et une quantité suffisante d'iode pour communiquer au liquide une teinte jaune brunâtre. Le précipité, examiné au microscope, se compose de lamelles hexagonales; c'est de l'iodoforme. Cette réaction ne peut guère servir au toxicologiste, car elle réussit avec un grand nombre d'autres corps que l'alcool; elle ne se produit pas avec de l'éther pur, mais est tellement sensible qu'elle se manifeste avec l'éther commercial, qui renferme toujours des traces d'alcool. *Lieben* fait du reste remarquer lui-même que les produits de distillation d'une urine ne contenant pas d'alcool donnent aussi quelquefois cette réaction (voy. aussi la fin du § 41). Je ne l'ai pas obtenue avec les produits de la distillation du sang normal, mais bien avec ceux que j'avais retirés du sang d'individus qui, peu de temps avant leur mort, avaient ingéré des liquides spiritueux.

Un autre procédé a été décrit par *Berthelot*. Les liquides qui renferment de petites quantités d'alcool transforment immédiatement le chlorure de benzoyle en benzoate d'éthyle. Ce dernier n'est pas décomposé par la solution de potasse, tandis que celle-ci décompose le chlorure de benzoyle en excès. L'odeur du benzoate d'éthyle est très nettement perceptible avec des liquides à 1 p. 100, elle l'est faiblement avec des liqueurs à 1 p. 1000.

§ 38. **Pièce de conviction.** — On pourrait soumettre le liquide distillé à une rectification sur du chlorure de calcium pour chercher à isoler de l'alcool ou de l'éther en nature; mais on ne réussit à produire cette *pièce de conviction* que lorsque les liquides renferment de grandes quantités du toxique.

§ 39. **Caractères chimiques de l'alcool et de l'éther.** — L'alcool est un liquide incolore, qui ne se solidifie pas par

¹ *Annal. der Chem. u. Pharm. Suppl.*, t. VII, p. 218 et 377.

les plus grands froids, mais devient seulement visqueux; il est miscible en toutes proportions avec l'eau, mais le mélange subit une contraction. Il dissout un grand nombre de corps. Sa densité, quand il est absolu, est de 0,791 à 20°; il bout à 78°,41; la densité de sa vapeur est 1,613.

L'alcool s'enflamme quand on le verse goutte à goutte sur de l'acide chromique solide; il se forme en même temps de l'oxyde vert de chrome.

La solution aqueuse d'alcool chauffée avec de l'hypochlorite de chaux se transforme en chloroforme. L'action de l'acide sulfurique concentré varie suivant sa proportion et la température; on obtient de l'éther (9 d'acide pour 5 d'alcool) ou du gaz hydrogène bicarboné (4 d'acide pour 1 d'alcool). L'acide hyperosmique est réduit par l'alcool. Le potassium et le sodium s'y dissolvent avec dégagement d'hydrogène; il se forme au début un sel cristallin blanc, qui ne tarde pas à brunir. La potasse et le sulfure de carbone dissous dans l'alcool se transforment en xanthogénate cristallisé (voy. § 42) et celui-ci est précipité de ses solutions aqueuses par le sulfate de cuivre.

L'éther est un liquide très mobile et transparent. Hydraté, il cristallise à — 31° environ; sa densité à 20° est égale à 0,7155; il entre en ébullition à 35°,66; la densité de sa vapeur est égale à 2,58. L'eau et l'éther se dissolvent mutuellement; 9 d'eau dissolvent 1 d'éther et 1 d'éther dissout 1/36 d'eau. Il se mélange en toutes proportions avec l'alcool.

Il est très difficile, pour ne pas dire impossible, de déterminer la quantité de l'alcool et de l'éther, qui sont très volatils et difficiles à obtenir à l'état de pureté; on pourrait tout au plus déterminer la densité du liquide distillé et en conclure la richesse alcoolique ou éthérée à l'aide des tables de Gay-Lussac.

§ 40. **Provenance de l'alcool retiré de l'économie.** — L'examen des parois intestinales et gastriques, de la muqueuse de l'œsophage, pourra seul décider si l'alcool a été ingéré dans un état assez concentré pour produire la mort; on observe quelquefois dans ces cas des altérations qui sont dues à l'action de l'alcool fort.

On peut se demander si l'alcool trouvé ne s'est pas formé dans l'objet soumis à l'examen aux dépens de substances

(sucre, etc.) qui y existaient primitivement. Le fait serait très possible, quand il s'agit de restes d'aliments et de matières vomies. Sa démonstration rigoureuse est cependant très difficile, car l'acide carbonique qui se produit avec l'alcool et les cellules de levure qui se rencontrent en même temps peuvent aussi exister dans des substances ne contenant pas d'alcool.

On ne sait pas encore d'une manière positive si, pendant la putréfaction qui a lieu après la mort dans les différents organes du corps, il se produit de l'alcool normal ou anormal. Dans quelques cas (urine), cette production ne peut guère être niée.

§ 41. **Acétone dans l'urine, etc.** — L'urine (et la sueur) de quelques personnes, surtout dans certaines maladies, renferme aussi des quantités notables d'*acétone*. Ce fait mérite d'attirer l'attention, parce que l'acétone donne également avec la lessive de potasse et l'iode un précipité jaune analogue à l'iodoforme. On a indiqué, pour différencier ce précipité d'avec celui que donne l'alcool, que, dans les produits de distillation de l'urine, etc., il se forme lorsque les liqueurs sont très étendues et se dépose à l'état amorphe¹; mais il offre l'odeur de l'iodoforme. *Jaksch* admet qu'à l'état normal il existe dans la quantité d'urine émise en vingt-quatre heures, 0,01 gr. tout au plus d'acétone, et qu'à l'état pathologique la teneur peut s'élever à 0,5 gr. par jour.

§ 42. **Benzine, éther de pétrole, éther acétique, sulfure de carbone, nitrite d'amyle, etc.** — En soumettant les matières suspectes à la distillation, comme pour la recherche de l'alcool et de l'éther, on pourrait encore isoler d'autres corps volatils, par exemple, la *benzine* et l'*éther de pétrole*, l'*éther acétique*, le *sulfure de carbone*, l'*alcool méthylique*, les *éthers azotique* et *chlorhydrique*, le *nitrite d'amyle*, etc.

Benzine et éther de pétrole. — Bien que la *benzine* soit généralement regardée comme une substance dangereuse, il existe cependant un très grand nombre d'observations, dans lesquelles des doses relativement considérables de cette sub-

¹ Voy. *Jaksch*, *Ztschr. f. phys. Chem.*, t. VI, p. 541, 1883, et *Ztschr. f. Klin. Med.*, t. V, Heft 3; *Mandelin*, *Sitz. Ber. d. Dorpat. Nat. Ges.*, 1884.

stance ont été tolérées sans accident ou n'ont seulement produit que des troubles très passagers (voy. par exemple, *Mosler*, *Helminthologische Studien*, 1864, p. 69, et *Berliner Klin. Wochenschr.*, 1864, p. 317; *Perrin*, *Union médicale*, 1861, p. 92, et *Pappenheim*, *Handbuch der Sanitätspolizei*, suppl., 1864, p. 272). S'il se présentait un cas nécessitant la recherche de la benzine, on soumettrait les matières à la distillation, et la benzine surnagerait le distillatum sous forme d'un liquide incolore, insoluble dans l'eau et d'une odeur particulière. Ce liquide, séparé de l'eau à l'aide d'une pipette et traité par l'acide azotique fumant, doit se transformer en nitrobenzine, dont l'odeur d'amandes amères est si caractéristique (§ 59); en étendant le mélange devenu brun rouge, ce corps se sépare au fond du vase sous forme d'une huile jaunâtre. Cette dernière réaction suffit pour distinguer la benzine de l'*éther de pétrole*, avec lequel elle pourrait du reste être facilement confondue. Mais l'*éther de pétrole*, c'est-à-dire la portion légère du pétrole, ne dissout pas l'asphalte, qui est soluble dans la benzine. Celle-ci bout à 80-81°, l'*éther de pétrole* à une température inférieure. Pour l'empoisonnement avec le pétrole, voy. aussi *Repert. f. Pharm.*, t. XXIII, p. 628 (*Schroff*). C'est à peine si l'on peut mettre au nombre des poisons les éléments du pétrole qui bouent à une plus haute température. On connaît des cas dans lesquels ils ont été tolérés à haute dose sans le moindre inconvénient.

Ether acétique. — L'*éther acétique* est incolore, neutre et très fluide; il a une odeur agréable de fruits; sa densité est de 0,90; il bout à 74°. Chauffé en vase clos pendant quelques heures avec de la baryte, il se transforme en alcool et en acétate de baryum; ce sel, desséché et chauffé avec un peu d'acide arsénieux, donne l'odeur du cacodyle. L'*éther acétique* est soluble dans environ 10 fois son volume d'eau et se dissout en toutes proportions dans l'alcool.

Sulfure de carbone. — Le *sulfure de carbone* est un liquide incolore, très réfringent, d'une odeur désagréable de raifort et d'une saveur un peu sucrée. Il se décompose lentement à la lumière; le soufre qui est ainsi mis en liberté se dissout dans la portion de liquide non altérée. Il est difficilement soluble dans l'eau, mais il est miscible avec l'alcool. Il dissout un grand nombre de substances. Sa densité est de 1,293

(à 0°); il bout à 47°. La solution alcoolique d'acétate de plomb se colore en noir par le sulfure de carbone; les solutions étherées de triéthylphosphine donnent naissance à un précipité rouge cristallin; cette dernière réaction a été mise à profit pour rechercher la présence de vapeurs de sulfure de carbone dans l'air, notamment dans l'atmosphère des fabriques de caoutchouc. Si l'on mélange du sulfure de carbone avec une solution alcoolique de potasse, il se forme du xanthogénate de potasse (§ 39), dont la solution légèrement acidifiée avec de l'acide acétique donne avec le sulfate de cuivre un précipité jaune d'or; avec une solution ammoniacale de nickel, un précipité brun jaune; avec les solutions de cobalt, un précipité noir brun. L'eau décompose le sulfure de carbone, à 140-160°, en hydrogène sulfuré et acide carbonique. Il brûle en produisant de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux.

Dans les fabriques où l'on emploie le sulfure de carbone, on observe quelquefois des empoisonnements chroniques par cette substance (voy. *Marcke*, Journ. de thérap., t. III, n° 15).

Davidson rapporte un cas d'empoisonnement aigu dans *Med. Times*, 1878, t. II, n° 1473, p. 350. *Lewin* a étudié la manière dont se comportent le sulfure de carbone et l'acide xanthogénique dans l'organisme (*Arch. f. path. Anat.*, t. LXXVIII, 1879). Il résulte de ces observations, que l'acide xanthogénique, dont les sels sont employés depuis quelque temps contre le phylloxera et à d'autres usages, se décompose dans le corps en sulfure de carbone et alcool, et que, par suite, son action se confond en général avec celle du sulfure de carbone. La seule différence que *Lewin* ait observée consiste en ce que, à la suite de l'introduction de xanthogénates dans le sang, il a vu apparaître la raie de l'hématine, qu'il attribue à la décomposition de la matière colorante du sang par le sulfure de carbone mis en liberté. En introduisant du sulfure de carbone *tout formé* dans le sang vivant, il n'a pas obtenu la raie d'absorption de l'hématine. Les *trisulfocarbonates alcalins*, dont l'action a également été étudiée par *Lewin* (*loc. cit.*, t. LXXVI, 1879), donnent lieu à des phénomènes d'empoisonnement, qui se rapprochent plus de ceux produits par l'hydrogène sulfuré. Le spectre de l'hématine manquait dans le sang, et *Lewin* attribue à l'hydrogène sul-

furé une raie d'absorption qui apparaît dans le sang à la suite de l'ingestion de sulfocarbonates.

Nitrite d'amyle. — Le *nitrite d'amyle*, qui depuis quelque temps est parfois employé dans la thérapeutique, surtout en inhalations, est un liquide incolore, non miscible à l'eau, au fond de laquelle il tombe; il a une odeur particulière et bout à 99°. Chauffé avec de l'hydrate de potasse, il se décompose en nitrite de potassium et alcool amylique (§ 45). Dans le sang, coloré en brun chocolat, des animaux qui ont été empoisonnés par le nitrite d'amyle, on peut découvrir, à l'aide du spectroscope, la raie d'absorption de la méthémoglobine.

§ 43. **Corps étrangers dissous dans l'alcool.** — Lorsqu'on a constaté un *empoisonnement par l'alcool*, il faut encore rechercher si l'alcool ingéré n'était pas mélangé de *corps étrangers*, qui souvent ont une action plus fâcheuse que lui.

L'origine de ces corps étrangers est très variable. Il y en a qui proviennent (comme les alcools amylique, propylique, etc.) d'une rectification incomplète du liquide alcoolique; d'autres ont été ajoutés soit dans un but frauduleux (alcool méthylique), soit pour communiquer à la boisson alcoolique un aspect ou un goût déterminés ou certaines propriétés. Dans cette classe de corps doivent aussi être placées les couleurs que l'on emploie pour colorer les liqueurs, les huiles essentielles et les substances analogues avec lesquelles on les mélange; enfin, nous mentionnerons encore certaines substances médicamenteuses amères, comme, par exemple, l'aloès, l'agaric blanc, la myrrhe, etc., dont la présence dans des eaux-de-vie de mauvaise qualité a attiré l'attention de l'autorité. Il faut aussi ne pas oublier que l'on peut également rencontrer du cuivre.

§ 44. **Alcool amylique.** — Les homologues de l'alcool éthylique (alcools amylique, butylique, propylique, etc.) ne peuvent être découverts que difficilement par les moyens chimiques, même lorsqu'ils se trouvent en grande quantité dans le liquide soumis à la recherche. L'odeur permet souvent de reconnaître avec certitude la présence de ces substances, mais celles-ci sont généralement en quantité trop faible pour pouvoir être isolées.

La recherche de l'*alcool amylique* (huile de pommes de terre) est celle qui réussit le plus facilement, parce que son

point d'ébullition élevé (132°) permet de le séparer de l'alcool éthylique avec assez de facilité. Outre qu'il se distingue par son odeur particulière, il est caractérisé par la propriété de se transformer en acide valérianique lorsqu'on le chauffe avec du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique. Si l'on sature par la soude l'acide valérianique ainsi formé et si l'on chauffe le sel sec avec de l'alcool et de l'acide sulfurique, il se forme de l'éther valérianique, reconnaissable à son odeur de framboises. Des mélanges d'eau et d'alcool contenant de l'huile de pommes de terre, celle-ci peut être séparée par agitation avec de l'éther de pétrole, de l'éther ou du chloroforme. Lorsque le véhicule employé pour l'agitation s'est évaporé, on sent nettement l'odeur de l'alcool amylique. Lorsqu'on met ce résidu en contact avec de l'acide sulfurique concentré, il se colore, suivant les proportions employées, en rouge pâle (1 : 1), en rouge cerise ou en violet (2 : 1), en bleu (6 : 1) et en vert. Si l'on mélange 10 gouttes d'alcool contenant de l'huile de pommes de terre et 10 gouttes d'aniline incolore avec 4 ou 5 gouttes d'acide chlorhydrique, on obtient également une coloration rouge. Cependant, d'après *Förster*, celle-ci n'apparaîtra que si l'huile de pommes de terre renferme du furfurol et des substances analogues.

Mais pour les raisons déjà indiquées précédemment, la recherche chimique des homologues de l'alcool éthylique dans l'échantillon d'alcool que l'on a isolé d'un cadavre est toujours impossible. Nous connaissons trop peu la nature chimique de quelques-unes de ces substances pour pouvoir nous prononcer. Ce n'est que pour un petit nombre de liqueurs commerciales que l'on a trouvé des réactions qui permettent d'en reconnaître l'origine avec quelque certitude (voy. plus haut). Ainsi, l'alcool préparé avec les *pommes de terre* et les *betteraves* , et rectifié d'une manière incomplète, se colore en rougeâtre, quand on en verse 3 volumes sur 1 volume d'acide sulfurique concentré. Les *esprits de vin et de grains* et l'alcool pur, traités de la même manière, resteront incolores ou prendront une coloration brune, s'ils ont séjourné pendant quelque temps dans les tonneaux. Le *rhum* et le *cognac véritables* conservent leur odeur quand on leur ajoute le tiers de leur volume d'acide sulfurique concentré ; ces mêmes liqueurs fabriquées artificiellement

perdent tout leur arôme sous l'influence du réactif précédent.

§ 45. **Alcool méthylique.** — Pour reconnaître si de l'alcool méthylique (esprit de bois) a été mélangé à un alcool de vin, on dissout 125 centigr. de bichromate de potassium dans 125 centigr. d'eau, et l'on ajoute 30 gouttes de l'alcool suspect et 20 gouttes d'acide sulfurique concentré. Après dix minutes de mélange, on neutralise par de la chaux, on filtre et on décompose la liqueur par de l'acétate de plomb. On filtre de nouveau et on concentre le liquide jusqu'à ce qu'il ne pèse plus que 7,5 gr.; on l'introduit dans un tube avec de l'acide acétique et de l'azotate d'argent et l'on chauffe presque jusqu'à l'ébullition; l'azotate d'argent doit être réduit. Voici ce qui s'est passé : l'alcool méthylique dans la première partie de la réaction s'est transformé en acide formique et celui-ci réduit ultérieurement l'azotate d'argent; le dépôt argentique reste adhérent aux parois du verre. Cet essai peut être mis à profit également pour reconnaître si le liquide obtenu par distillation de matières suspectes, dans les expériences précédemment décrites, est de l'esprit de bois ou de l'alcool, puisqu'il permet de découvrir la présence du premier, mais non celle de l'alcool éthylique¹.

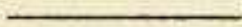
On peut encore faire l'essai de la manière suivante : On ajoute au liquide distillé 2 à 3 gouttes d'une solution très étendue de sublimé corrosif, ou mieux encore, pour 2 grammes de liquide, 8 à 9 gouttes du mélange suivant : iodure mercurique, 0,972 gr.; iodure de potassium, 1,62 gr.; eau, 32 gr.; solution potassique, 32 gr. On verse un excès de potasse et l'on chauffe légèrement; le précipité se dissout s'il y a de l'esprit de bois. La solution est alors divisée en deux parties : l'une d'elles, portée à l'ébullition, donne un précipité flocon-

¹ Voy. *Zeitschrift f. Chem.*, t. II, p. 190, et *Zeitsch. f. analyt. Chemie*, t. IV, p. 240. Pour découvrir l'alcool éthylique à côté de l'esprit de bois, on chauffe avec 2 vol. d'acide sulfurique concentré et on fait arriver dans de l'eau les vapeurs qui se dégagent. L'éthylène mis en liberté par l'alcool éthylique n'est pas dissous, mais l'éther méthylique entre en dissolution. L'éthylène peut être absorbé par le brome (Berthelot, *Union pharmaceutique*, t. XVI, p. 441, 1875).

neux blanc jaunâtre ; l'autre, neutralisée par l'acide acétique, précipite déjà à froid ¹.

Il est presque impossible de distinguer à l'odeur l'alcool méthylique pur d'avec l'alcool éthylique. Mais, comme les produits livrés au commerce sont ordinairement assez impurs, par suite de leur mélange avec des matières empyreumatiques qui se sont produites pendant la distillation du bois, l'esprit de bois commercial est toujours facile à reconnaître. L'alcool méthylique ne donne pas la réaction de l'iodoforme, et lorsqu'il la donne c'est qu'il renferme de l'alcool éthylique, de l'aldéhyde, de l'acétone, etc. (voy. p. 35, note 2).

L'alcool méthylique entre en ébullition dès la température de 58°,69 ; et sa densité (à 0°) est de 0,8142. Il est incolore et miscible en toutes proportions avec l'eau, l'alcool et l'éther. Il brûle avec une flamme éclairante, forme comme l'alcool éthylique des combinaisons cristallines avec la baryte et le chlorure de calcium et convertit le potassium et le sodium en méthylates.



§ 46. **Huiles essentielles.** — On peut aussi demander quelquefois à l'expert si l'objet soumis à son examen renferme une huile essentielle, parce que quelques-unes de ces substances sont fréquemment employées pour provoquer des avortements (essence de sabine), d'autres comme médicaments ou même comme antidotes (essence de térébenthine).

On peut quelquefois répondre à cette question en distillant l'objet (dans les cas d'empoisonnement, le contenu de l'estomac et de l'intestin) avec de la vapeur d'eau. On isole à l'état pur les essences en agitant le distillatum aqueux avec de l'éther de pétrole aussi léger que possible ². Ce liquide décanté et évaporé à la température ordinaire abandonne l'essence. L'évaporation doit se faire dans un vase en verre à parois parallèles ; on évite ainsi les pertes résultant de

¹ Voy. *Zeitschr. f. anal. Chem.*, loc. cit., et t. III, p. 504 ; voy. aussi Riche et Bardy, *Union pharmaceutique*, t. XVI, p. 142.

² Pour obtenir de l'éther de pétrole aussi inodore que possible, on peut le rectifier plusieurs fois sur de l'axonge.

l'attraction superficielle du verre pour les solutions de pétrole. Je me suis assuré que ce procédé réussit avec les essences les plus usitées; seulement il ne faut jamais perdre de vue l'évaporation et s'arrêter au moment où le pétrole est volatilisé, car, à partir de ce moment, c'est l'essence elle-même qui se volatiliserait (voy. aussi § 161, III).

La distinction des essences entre elles est le plus souvent abandonnée à notre odorat; cependant la chimie possède aussi maintenant quelques moyens de diagnose (Essence d'amandes amères, voy. § 60 et 75.) — L'essence de *Ledum palustre*, traitée par l'acide sulfurique, devient peu à peu partiellement cristalline, et la portion liquide se colore en brun rouge ou en violet; avec le même acide et le perchlorure de fer il se produit une coloration violette, et rouge cerise ou de vin si l'on opère en solution chloroformique. L'essence de moutarde est rubéfiante et vésicante (voy. § 82).

J'ai publié sur cet objet, dans Pharm. Journ. and Trans., t. V, p. 6, et Archiv. für Pharm., t. IX (1878), des mémoires dont je vais donner quelques extraits.

Comme réactifs, je recommande surtout : I, une solution étherée de brome (1 : 20); II, de l'hydrate de chloral impur qui doit colorer en rouge groseille intense l'essence de menthe poivrée; III, de l'acide chlorhydrique alcoolisé; IV, de l'acide sulfurique pur; V, le réactif de *Fröhde* (voy. § 159, 16 e); VI, l'acide azotique fumant; VII, l'acide picrique; VIII, un mélange de 6 vol. d'acide sulfurique concentré pur avec 1 vol. d'une solution aqueuse de perchlorure de fer (1 : 20). Quelques-unes des essences les plus importantes se comportent comme il suit avec ces réactifs.

L'essence de *térébenthine* reste incolore avec I; elle devient peu à peu rougeâtre pâle avec II; brun jaune avec III; brun rouge, puis rouge de sang avec IV et V; rouge, en produisant un bouillonnement, avec VI. L'acide picrique n'est facilement dissous par l'essence de *térébenthine* que si l'on chauffe, et alors il se produit quelquefois, si l'essence est résinifiée, une coloration brun rouge. La solution donne en se refroidissant un dépôt cristallin. Avec VIII, l'essence de *térébenthine* se colore en brun bordé de rouge.

L'essence de *cumin* reste incolore avec I et II; avec III, elle devient peu à peu rouge brun foncé et dépose des cristaux;

avec IV, elle se colore en jaune gomme-gutte, puis en rouge carmin ou rouge cerise; avec V, en jaune foncé et passe rapidement au rouge carmin; avec VIII, en jaune orangé et en rouge cerise; avec VI, elle prend, en produisant un bouillonnement, une belle couleur rouge, qui passe ensuite au brun. A froid, elle dissout facilement l'acide picrique.

L'essence de citron reste incolore avec I; avec II, elle devient peu à peu jaunâtre et rouge pâle; avec III, jaune, puis rouge cerise; avec IV, brun jaune, puis brune; avec V, brun orangé foncé; avec VI, rouge en produisant un bouillonnement. Avec l'acide picrique, elle se comporte comme l'essence de térébenthine. Avec VIII, elle se colore également comme l'essence de térébenthine.

L'essence de girofle reste d'abord incolore avec I et devient plus tard vert clair ou jaune verdâtre; avec II, elle se colore peu à peu en vert bleu et en rouge, à chaud; avec III, en brunâtre; avec IV et VIII, en brun rouge, puis en rouge de sang, en bleu et rouge cerise; avec V, en rouge de sang foncé, puis en rouge cerise; avec VI, en brun rouge. Avec l'acide picrique, elle se comporte comme l'essence de cumin.

L'essence de romarin devient avec I peu à peu verdâtre clair, puis rose; avec II, violet pâle disparaissant rapidement; avec III, brun rouge, puis rouge cerise; avec IV, brun jaune, puis brun rouge; avec V, brun jaune; avec VI, rouge et brun. Avec VII, elle se comporte comme l'essence de cumin.

L'essence de menthe crépue devient peu à peu bleu verdâtre avec I; bleuâtre sale avec II; rouge cerise ou rouge violet avec III; brun jaune, puis rouge cerise avec IV et VIII; orange foncé, puis brun clair avec V; brun jaune avec VI; vert olive à chaud, avec VII.

L'essence d'anis reste d'abord incolore, puis devient peu à peu rouge avec I; avec II, elle se colore peu à peu en jaunâtre et en brunâtre; avec III, en vert, puis en violet; avec IV et V, en brun jaune, puis en rouge cerise; avec VIII, également et enfin en violet; avec VI, elle brunit en produisant un bouillonnement. Elle dissout facilement VII en donnant une liqueur orange.

L'essence de genévrier devient rapidement bleu gris avec I; peu à peu vert foncé avec II; rouge cerise foncé avec III;

brune, puis cerise avec IV, V et VIII. Avec VI et VII, elle réagit comme l'essence de térébenthine.

L'essence de cubébe devient peu à peu bleue et bleu violet avec I; d'un beau bleu avec II; violet foncé et rouge cerise avec III; jaune gomme-gutte bordé de rouge avec IV; jaune gomme-gutte, puis rouge groseille avec V; verte avec VI. Avec VII, elle se comporte comme l'essence de térébenthine. Avec VIII, elle finit par devenir bleue.

L'essence de copahu se colore en bleu foncé avec I; en vert foncé avec II; en rouge violet foncé avec III; en brun jaune, puis en rouge cerise au bout de 24 heures avec IV et V; en brun, puis en rouge et enfin en violet bleu avec VI; avec VIII, elle finit par devenir bleue. Avec VII, elle réagit comme l'essence de térébenthine.

L'essence de menthe poivrée se colore en violet avec I; en rouge groseille avec II; en vert olive, puis en violet foncé avec III; en brun et au bout de 24 heures en rouge cerise avec IV et V; en brun (en rouge au contact des vapeurs nitreuses) avec VI. L'acide picrique est dissous en vert foncé pur à chaud par l'essence de menthe poivrée.

L'essence de sabbine devient rougeâtre pâle et violette avec III; reste incolore avec I et II; IV la colore en brun orangé avec un bord rouge apparaissant graduellement; V et VI en brun jaune, et avec VI, il se produit un bouillonnement; VII est dissous seulement à chaud et la solution est jaune brunâtre. Avec VIII, elle finit par devenir rouge cerise.

Si l'on mélange des huiles essentielles avec leur volume de chloroforme et si ensuite on ajoute de l'acide sulfurique concentré pur ou un mélange de ce dernier avec du perchlore de fer, il se produit aussi des colorations parfois très caractéristiques, et de telle sorte que le chloroforme qui se sépare et l'acide peuvent tous les deux être colorés. Ainsi on observe au bout d'une demi-heure ou de quelques heures les colorations suivantes :

Avec l'acide sulfurique et le chloroforme :

ESSENCE.	ACIDE.	CHLOROFORME.
De menthe poivrée et de menthe crépue..	brun rouge	rouge vineux
D'anis et de fenouil.....	rouge cerise	rouge vineux
De girofle.....	brun rouge	vert olive

ESSENCE.	ACIDE.	CHLOROFORME.
De cubèbe.....	brun rouge	rouge vineux
De copahu.....	orangé	incolore
De sabine.....	rouge de sang	brun clair

Avec l'acide sulfurique mélangé de perchlorure de fer :

ESSENCE.	ACIDE.	CHLOROFORME.
De menthe poivrée et de menthe crépue..	brun	violet
De romarin.....	rouge cerise	violet
De girofle.....	rouge cerise	vert
De cubèbe.....	brun	violet
De copahu.....	brun	violet
De genévrier.....	brun noir	violet ou bleu

Le *thymol* chauffé avec de l'acide acétique et de l'acide sulfurique concentré se colore en un beau rouge; l'essence de *menthe poivrée*, traitée de la même manière, se colore en bleu.

Lorsque, dans un empoisonnement par une huile essentielle, on peut se procurer de l'urine de la victime, on peut aussi l'agiter avec de l'éther de pétrole, après l'avoir acidifiée avec de l'acide chlorhydrique et chauffée. A la suite de l'ingestion d'huiles essentielles, le résidu ainsi obtenu dégagait quelquefois, surtout à chaud, l'odeur caractéristique de l'essence ¹.

A la suite de l'ingestion de *baume de copahu*, l'urine contient un corps qui peut être isolé de l'urine acidifiée par agitation avec de l'éther et qui se dissout dans les acides avec une couleur rouge ². D'après *Quincke*, on peut, souvent

¹ L'odeur de violette que dégage l'urine à la suite de l'ingestion d'essence de térébenthine est souvent remplacée par l'odeur ordinaire de l'essence de térébenthine lorsqu'on la chauffe avec de l'acide chlorhydrique. Si l'on considère les résultats des expériences faites par *Wiedemann* et d'autres avec le camphre, il paraît probable que les essences en passant dans l'organisme donnent naissance à des combinaisons complexes (de la série des glucosides?), qui, elles-mêmes, sont décomposées par les acides. L'essence d'amandes amères se retrouve dans l'urine à l'état d'acide hippurique; les essences de girofle, de cannelle et d'anis paraissent subir la même transformation.

² *Union pharmaceutique*, 1882, p. 110; *Pharm. Centralhalle*, 1884, p. 471.

en mélangeant l'urine elle-même avec des acides minéraux, découvrir aussi ce corps à la suite de l'administration d'essence de copahu, mais non de résine de copahu pure. On voit alors apparaître une coloration d'abord rose et ensuite rouge pourpre. Voyez aussi pour les réactions de l'urine après l'ingestion d'essence de térébenthine : Ber. d. deutsch. chem. Ges., t. XV, p. 2752. *Betlesen* a observé dans l'urine, à la suite de l'ingestion d'essence de térébenthine, une substance réduisant les hydrates de cuivre et de bismuth, fermentant lentement et incomplètement, sans action sur la lumière polarisée et se décomposant rapidement au contact de l'acide chlorhydrique.

Les huiles essentielles peuvent se trouver dans les matières soumises à l'essai, soit à l'état isolé, soit avec les plantes qui les renferment. Il faut donc, lorsqu'on a découvert l'essence dans le contenu de l'estomac et de l'intestin, rechercher aussi s'il n'existe pas en même temps des débris de la plante qui la fournit. (Sabine, *Ledum palustre*, *Ruta graveolens*, baies de genévrier, fruits d'ombellifères : — fenouil, anis, cumin, coriandre, phellandrie, etc.)

Il peut aussi être utile de rechercher d'autres principes chimiques qui accompagnent les essences dans les plantes. Si l'on soupçonne la présence de *Ledum palustre* ou de sabbine, on peut rechercher l'*éricoline* et la *pinipicrine* d'après le § 101, IV; pour la rue on réussira peut-être à mettre en évidence la présence d'un alcaloïde volatil (§ 101, VII).

Dans les empoisonnements par les huiles essentielles, on trouvera quelquefois sur les muqueuses de l'estomac de nombreux points ecchymotiques de différentes grandeurs. Les inflammations ont surtout été signalées chez les personnes empoisonnées avec l'huile de sabbine. *Tardieu* et *Roussin* rapportent un cas dans lequel ils ont pu retirer du tube digestif de la victime de l'huile essentielle et de la poudre de sabbine.

§ 47. **Pièce de conviction.** — Si l'on a isolé quelques gouttes de l'huile essentielle, on peut la présenter comme *pièce de conviction*.

§ 48. **Camphre.** — Ce corps pourrait également se rencontrer dans une expertise. Il possède quelques propriétés qui lui sont communes avec les huiles essentielles, comme la volatilité, qui permettrait de l'isoler comme ces dernières,

l'insolubilité dans l'eau et la solubilité dans l'alcool et dans l'éther. Il est solide à la température ordinaire et facile à reconnaître à son odeur. Le chimiste devra instituer, dans les cas douteux, des expériences comparatives avec du camphre pur, et se rappeler que la présence de ce corps n'indique pas toujours une tentative d'empoisonnement, car c'est un médicament populaire, dont on fait un fréquent usage dans certaines contrées (voy. aussi § 31 et § 161).

§ 49. **Huiles grasses.** — Nous allons indiquer ici brièvement comment il faut s'y prendre pour retrouver quelques *huiles grasses*, comme l'huile de croton tiglium, l'huile de ricin, etc. On sait que ces deux corps ou les graines dont on les retire ont déterminé fréquemment des accidents. On sait aussi que les semences de ricin sont très toxiques à dose relativement faible ¹.

J'ai déjà, en parlant des essais préliminaires, indiqué l'importance qu'il y avait à rechercher la présence des restes de ces graines, ou celle de corps huileux en quantité anormale. Les fèces se prêtent également très bien à ces recherches. On peut isoler les corps gras en épuisant les matières desséchées par du pétrole ou de l'éther; les solutions éthérées abandonnent l'huile sous forme de gouttelettes huileuses, mais il est difficile de dire quel est le corps huileux que l'on a séparé, car les caractères chimiques nous font défaut. Il ne reste plus alors qu'à rechercher l'identité au moyen d'expériences physiologiques.

NITROGLYCÉRINE.

§ 50. **Généralités.** — Maintenant que la *nitroglycérine* ² est employée dans l'industrie comme matière explosible

¹ Voy. Houzé de l'Aulnoit, *Arch. gén. de méd.*, 1869, p. 284; Pécholier, *Journ. de chim. méd.*, 1869, p. 119; Little, *Med. Times*, 1870, 28 mai. Voy. pour un cas d'empoisonnement avec l'*Euphorbia latyris*, *Union pharm.*, t. XXII, p. 309.

² Elle est employée en médecine sous le nom de glonoïne. Pour le sautage des mines on se sert maintenant généralement d'un mélange de sable quartzeux ou de tripoli et de nitroglycérine (dynamite).

(huile détonante de Nobell), cette substance doit aussi attirer l'attention de l'expert.

§ 51. **Action.** — *Pelikan, Demme, Onsum, Albers* et d'autres expérimentateurs admettent que la nitroglycérine est toxique; *Eulenberg* n'attribue cette propriété qu'aux impuretés, non encore isolées jusqu'ici, qui souillent les produits commerciaux; le composé pur serait inoffensif. *Werber*¹ a affirmé de nouveau la toxicité de ce corps, mais il dit qu'elle diminue avec le temps. *Th. Husemann*² a observé une tentative d'empoisonnement sur l'homme.

§ 52. **Recherche de la nitroglycérine.** — Pour la recherche de la nitroglycérine on peut se baser sur sa solubilité dans l'alcool concentré. On ajoute assez d'alcool absolu aux matières à essayer pour que le liquide marque environ 95°. Les bases et les corps réducteurs (hydrogène sulfuré) doivent être éliminés, car la nitroglycérine se réduit très facilement sous leur influence en glycérine. On acidule faiblement avec de l'acide sulfurique; on laisse digérer le mélange à 40 ou 50° pendant vingt-quatre heures; on filtre et on distille les 5/6 du liquide alcoolique dans une cornue chauffée au bain-marie. Le résidu est agité avec de l'éther, qui dissout la nitroglycérine et l'abandonne par l'évaporation spontanée sous forme d'une huile incolore ou jaunâtre. On pourrait dans certains cas épuiser directement les matières par l'éther. *Husemann* et *Nyström* se sont servis de ce dernier dissolvant pour retirer la nitroglycérine des organes. *Nyström* recommande cependant, lorsqu'il y a trop de corps gras, de substituer à l'éther l'alcool méthylique. De la dissolution dans ce dernier liquide ou dans l'alcool ordinaire, on peut précipiter de nouveau la nitroglycérine en ajoutant de l'eau. *Werber* a employé le chloroforme, mais ce liquide dissout également une quantité trop forte de corps gras.

¹ *Deutsche Klinik*, 1866, n° 49, et 1867, n° 40.

² *Deutsche Klinik*, 1867, n° 18 et 19. *Honert, ibid.*, 1867, n° 9, et *Nyström, Upsala Lakare forenings Förhandling*, t. II, p. 232, ont rapporté d'autres cas d'empoisonnement. Voyez aussi *Panthele Memorab.*, t. VII, p. 158. — *Th. Husemann* a résumé tout ce qu'on savait sur ce corps en 1868 dans *Jarbuch f. Medicine*. — *A. Bruel, Des effets toxiques de la nitroglycérine*, Paris, 1874, a décrit des empoisonnements par les vapeurs qui se produisent dans l'explosion de la dynamite, etc.

§ 53. **Réactions de la nitroglycérine.** — Une goutte de nitroglycérine détone violemment quand on la frappe sur une enclume avec le marteau, ou quand on la chauffe sur une lame de platine. La même chose arrive lorsqu'on chauffe un peu de nitroglycérine dans un tube capillaire. Comme c'est un corps nitré, on le reconnaît aussi à la coloration rouge qu'elle communique à l'aniline ou à la brucine en présence d'acide sulfurique concentré. La nitroglycérine est insoluble dans l'eau et l'alcool étendu; elle se dissout dans l'alcool marquant au moins 95°, dans l'éther, les alcools amylique et méthylique, ainsi que dans le chloroforme; elle possède une saveur sucrée et aromatique. L'hydrogène sulfuré la transforme à la longue et surtout à chaud en glycérine, qui reste par l'évaporation sous forme d'un sirop très sucré, qui est soluble dans l'alcool et qui, chauffé avec du bisulfate de potassium sec, répand l'odeur caractéristique d'acroléine. L'ébullition avec la potasse la décompose en glycérine et en azotate de potassium.

§ 54. **Matières à analyser.** — La nitroglycérine doit être recherchée dans le contenu du tube digestif ou les matières vomies; souvent on pourra la retrouver sous forme de gouttelettes huileuses, que l'on peut quelquefois isoler mécaniquement. *Werber* a pu la retirer du contenu de l'estomac d'un cadavre entré déjà en putréfaction. Dans tous les cas elle n'est résorbée que lentement, et nous ignorons complètement la nature des transformations qu'elle subit dans l'économie. *Werber* l'a recherchée en vain dans l'urine, le sang et le foie. *Bruel* pense au contraire que la nitroglycérine produit dans le sang des altérations analogues à celles auxquelles donnent lieu la nitrobenzine, le nitrite d'amyle, etc. Il dit que le sang des animaux empoisonnés par la nitroglycérine est coloré en brun et que, examiné l'état frais, il présente le spectre de la méthémoglobine.

NITROBENZINE.

§ 55. **Généralités.** — Ce corps est employé à la place de l'essence d'amandes amères dans la parfumerie et dans la fabrication des liqueurs et des bonbons; il porte dans le commerce le nom d'*essence de mirbane*. Il ne s'en consomme

ainsi que des quantités insignifiantes, mais l'industrie des matières colorantes en emploie pour la préparation des couleurs d'aniline.

§ 56. **Action physiologique.** — *Letheby* rapporte des cas d'empoisonnements par la nitrobenzine ¹ qui se sont terminés par la mort; une fois le patient avait séjourné très longtemps dans une atmosphère imprégnée de vapeurs de nitrobenzine; d'autres fois la victime en avait avalé par méprise une certaine quantité. *Bergmann* ² rapporte quelques expériences faites par lui-même et par d'autres sur des animaux; l'animal s'étourdit très vite, il a des vertiges; son haleine a l'odeur caractéristique du toxique; il tombe dans le coma et meurt dans le sopor; les muqueuses de l'estomac et de l'intestin sont pâles; les poumons présentent des points ecchymotiques; les sinus de la dure-mère sont gorgés de sang, le sang et les urines répandent l'odeur caractéristique de la nitrobenzine. Ce corps n'est absorbé que lentement; cette circonstance nous explique pourquoi l'apparition des symptômes d'empoisonnement peut tarder souvent quelques jours. Il n'est pas rare de retrouver à l'autopsie des gouttelettes huileuses adhérentes aux parois du tube digestif; on peut les isoler à l'aide du jet d'une pissette ou les dissoudre dans de l'éther.

§ 57. **Absorption.** — La nitrobenzine, d'après les expériences de *Letheby*, serait toxique parce qu'elle se transforme dans l'économie en aniline; cette transformation se ferait sous l'influence d'agents réducteurs; il annonce avoir retrouvé des traces d'aniline dans le cerveau et l'urine (parfois même dans le foie et dans l'estomac) d'animaux auxquels il avait injecté de la nitrobenzine. *Guttman*, *Bergmann*, *Jüdel* et d'autres, en répétant ces expériences n'ont jamais réussi à déceler la moindre trace d'aniline. Il n'est pas probable que la réduction de la nitrobenzine se fasse dans le

¹ *Med. chir. Review*, 1863, et *Wittstein*, *Vierteljahrschr.*, t. XIII, p. 562. *V. Schenck* et *Müller*, *Vtjsh. f. ger. Med.* N. série, t. II, p. 327; *Kreuser*, *Med. corr. Bl. f. Wurtemberg*, t. XXXVII, n° 26. *Riefkohl*, *Deutsche Klinik*, 1868, p. 169; *Arch. f. Pharm.*, 1873, p. 167; *Fellelar*, *Ungar. Wochenschr. f. Pharm.*, 1874, etc.

² *Prager, Med. Vierteljahrschrift*, 1866, p. 109. *Guttman*, *Arch. f. Anat. und Phys.*, 1866, p. 241.

sang, mais elle pourrait se produire dans les intestins, de telle sorte qu'outre la nitrobenzine non décomposée, dont la présence dans le sang ne peut être niée, il serait aussi absorbé un peu d'aniline ou de ses sels. Bien que celle-ci ne puisse jamais se trouver qu'en petite quantité, le chimiste expert ne doit pas perdre de vue qu'il peut la rencontrer dans le sang, le contenu de l'estomac ou l'urine.

Des recherches approfondies sur l'action de la nitrobenzine ont été effectuées par *Jüdel*, qui en 1876 a réuni les cas d'empoisonnements par la nitrobenzine (42) connus jusqu'à cette époque ¹. Avec *Filehm* ², il compare les effets de la nitrobenzine avec ceux de l'acide prussique, et montre que la nitrobenzine rend le sang impropre à absorber l'oxygène. *Lewin* ³ a aussi constaté que la nitrobenzine agit sur le sang, sur l'hémoglobine. Le sang des personnes qui ont succombé à un empoisonnement par la nitrobenzine a été trouvé par lui coloré en brun ou brun noir, et il fallait y faire passer pendant longtemps un courant d'air pour rétablir la couleur rouge du sang normal. *Lewin* a observé dans le spectre du sang à la suite d'ingestion de nitrobenzine la raie d'absorption de l'hématine, que *Saarbach* considère comme appartenant à la méthémoglobine. *Saarbach* ⁴ a fait quelques expériences avec l'*azobenzol*, le corps qui se trouve entre la nitrobenzine et l'aniline, et il a vu que ce poison produit l'hémoglobinurie, que le sang et l'urine des animaux empoisonnés avec ce toxique offrent les raies d'absorption de la méthémoglobine.

§ 58. **Recherche de la nitrobenzine.** — Cette recherche ne présente pas de grandes difficultés, car la nitrobenzine est insoluble et des traces de ce corps sont encore reconnaissables à leur odeur caractéristique ⁵. En soumettant les matières à la distillation, la nitrobenzine passera en même temps que l'eau; cette distillation doit surtout être recom-

¹ *Die Vergiftung mit Blausäure und Nitrobenzol in forens. Beziehung*, Erlangen, 1876.

² *Arch. f. exp. Pathol. und Pharmacol.*, t. IX, p. 29 (1877).

³ *Arch. f. pathol. Anat.*, t. LXXVI, p. 443 (1879).

⁴ *Centralbl. de Med.*, 1881, n° 39.

⁵ Voy. aussi Jacquemin, *Union pharmaceutique*, t. XVI, p. 172 et 200 (1875).

mandée lorsque la quantité du poison que l'on s'attend à trouver est trop faible pour qu'il soit possible d'effectuer une séparation mécanique. L'opération se fait dans un appareil distillatoire chauffé dans un bain de chlorure de calcium. La distillation terminée, on trouvera la nitrobenzine mélangée avec de l'eau dans le distillatum. Pour la séparer complètement de celle-ci on peut procéder comme pour les huiles essentielles (§ 46). Quelques gouttes introduites dans un petit tube qu'on scellera peuvent être gardées comme *pièce de conviction*.

§ 59. **Caractères chimiques.** — La *nitrobenzine* est un liquide huileux incolore ou légèrement jaunâtre; sa densité est de 1,209; son odeur est caractéristique et rappelle celle de l'essence d'amandes amères (le produit du commerce a parfois une odeur moins vive, ce qui est dû à la présence des dérivés nitrés homologues : nitrotoluol, etc.). Elle bout à 213° et cristallise à + 3°; elle est insoluble dans l'eau et soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther.

On peut transformer une partie de la nitrobenzine que l'on a isolée en aniline; pour cela on la dissout dans de l'alcool et on verse cette solution dans un tube un peu large avec de la poudre de zinc et un peu d'acide chlorhydrique dilué; après 10 ou 15 minutes de dégagement d'hydrogène, on neutralise avec de la potasse, puis on ajoute de l'éther qui dissout l'aniline; on reprend ce traitement deux ou trois fois et l'on évapore l'éther à la température ordinaire. La réduction peut se faire également par un mélange de fer et d'acide acétique; en distillant à sec le résidu de la réaction lorsque le dégagement d'hydrogène a cessé, il passe de l'acétate d'aniline (nous verrons dans le § 272 comment on caractérise l'aniline).

§ 60. **Caractères distinctifs de la nitrobenzine et de l'essence d'amandes amères.** — La première, soumise au traitement qui vient d'être indiqué, se transforme en aniline tandis que l'essence d'amandes amères n'est pas modifiée (voy. § 46). Si l'on a à sa disposition des quantités un peu grandes (5 à 8 gouttes environ) de nitrobenzine, on peut aussi employer le procédé suivant, recommandé par moi¹.

¹ Voy. *Pharm. Zeitschr. f. Russland*, t. II, p. 232.

On mélange la substance avec 4 ou 5 gouttes d'alcool et l'on ajoute un morceau de sodium gros comme une lentille tout au plus. Le métal se recouvre d'un enduit blanc floconneux, et le liquide ne brunit pas avec l'essence d'amandes amères; la nitrobenzine se colore au contraire immédiatement en brun foncé. L'essence d'amandes amères se dissout dans une solution aqueuse de bisulfate de sodium, dans laquelle la nitrobenzine est insoluble. Un mélange de deux parties d'huile avec une partie de solution de potasse, se colore en vert en présence de la nitrobenzine. L'eau sépare deux couches, une inférieure jaune et une inférieure verte. Cette dernière devient rouge avec le temps.

§ 61. **Recherche de la nitrobenzine dans les liqueurs alcooliques.** — Si l'on voulait rechercher la nitrobenzine dans une liqueur ou une eau-de-vie, on soumettrait le liquide à une distillation *fractionnée*, effectuée à une température aussi basse que possible, afin d'éliminer l'alcool. Mais, très fréquemment, il suffit d'évaporer à la moitié ou au tiers environ le liquide à essayer, et l'on peut ensuite extraire la nitrobenzine du résidu avec de l'éther. Enfin, on pourrait aussi, après avoir mélangé la liqueur suspecte avec de l'eau, enlever la nitrobenzine en agitant le mélange avec de l'éther.

ACIDE PHÉNIQUE (HYDRATE D'OXYDE DE PHÉNYLE, PHÉNOL, ACIDE CARBOLIQUE, ALCOOL PHÉNYLIQUE) ET CRÉOSOTE.

§ 62. **Généralités.** — L'*acide phénique* et la *créosote* sont employés comme désinfectants et comme médicaments. Le premier constitue le principal élément de la créosote préparée avec le goudron de houille et de l'huile lourde de goudron de houille. Bien que l'odeur et la saveur de l'acide phénique soient extrêmement désagréables, on a cependant observé plusieurs fois des empoisonnements accidentels par cette substance. On a également observé des empoisonnements criminels ¹ et des suicides par le phénol. On a vu très fréquemment des phénomènes d'intoxication à la suite de l'usage externe de l'acide phénique dans des affections

¹ Voy. *N. Jahrb. f. Pharm.*, t. XXXV, p. 209, et XXXVI, p. 129. Husemann et Hummethun ont constaté que la créosote et l'acide phénique avaient des propriétés physiologiques assez différentes.

chirurgicales, et il semble que les différents individus ne sont pas également sensibles pour ce médicament. Des expériences effectuées sur des animaux ont démontré que ce corps, administré à l'intérieur, produit des effets extrêmement énergiques, qui sont dus en partie, du moins lorsque l'acide est concentré, à la coagulation des matières albuminoïdes. On a constaté chez les animaux une coloration blanche et un durcissement des parties en contact avec le toxique, des ecchymoses et des inflammations plus ou moins vives de tout le tube digestif. Ces dernières font défaut lorsque, la dose ingérée étant très forte, la mort est survenue très rapidement ou lorsque la victime n'a pris que des solutions très étendues. Dans ce dernier cas, il se produit fréquemment de l'ictère et l'urine offre les réactions des acides biliaires. La coloration foncée que l'urine présente souvent à la suite de l'usage externe de solutions aqueuses d'acide phénique, ne paraît pas être due au pigment biliaire. L'estomac et l'intestin des personnes empoisonnées par cet acide en exhaleront toujours l'odeur, et il en sera de même pour le sang et les organes riches en sang si on les chauffe avec un peu d'acide sulfurique. Généralement une partie du poison passe dans l'urine sous forme d'acide sulfophénique, qui se dédouble en acide sulfurique et phénol lorsqu'on le fait bouillir avec des acides minéraux. L'urine chauffée avec des acides doit dégager l'odeur de l'acide phénique; mais cette odeur doit être très prononcée si l'on veut en tirer une conclusion, parce que de petites quantités d'hydrate d'oxyde de phényle peuvent aussi se rencontrer dans le produit de la distillation de l'urine normale ¹. L'acide sulfophénique mentionné précédemment existe aussi dans l'urine normale, et, en distillant celle-ci après addition de 5 p. 100 d'acide sulfurique et dosant le phénol sous forme de tribromophénol, on trouve, d'après les expériences de *Munk* ² et

¹ Voy. Städelér, *Annal. d. Ch. u. Ph.*, t. LXVII, p. 360 et t. LXXVII, p. 17; W. Hoffmann, *Beitr. z. Kenntniss der phys. Wirk. der Carbol-säure et des Kamphers*, Dorpat, 1866; Bäumann, *Ber. d. deutsch chem. Ges.*, t. IX, p. 54, 1389, 1715 et 1747, et *Arch. f. Physiol.*, t. XIII, p. 285; Brieger, Nencky, Munk, Cloëtta et Schaar, in *Arch. f. Pharm.*, 1881, p. 4; Buliginski, *Med. chem. Untersuchungen*, Heft II, p. 234.

² *Arch. f. Physiol.*, t. XII, p. 144.

celles de *Cloëtta* et *Schaar*, 4 à 7 milligr. de tribromophénol (1/400 000 à 1/500 000) dans la quantité émise en vingt-quatre heures (environ 1 litre). Mais il peut aussi arriver dans certaines maladies (obstruction intestinale, etc.) que la quantité de la substance qui, dans l'urine, donne naissance au phénol, subisse une augmentation considérable, sans que du phénol ait été introduit dans le corps. Comme l'ont montré *Nencky*, *Salkowsky* et d'autres ¹, cette substance se produit en même temps que de l'indol dans la décomposition des matières albuminoïdes sous l'influence du ferment pancréatique. La quantité doit par suite augmenter dans les cas où la décomposition par le suc pancréatique dans l'intestin est plus grande, et le phénomène doit aussi dépendre du genre d'alimentation. On a trouvé que les carnivores éliminent en général par leur urine beaucoup moins d'acide sulfophénique que les herbivores. Mais on a aussi affirmé que parfois, à la suite de l'usage (interne surtout) de phénol, on ne peut pas en découvrir dans l'urine ², ce qui, dans tous les cas, est un motif pour ne pas attacher une trop grande importance à la présence de ce corps dans l'urine. De même on ne peut conclure qu'il y a empoisonnement lorsqu'on ne rencontre que de petites quantités d'acide phénique dans le contenu de l'estomac, les restes d'aliments et surtout dans l'intestin, parce que ces traces d'acide pourraient avoir été introduites accidentellement (viandes fumées, castoréum, etc.) ou comme médicament, et elles pourraient aussi s'être formées dans la partie inférieure de l'intestin. Mais il en est autrement dans les cas, où, l'empoisonnement s'étant terminé par la mort, on peut isoler de grandes quantités de phénol de l'estomac, de l'intestin et d'autres organes. Comme le montre une expérience, effectuée par *Fleck* ³ à l'occasion d'un empoisonnement ayant eu une issue mortelle, on peut quelquefois extraire des cadavres à la suite d'un empoisonnement par l'acide carbo-

¹ *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, t. IX, p. 842.

² On sait que souvent, à la suite de l'usage externe de phénol, l'urine offre une teinte très foncée, mais aussi que l'intensité de la coloration n'est pas en rapport avec le degré de l'intoxication.

³ *Rep. f. anal. Chem.*, Jahrg. II, n° 19 (1883).

lique de très grandes quantités de cet acide. On a trouvé dans 701 grammes d'une masse composée de la paroi et du contenu de l'estomac et de l'intestin grêle 1,255 gr. d'acide phénique; dans 616 gr. de foie, de rate, de reins et de sang, 0,719 gr.; dans 24,5 gr. d'urine, 0,0664 gr.; dans 497 gr. de poumon, de cœur et de sang, 0,262 gr.; dans 244 gr. de masse cérébrale, 0,0568 gr.

§ 63. **Séparation de l'acide phénique.** — On sépare l'acide phénique des matières organiques en soumettant celles-ci à la distillation après addition d'un peu d'acide sulfurique ou phosphorique. On peut aussi trouver l'acide phénique lors de la recherche des alcalis par agitation des matières avec des dissolvants (§ 161, III) ¹.

On reconnaîtra la présence de l'acide phénique dans le distillatum à son odeur caractéristique rappelant celle de la créosote. En agitant le liquide avec de l'éther ou de l'éther de pétrole, on peut rassembler l'acide et l'obtenir à l'état concentré en laissant évaporer la dissolution à la température ordinaire. On dissout le résidu dans l'eau avant de le soumettre à l'action des réactifs.

§ 64. **Caractères chimiques de l'acide phénique.** — L'hydrate d'oxyde de phényle doit être incolore ou légèrement jaunâtre; il est soluble dans l'éther et dans l'alcool; ses solutions sont neutres; sa densité, à 20°, est égale à 1,068. Traité par de l'acide azotique modérément concentré, il doit se transformer en acide picrique.

Un copeau de sapin imprégné d'une solution aqueuse d'acide phénique se colore en bleu lorsqu'on l'humecte avec de l'acide chlorhydrique concentré; cependant cette réaction n'est pas absolument sûre, car il y a du bois de sapin qui devient bleu ou vert par l'action de l'acide chlorhydrique seul. L'acide phénique produit sur la peau des taches blanches; il précipite les solutions d'albumine et de gélatine. Le sulfate ferrique colore en bleu lilas une solution à 1/2000. D'après Landolt, l'eau de brome précipite en blanc jaunâtre des solutions di-

¹ Voy. aussi Jacquemin, *Journ. de pharm. et de chim.*, t. XIX, p. 105 (1874), qui a employé, avec de légères modifications, ma méthode de recherche des alcalis, pour séparer l'acide carbolique de l'urine, du sang, du lait, etc., par agitation avec des dissolvants.

luées jusqu'à 1/43000; le précipité qui ne se forme que très lentement dans les liqueurs étendues a une structure cristalline.

Si, d'après *Lex*, on mélange une solution étendue d'acide carbolique avec 1/4 de son volume d'ammoniaque liquide, et si ensuite on ajoute quelques gouttes de solution de chlorure de chaux (1 : 20), il se produit, en chauffant doucement, une coloration bleu de roi, qui est encore reconnaissable avec des liqueurs diluées à 1/10000. La modification de *Flückiger*, qui consiste à étendre sur les parois d'une capsule en porcelaine le liquide chauffé avec de l'ammoniaque et à faire agir ensuite des vapeurs de brome, est encore plus exacte. *Plügge* a indiqué une autre réaction : on mélange la solution étendue d'acide carbolique avec une solution d'azotate de protoxyde de mercure contenant un peu d'acide azoteux et l'on chauffe. Il se produit une coloration rose, que j'ai vu apparaître encore plus belle en abandonnant à lui-même, sans le chauffer, un mélange d'acide carbolique, d'azotate de bioxyde de mercure et d'acide azoteux. Sensibilité 1 : 100 000. *Rice* verse un ou un demi-gramme de chlorate de potassium en poudre dans de l'acide chlorhydrique concentré; lorsque le chlore s'est dégagé pendant dix minutes, il ajoute un volume et demi d'eau et, après avoir éliminé le gaz chlore de la partie supérieure du vase, il verse assez d'ammoniaque liquide pour que celle-ci s'élève à 6 centimètres environ au-dessus du mélange. Une goutte d'un liquide contenant de l'acide carbolique produit dans la couche liquide ammoniacale une coloration rouge rose, ou brun rouge. Sensibilité 1 : 12 000. *Jacquemin* recommande pour la recherche de l'acide carbolique de le transformer en érythrophénate de soude. A cet effet, il mélange l'acide étendu de *beaucoup* d'eau avec une égale quantité d'aniline et d'hypochlorite de soude : il se produit une coloration bleu pur, qui passe au rouge si on ajoute un acide. La réaction se produirait encore avec une dilution à 1 : 66 000¹. Le réactif de *Fröhde* se colore en bleu vert avec le phénol,

¹ Voy. aussi Polacci, in *Gazetta Chim. ital.*, t. IV (1874). Mais il ne faut pas oublier en se servant de cette réaction que les solutions d'aniline un peu concentrées sont colorées en bleu par les hypochlorites, même en l'absence de phénol.

l'acide sulfomolybdique de *Davy* en bleu foncé. Aucune des réactions dont il vient d'être question, ne peut être effectuée avec l'urine, à moins que ce ne soit celle par le brome. Pour le dosage de l'acide phénique, dans le produit de la distillation de l'urine, *Giacosa* recommande de titrer avec une solution de brome jusqu'à ce qu'un volume de cette liqueur ait perdu la faculté de bleuir l'empois d'amidon. Le titre de la solution de brome doit être préalablement fixé avec une solution de phénol très étendue, parce que le précipité ne se formerait pas exactement d'après la formule théorique, mais contiendrait du brome en excès ¹. Si c'était de la créosote de goudron de hêtre qui aurait été employée pour l'empoisonnement, ces réactions sur la peau et sur les solutions d'albumine et de gélatine se produiraient également; il en serait de même si un produit commercial se composait principalement, comme cela a lieu le plus souvent, d'acide crésylique. Ce dernier fournirait aussi avec l'acide azotique une substance analogue à l'acide picrique. La séparation de cet acide crésylique se fait comme celle de l'acide phénique.

§ 65. **Distinction de l'acide phénique d'avec la créosote.**

— La réaction par le perchlorure de fer pourra être employée pour établir la distinction de l'acide phénique d'avec la créosote. Un mélange d'une goutte de créosote et d'une goutte de solution de perchlorure de fer (1 : 20) avec 2 c. c. d'alcool se colore en vert. Si l'on ajoute de l'eau, le liquide se décolore, et une partie de la créosote se sépare. S'il y a de l'acide phénique, le mélange, après l'addition de l'eau, prend une coloration bleu lilas persistante. Malheureusement cette réaction ne peut être employée que pour la créosote tout à fait pure, et on ne connaît jusqu'à présent aucun moyen pour reconnaître la créosote mélangée avec de l'acide carbolique ². Dans la réaction de *Lex* la créosote pure se colore en brun ou en verdâtre. J'ai vu réussir la réaction de *Plugge* et celle de *Flückiger* avec de la créosote pure. Ce dernier a aussi observé la réaction de *Rice* avec la créosote. *Morson* a

¹ *Zeitsch. f. physiol. Chem.*, t. VI, p. 43 (1882).

² *Voy. du reste Baumann, Zeitsch. für anal. Chem.*, t. XXII, p. 139 (1883).

bien indiqué que la créosote est difficilement soluble dans la glycérine (un peu étendue), tandis que l'acide carbolique y est miscible en toutes proportions; mais cette différence ne peut pas nous satisfaire complètement.

COMPOSÉS TOXIQUES DU CYANOGENE : ACIDE CYANHYDRIQUE, ETC.

§ 66. **Généralités.** — Je ne connais pas un seul empoisonnement dû au *cyanogène*; ce corps est, il est vrai, très toxique, mais son état gazeux ne le met pas à la portée de tout le monde, et ses solutions aqueuses et alcooliques s'altèrent trop facilement. De très faibles doses de ce corps suffisent cependant pour tuer un homme.

L'*acide prussique* ou *cyanhydrique*, les *cyanures solubles* comme ceux de *potassium* et de *mercure*¹, les *cyanures insolubles* qui sont facilement décomposés par les acides affaiblis, comme le *cyanure de zinc*, déterminent souvent des empoisonnements volontaires ou accidentels. L'action de tous ces corps est la même, car ils doivent leurs propriétés toxiques à l'acide qui est mis en liberté par les sucs digestifs; le cyanure de mercure seul fait exception, puisque ce sel possède à la fois les propriétés des sels mercuriques et celles des composés du cyanogène. Les *prussiates jaune* et *rouge*, et le *ferrocyanure de zinc*, si fréquemment employés dans la pratique, ne sont pas toxiques et ne doivent pas nous arrêter.

§ 67. **Acide prussique.** — L'acide prussique ou cyanhydrique est employé en médecine sous forme de solution aqueuse (avec 2 à 3 p. 100 d'acide anhydre); il est contenu en outre dans l'*eau distillée d'amandes amères* (0,14 p. 100), l'*eau distillée de laurier-cerise* (0,07 à 0,1 p. 100), et en très petite quantité dans le *kirsch*, dans l'*eau d'amandes amères diluée* et l'*eau de Prunus padus*; tous ces médicaments sont préparés par distillation des amandes amères ou de certaines parties de plantes de la famille des amygdalées; l'acide prussique qu'ils renferment provient des glucosides renfermés dans ces plantes, l'*amygdaline* et la *laurocératine*, qui sous l'influence d'un ferment (émulsine, etc.) ou d'un acide étendu

¹ *Intoxication par le cyanure de potassium*, Dissert. d'Oseig, Leipzig, 1866; *Intoxication par le cyanure de mercure*, Tolmatscheff, *Med. ch. Unters.*, t. II, p. 285.

et en présence d'eau sont décomposés en acide prussique, essence d'amandes amères et sucre. Comme les parties de plantes dont il s'agit contiennent presque toutes le ferment qui donne naissance à l'acide prussique, elles doivent être signalées comme la source de laquelle peut provenir l'acide cyanhydrique trouvé dans une recherche chimico-légale. Et, en effet, on a observé des empoisonnements par les *amandes amères* (dont les symptômes ne sont pas d'ailleurs absolument semblables à ceux de l'intoxication par l'acide prussique), par des aliments, des confitures, etc., dans la composition desquels les amandes amères entraient en trop forte proportion, des liqueurs auxquelles on communique une saveur particulière à l'aide d'amandes amères¹ ou de substances contenant de l'amygdaline, comme le kirsch de Bâle, le quetsch, le persico, le marasquin.

On peut encore citer, comme source d'acide prussique, la racine fraîche de manioc (*Jatropha manihot*); quand on la râpe avec de l'eau, pour en extraire la fécule qu'elle renferme en grande quantité, elle abandonne à ce liquide de notables quantités d'acide prussique qui peuvent incommoder fortement les ouvriers; la fécule sèche qui est expédiée en Europe ne renferme plus de traces du composé toxique.

On a proposé l'emploi de l'*amygdaline* pure pour préparer facilement et sûrement des potions d'acide prussique d'un titre bien déterminé. On ne peut guère compter retrouver dans les matières vomies et le contenu de l'estomac de l'amygdaline et de la laurocératine non décomposées. Ces substances sont, il est vrai, solubles dans l'alcool chaud, et elles ne sont pas précipitées par l'eau, mais après la distillation de l'alcool on ne peut en enlever que des traces au liquide aqueux restant par agitation de ce dernier avec de l'éther de pétrole, de la benzine, du chloroforme, de l'alcool amylique, etc. Les résidus d'évaporation de ces extraits deviennent bien peu à peu rougeâtres au contact de l'acide sulfurique concentré, mais ils ne prennent pas une aussi belle

¹ On ajoute fréquemment aux eaux-de-vie de mauvaise qualité de l'essence ou de l'eau distillée d'amandes amères (qui renferme de l'acide prussique). Empoisonnement par les amandes amères, voy. Maschke, *Wien. med. Wochs.*, 1869, p. 838.

coloration rouge que l'amygdaline et la laurocératine pures.

Les empoisonnements criminels ou accidentels par l'acide prussique sont rares, parce que la forte odeur des mélanges qui le renferment rend leur ingestion très difficile. On rencontre un peu plus fréquemment des empoisonnements accidentels dans lesquels la mort est produite par des vapeurs d'acide prussique (mis en liberté par la décomposition de cyanures ou par la rupture d'un vase rempli d'acide cyanhydrique). Les suicides par l'acide prussique sont plus fréquents.

§ 68. **Action toxicologique de l'acide prussique.** — La réussite de la *recherche toxicologique* dépend à un haut degré des conditions dans lesquelles on se trouve placé; souvent l'analyse est des plus faciles, mais parfois aussi elle devient impossible ¹. Il ne pourra subsister aucun doute lorsqu'on aura pu observer la victime quelques instants avant sa mort; son haleine sent fortement l'acide prussique, la respiration est pénible, convulsive, l'activité cardiaque est déprimée, le cerveau est congestionné, les yeux sont proéminents. Si l'autopsie est faite peu de temps après la mort, on constatera la même odeur caractéristique à l'ouverture des cavités abdominales et du cerveau. Les modifications que l'acide prussique laisse après la mort ne sont pas caractéristiques; les yeux sont très brillants, la pupille est dilatée, la peau et les ongles sont cyanosés, les doigts, les orteils, les mâchoires sont contractés; les méninges du cerveau et de la moelle allongée sont hyperémiées; il en est de même du foie, de la rate ou des reins; la muqueuse stomacale présente fréquemment des infiltrations sanguines, surtout après l'ingestion du cyanure de potassium. Le sang est d'un rouge plus clair, comme celui des animaux intoxiqués par l'oxyde de carbone (§ 94 et 95); le sang est diffluent et se coagule difficilement ². Il résiste

¹ Preyer, *Die Blausäure physiol. unters.*, Bonn, 1868-70; Dens, *Pflüger's Arch. f. Physiol.*, 1869; Gaethgens, *Med. chem. Unters.*, t. III, p. 325; Boehm, *Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmacol.*, t. II, p. 129 (1874); Preyer, *ibid.*, t. III, p. 381 (1875).

² Réaction spectrale, voy. Hoppe-Seyler et Preyer, *loc. cit.* — Siegel, *Arch. f. Heilkunde*, 1858, p. 322. — Réaction spectrale du sang mêlé d'acide prussique et d'eau oxygénée, Hagenbach, *Arch. f. path. Anat.*, t. XL, p. 125. — Huisinga, *Zeitsch. f. anal. Chem.*, t. VIII, p. 233 (1869).

très longtemps à la putréfaction et décompose, d'après *Schönbein*, le bioxyde d'hydrogène. Ce réactif le brunit, mais il ne perd que très lentement les raies d'absorption de l'oxyhémoglobine. *Buchner* a pu constater une partie de ces faits à l'autopsie de la victime du procès *Chorinsky*¹. On a souvent trouvé de l'acide prussique dans le sang des personnes empoisonnées par cet acide. *Hoppe-Seyler* a constaté que l'hémoglobine cristallisée se combinait avec cet acide avec une telle affinité que la combinaison pouvait être recristallisée sans décomposition dans l'eau chaude; un acide concentré seul en dégage à chaud de l'acide cyanhydrique².

La constatation de ces faits devient généralement impossible lorsque la victime n'a pas été observée dans ses derniers moments et que l'autopsie n'a été faite que quand le cadavre a déjà subi un commencement de putréfaction. L'acide cyanhydrique en solution aqueuse est en effet très instable; il l'est encore davantage lorsqu'il est en présence de matières organiques. On a vu des cas où l'autopsie faite quelques heures après la mort n'a plus donné le moindre indice, d'autres, au contraire, où l'odeur a persisté plusieurs jours. L'expert, même lorsque l'empoisonnement remonte à quinze jours et qu'il n'aura perçu aucune trace d'odeur prussique, ne devra cependant *jamais* négliger de rechercher ce corps, car l'empoisonnement aurait pu être provoqué par des cyanures qui sont un peu plus stables. J'ai pu retirer, mais en hiver, il est vrai, de l'acide prussique du cadavre d'une personne empoisonnée par du cyanure de potassium et exhumée après huit jours. J'ai réussi également dans l'examen de l'estomac d'un chien (empoisonné par du cyanure) conservé pendant quatre semaines d'été dans mon laboratoire³.

Une fois l'acide prussique décomposé, il n'est plus possible pour le chimiste de démontrer qu'un empoisonnement

¹ *N. Jahrb. f. Pharm.*, t. XXX, p. 179.

² *Virchow, Arch. f. path. Anat.*, t. XXXVIII, p. 425.

³ *Struve* a observé des cas dans lesquels l'acide prussique s'était conservé pendant un temps beaucoup plus long (*Zeitsch. f. anal. Chem.*, t. XII, p. 14, 1873). *Rennard* (*Pharm. Zeitsch. f. Russland*, 1873, p. 230), *Sokoloff* (*Ber. d. chem. Ges.*, t. VIII, p. 434) et *Brame* (*Comptes rendus*, t. XCII, p. 426, 1881) ont fait des observations analogues.

a eu lieu, car les produits de décomposition de cet acide (formiate d'ammoniaque, etc.) ne peuvent pas servir à prouver que le poison a existé réellement. Lorsque la mort a été produite par l'inhalation de vapeurs d'acide prussique ou par l'application externe de combinaisons cyaniques ¹, l'expert pourra toujours procéder à l'examen du sang.

On a prétendu que de petites quantités d'acide prussique pouvaient se trouver parmi les *produits normaux de décomposition* qui prennent naissance dans la putréfaction des matières animales, ou qu'il pourrait se former dans l'organisme dans certaines maladies (typhus, choléra, etc.). Mais rien ne prouve qu'il en est ainsi. *Taylor* a examiné à ce point de vue le contenu d'un grand nombre d'estomacs en état de putréfaction plus ou moins avancée, mais il n'a jamais rencontré d'acide prussique.

On a prétendu également que cet acide pouvait se produire pendant les opérations que nécessite la décomposition des matières organiques; je nie formellement la possibilité de ce fait, lorsqu'on se sert du procédé que je vais indiquer (voy. § 70, 3, et § 72).

§ 69. **Recherche de l'acide prussique.** — Nous soumettrons à l'analyse le contenu de l'estomac et des parties supérieures de l'intestin; on peut encore se servir de l'urine, du sang et de quelques organes riches en sang, comme le foie, le cerveau, etc.

Si l'essai préliminaire (§ 15, 6) a démontré l'absence de *prussiate de potasse*, l'analyse consiste en une distillation des matières préalablement rendues acides par addition d'acide sulfurique étendu ou mieux d'acide tartrique, qui ne doivent pas être employés en trop grand excès. Il faut avoir soin de ne pas chauffer le contenu de la cornue au-dessus de 100°. Les produits distillés sont fractionnés; pour chaque 100 c. c. de substance, on recueille 2 ou 3 c. c. de liquide distillé, et on change le récipient chaque fois que 2 ou 3 nouveaux c. c. ont passé à la distillation. L'acide prussique se retrouve en général dans les premières portions du distillatum; cependant *Sokoloff*, en distillant l'estomac, en a quel-

¹ Empoisonnement par l'application externe de cyanure de potassium, voy. Tardieu et Roussin, *Étude médico-légale sur l'empoisonnement*.

quefois trouvé en plus grande quantité dans les portions suivantes. Il pense que dans l'estomac il se forme un cyanure double, mais cette opinion n'a rien de fondé. Si l'acide cyanhydrique n'est pas en trop faible quantité, on le reconnaîtra à son odeur caractéristique. Une partie de cet acide peut se décomposer lorsqu'on distille à 100° avec de l'eau. C'est pourquoi on a aussi proposé de faire passer un courant d'air dans la substance légèrement chauffée au bain-marie. Et cependant c'est précisément l'oxygène atmosphérique qui est nuisible.

§ 70. **Réactions chimiques.** — On constate la présence de l'acide prussique dans les produits de la distillation par les réactions suivantes :

1. On ajoute à une partie du liquide distillé une solution de sulfate ferreux (oxydée partiellement au contact de l'air et devenue jaune) et un excès de soude; on agite fortement et l'on ajoute de l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que le liquide soit devenu acide; il se précipitera du bleu de Prusse, s'il y a de l'acide prussique en quantité un peu notable; on n'obtient qu'un liquide vert qui peu à peu abandonne un précipité bleu lorsque la liqueur n'en renferme que des traces. *Husemann*¹ préfère décomposer le liquide par du sulfate ferreux et de la potasse, le porter à l'ébullition, aciduler le liquide filtré avec de l'acide chlorhydrique et le précipiter avec une solution étendue de chlorure ferrique. On a pu retrouver par ce procédé 0,00003 gr. d'acide contenu dans 2 c. c. *Carey Lea* mélange une solution très étendue de perchlorure de fer avec un peu de citrate de fer et d'ammonium et d'acide chlorhydrique, et il dépose une goutte de ce mélange sur une plaque de porcelaine avec le distillatum et un peu de potasse caustique. Si, après avoir mêlé, l'acide prédominait, il obtenait encore une réaction avec 0,000003 gr. d'acide prussique.

2. On évapore une deuxième partie du liquide distillé avec du sulfure d'ammonium; on dissout le résidu dans un peu d'eau; puis on lui ajoute 1 à 2 gouttes d'acide chlorhydrique et une goutte de perchlorure de fer. Si l'on voit apparaître

¹ *Toxicologie*, p. 196. Voy. aussi Almèn, *Upsala Läkarefor, Forh.*, t. VI, p. 385.

une coloration rouge de sang (sulfocyanure de fer), c'est l'indice de la présence de l'acide prussique. *Almén* recommande d'ajouter une goutte de solution étendue de soude, puis de procéder comme plus haut. La couleur devient quelquefois violette, puis se décolore après l'addition de la goutte de perchlorure de fer; il faut dans ce cas verser encore du perchlorure, jusqu'à ce qu'une partie de ce dernier ne soit plus réduite. On peut aussi interrompre l'évaporation lorsque le liquide est devenu incolore et produire ensuite la réaction avec l'acide chlorhydrique et le perchlorure de fer. Dans ces conditions, la réaction est encore plus sensible que celle indiquée sous le n° 1; ce fait a été confirmé par *Struve*. Ce dernier fait remarquer avec raison que des combinaisons sulfocyaniques passent de la salive dans l'estomac et de là dans le sang (sang du foie), que lorsqu'on distille des organes contenant des sulfocyanures il passe dans le distillatum de l'acide sulfocyanhydrique et du sulfocyanure d'ammonium, et qu'alors ces corps peuvent donner une réaction qui serait attribuée à tort à l'acide prussique. Il recommande, comme expérience de contrôle, d'évaporer une partie du distillatum avec de l'ammoniaque seulement et d'effectuer ensuite l'essai avec le perchlorure de fer; de cette façon, on pourrait bien avoir la preuve de la présence d'acide sulfocyanhydrique, et cependant le résultat ne sera absolument décisif que si le distillatum est absolument exempt d'hydrogène sulfuré. Mais on voit avec quelle facilité des traces de ce corps passent dans le produit de la distillation des substances contenant des corps albuminoïdes. Si l'on voulait procéder avec une certitude complète, il faudrait suivre la méthode indiquée par *Otto* pour la distinction du ferrocyanogène (§ 72).

On peut aussi effectuer cet essai avec la portion qui a servi pour la réaction 1; à cet effet, on chauffe, d'après *Selmi*, le bleu de Prusse avec du bioxyde de mercure; on filtre, on décompose le filtratum par l'hydrogène sulfuré, et, dans le liquide filtré de nouveau, on produit du sulfocyanure d'ammonium en chauffant avec de l'ammoniaque, etc.

3. Une autre partie du liquide distillé est, d'après *Carey Lea*, neutralisée avec de la potasse; on ajoute à cette solution quelques gouttes d'une solution d'acide picrique, et on

chauffe entre 50 et 60°; s'il y a de l'acide prussique, le liquide doit prendre une coloration rouge de sang. Cette réaction est moins sensible et peut, de plus, se produire avec un certain nombre de corps réducteurs.

4. On rectifie un échantillon du liquide distillé avec du borax (afin de retenir l'acide chlorhydrique qui peut être présent), on acidule le liquide condensé avec de l'acide azotique et on ajoute de l'azotate d'argent. S'il y a de l'acide prussique, il doit se former un précipité blanc, caillebotté, insoluble dans l'acide azotique étendu, mais soluble dans la potasse et dans l'ammoniaque. On dessèche le précipité bien lavé; en le chauffant dans un petit tube, il se dégage l'odeur caractéristique du gaz cyanogène et il se forme un résidu noir (paracyanure d'argent).

5. On peut encore au besoin tenter la réaction de *Lassaigne*. On ajoute à 1 c. c. du liquide distillé 1 ou 2 gouttes de solution de sulfate cuivrique, puis assez de potasse ou de soude pour que l'oxyde cuivrique commence à se précipiter; on acidule de nouveau avec un peu d'acide azotique ou sulfurique, et l'on voit se former, dans le cas de la présence d'acide prussique, un précipité blanc de cyanure de cuivre. On a pu retrouver ainsi 0,00006 gr. d'acide dans 1 c. c. de liquide. L'azotate de protoxyde de mercure donne avec l'acide prussique du cyanure de mercure, et en même temps il se sépare du mercure.

6. Nous pouvons encore mentionner ici la méthode recommandée par *Carey Lea*. Si l'on ajoute au liquide distillé quelques gouttes d'un mélange très étendu et aussi neutre que possible de sulfate de protoxyde de fer et d'ammonium et d'azotate d'urane, il se produit un précipité brun rouge. On peut, d'après *Carey Lea*, retrouver de cette façon 0,000003 gr. dans 1 c. c. A la place de l'azotate d'urane, on peut aussi employer un sel de cobalt.

7. Le réactif de *Schönbein* est encore plus sensible. On ajoute au liquide distillé une goutte d'une solution au 1/1000 de sulfate cuivrique et quelques gouttes de teinture alcoolique de gaïac (à 3 pour 100) récemment préparée. On obtient de cette manière une coloration bleue qui se manifeste encore quand la solution est diluée au 1/100000. Pour reconnaître à l'ouverture des bocalx qui renferment les matières à

examiner si l'atmosphère ne renferme pas d'acide prussique, on peut se servir d'un morceau de papier suédois trempé dans le sulfate cuivrique et ensuite dans la teinture de gaïac; sous cette forme, le réactif pourra également servir au moment de l'autopsie. *Schönbein* a vu le papier se colorer dans l'atmosphère d'un ballon de 46 litres de capacité, dans lequel il avait introduit une goutte d'une solution au 1/100 d'acide cyanhydrique; il put déceler le même corps dans l'atmosphère d'un flacon de 10 litres dans lequel il avait projeté un morceau gros comme un pois de cyanure de potassium. Cette réaction, malheureusement, n'appartient pas exclusivement à l'acide prussique; elle se produit encore sous l'influence d'autres corps et notamment de l'ammoniaque et de ses sels volatils. Seule, elle n'est donc pas caractéristique de l'empoisonnement par l'acide prussique, mais elle est néanmoins très précieuse, puisqu'elle nous dispense de rechercher cet acide, lorsque le papier ne bleuit pas ¹. Le chlore, le brome, l'ozone, etc., produisent aussi la coloration bleue dans les mêmes circonstances.

§ 71. **Cyanures.** — Le procédé indiqué au § 69 isole non seulement l'acide *cyanhydrique libre*, mais encore celui des *cyanures alcalins* ou du *cyanure de zinc*. Les combinaisons sulfocyaniques, traitées de la même manière, peuvent aussi donner de l'acide prussique. Le *cyanure de mercure* ne ferait passer de grandes quantités d'acide prussique dans le distillatum que sous l'influence d'un acide plus concentré; on n'a du reste à s'occuper de la recherche de ce composé que lorsqu'on a constaté celle du mercure. Les *cyanures doubles d'or et d'argent*, employés en photographie et dans la dorure ou l'argenture, sont décomposés partiellement par les acides étendus et dégagent l'acide cyanhydrique correspondant au cyanure de potassium en excès. Les cyanures doubles dont on se sert dans l'industrie sous le nom de *prussiates de potasse jaune et rouge*, de même que le *bleu de Prusse*, le *bleu de Turnbull* et le *cyanure de zinc et de fer*, qui n'ont pas tous les propriétés toxiques de l'acide prussique, sont tous décomposés, avec dégagement d'acide cyanhydrique, lorsqu'on les distille à 100°, même avec un acide étendu comme

¹ Voy. aussi *Zeitsch. f. anal. Chem.*, t. XIII, p. 7.

celui qui est employé dans ces recherches ¹. C'est pourquoi il est absolument nécessaire, si l'on a trouvé de l'acide prussique, de s'assurer s'il n'y a pas aussi par hasard une de ces combinaisons. Pour rechercher les prussiates jaune et rouge, on soumet à la dialyse une partie de la substance après l'avoir laissé macérer avec de l'eau et un peu d'acide sulfurique, on sépare en deux parties le liquide dialysé et l'on essaye l'une par le perchlorure de fer et l'autre par le protochlorure ou le sulfate de protoxyde de fer. Un précipité bleu indiquerait du prussiate jaune lorsqu'il s'est produit avec le sel ferrique, du prussiate rouge s'il est dû au sel ferreux. On rencontrera rarement dans la pratique des cas dans lesquels on pourra démontrer que le prussiate de potasse est la source de l'acide cyanhydrique trouvé ². Mais ce qui me paraît très important, c'est de savoir si le *ferrocyanure de potassium* que l'on retrouve ainsi n'est pas dû à une *transformation* que le *cyanure de potassium* ou l'*acide cyanhydrique* lui-même ont subie dans l'économie. Cette question se pose toutes les fois que le contenu du tube digestif est nettement alcalin. Ce sel, préparé d'ordinaire par le procédé de *Liebig*, renferme presque toujours des traces de carbure de fer, qui, en présence de l'eau et du cyanure, régénèrent du ferrocyanure; le même sel peut se former encore par la réaction du cyanure de potassium en solution alcaline sur les sels ferreux. L'expert ne réussira pas toujours à donner la solution de ces questions dans chaque cas spécial.

§ 72. **Recherche des cyanures toxiques en présence des cyanures doubles non toxiques.** — Si l'on a pu trouver du prussiate de potasse et extraire auparavant, par distillation de l'objet soumis à l'essai, de l'acide prussique, il faut, d'après *Taylor*, pour s'assurer que le ferrocyanure accompagne réellement un cyanure alcalin ou de l'acide cyanhydrique libre, effectuer une seconde expérience sur

¹ Almèn pense que les prussiates de potasse donnent en se décomposant dans l'estomac des traces d'acide prussique. Van der Burg émet la même opinion; il admet que, même sans addition d'acide, l'eau peut dégager à froid de ces combinaisons une quantité d'acide prussique assez grande pour donner la réaction par le gaïac.

² Ludwig et Mauthner (*Wiener med. Blätter*, 1880) ont observé un pareil cas.

une certaine quantité des matières suspectes à une température très basse et avec aussi peu que possible d'un acide très faible (acide tartrique). Le corps du délit, légèrement acidifié avec de l'acide tartrique, est placé dans un verre de montre, que l'on recouvre avec un verre de même diamètre, auquel on a fait adhérer une goutte de sulfure d'ammonium; on chauffe entre 40 et 50° (de la vapeur d'eau ne doit pas se condenser sur le verre de montre supérieur); on évapore la goutte de sulfure, on dissout le résidu dans une ou deux gouttes d'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique, et l'on ajoute une goutte d'une solution très affaiblie de chlorure ferrique, qui colorera en rouge de sang, s'il s'est volatilisé de l'acide prussique. Ce procédé se prête très bien à une analyse préliminaire, mais il ne convient pas au cas particulier, car le cyanure jaune peut lui-même être décomposé par l'acide tartrique très étendu, même, comme le pense *Van der Burg*, avec de l'eau seulement et au-dessous de 100°.

Le procédé de *Pöllnitz* ne me satisfait pas davantage. On traite le liquide primitif par du chlorure ferrique et on transforme ainsi le cyanure jaune en bleu de Prusse; on ajoute ensuite un peu de potasse, puis on acidule après quelque temps par une quantité très faible d'acide tartrique, et on soumet le tout à la distillation¹. Ce procédé ne m'a réussi que lorsque j'avais soin, avant de distiller, de *séparer par la filtration toute trace de bleu de Prusse*.

Otto acidifie faiblement les substances à essayer; il neutralise ensuite l'acide employé en excès avec du carbonate de chaux récemment précipité et il distille à 50° (pas au-dessous). Le carbonate de chaux neutralise en même temps les acides ferrocyanhydrique et sulfocyanhydrique, qui sont ainsi transformés en sels non volatils, tandis que l'acide prussique ne se combine pas avec la craie (voy. § 68 et 70, 3).

D'après *Almén*, on peut, dans le cas de la présence de ferrocyanure de potassium, etc., à côté d'acide prussique, expulser ce dernier en faisant passer un courant d'air ou d'acide carbonique (*Jacquemin*) dans la substance non chauffée, puis l'absorber dans une solution de soude très étendue et produire ensuite la réaction du sulfocyanogène. A la

¹ *Otto*, *Anleit. zur Ausmittl. d. Gifte*, 3^e édit., p. 14.

température ordinaire, le ferrocyanure de potassium ne doit pas donner d'acide prussique (voy. cependant la fin du § 60 et la note du § 71) ou seulement assez pour que sa présence puisse être constatée par la réaction au moyen du gaiac, mais pas avec les autres réactifs. *Beckurts* conseille d'alcaliniser avec de l'hydrate ou du carbonate de sodium la substance à essayer pour acide prussique et de distiller dans une cornue dont le col relevé communique avec un réfrigérant au moyen d'un tube coudé, ou bien d'agiter avec de l'éther la substance étendue d'eau et faiblement acidifiée avec de l'acide tartrique; l'éther absorbe l'acide prussique (et un peu de cyanure de mercure), mais pas l'acide ferrocyanhydrique. Le liquide éthéré est mélangé avec un peu de solution alcoolique de potasse, puis distillé, et le résidu, dissous dans l'eau, est distillé avec de l'acide tartrique ¹.

§ 73. **Cyanures doubles non toxiques.** — La présence du *ferro* ou du *ferricyanure de potassium* se reconnaîtra très souvent à l'autopsie à la coloration bleue que ces sels communiquent aux composés ferrugineux qui peuvent se trouver dans nos aliments; la même observation s'applique aux ingestions des liquides colorés par le *bleu de Prusse* ou le *bleu de Turnbull*. Ces derniers se transforment en partie en cyanures doubles solubles, quand on fait digérer les matières avec de la potasse; le liquide filtré, sursaturé avec de l'acide chlorhydrique, précipite alors en bleu par les sels de protoxyde de fer. Le ferrocyanure de zinc est également soluble dans la potasse; on ne s'occupera de ce composé que lorsque la recherche des métaux aura fait découvrir du zinc.

§ 74. **Cyanures simples.** — Il est relativement facile de démontrer que l'intoxication doit être attribuée à un cyanure métallique : *cyanure de zinc, cyanures doubles de potassium et d'argent et de potassium et d'or*. On doit admettre, en effet, qu'un tel cyanure a été administré, lorsqu'on a retrouvé d'une part le métal (zinc, argent, or), et d'autre part de l'acide cyanhydrique. Il est presque impossible, au contraire, de démontrer que l'acide cyanhydrique a été administré à l'état de *cyanure de potassium*, car ce corps est toxique à une

¹ *Arch. d. pharm.*, t. XXI (1883), p. 576. Voy. aussi *Bischoff, Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, t. XVI, p. 1337 (1880).

dose très faible, et la potasse fait partie intégrante de nos tissus, de nos humeurs et de nos aliments; la détermination pondérale de la potasse (§ 532) ne conduira même pas à une conclusion certaine. Dans quelques cas seulement on pourra constater l'action caustique que la potasse en excès, toujours contenue dans le cyanure, aura exercée sur les parois stomacales vides d'aliments, mais ce caractère même ne donne qu'une présomption et non une certitude.

Si l'on soupçonne la présence du *cyanure de mercure*, on peut tenter de le dissoudre en épuisant les matières suspectes par l'eau bouillante. Le liquide filtré n'est pas précipité par l'ammoniaque, qui donnerait un précipité avec le bichlorure de mercure. On peut évaporer à siccité le liquide filtré; le résidu calciné se décompose en paracyanogène, mercure et cyanogène. Si la calcination d'une petite portion du résidu est faite dans un petit tube de verre, on reconnaîtra l'odeur caractéristique du cyanogène.

§ 75. **Eaux distillées d'amandes amères et de laurier-cerise.** — Ces deux préparations renferment à côté de l'acide prussique de l'huile essentielle d'amandes amères. On obtiendra par la distillation des matières suspectes de l'acide prussique dans les premières portions et de l'huile essentielle dans celles qui ne passeront qu'à une température plus élevée. On peut, du reste, séparer très facilement ces deux corps en agitant le liquide distillé avec de l'oxyde jaune de mercure précipité; l'acide prussique se transforme en cyanure de mercure et le liquide sera inodore s'il ne contient pas d'huile essentielle; l'éther ou l'éther de pétrole enlève du reste très facilement l'essence à la solution aqueuse (voy. § 31, 46 et 60).

§ 76. **Pièce de conviction.** — Dans un empoisonnement par l'acide prussique, le cyanure de potassium, le cyanure de zinc, etc., on présente comme *pièce de conviction* un échantillon du liquide distillé contenant de l'acide prussique. On peut y ajouter le précipité de bleu de Prusse obtenu avec le liquide distillé. Si l'on avait à redouter la décomposition de l'acide prussique libre renfermé dans le distillatum pendant le temps qui sépare l'expertise du jugement, il vaudrait mieux précipiter le liquide par l'azotate d'argent et envoyer comme pièce de conviction le cyanure d'argent obtenu. Dans

les intoxications dues au cyanure de mercure, on pourrait isoler le poison en nature.

§ 77. **Dosage pondéral.** — Si l'on veut *déterminer la quantité* de l'acide prussique qui peut être extraite de la matière soumise à l'essai, on distille un poids donné de celle-ci avec les précautions indiquées précédemment, puis on rectifie le distillatum sur du borax en poudre. Du liquide ainsi purifié et préalablement acidulé par l'acide azotique on précipite complètement le cyanogène par l'azotate d'argent. Le précipité, recueilli sur un filtre taré et lavé à l'eau distillée, est desséché à 100° et enfin pesé entre deux verres de montre tarés.

100 du précipité correspondent à 20,15 d'acide cyanhydrique anhydre, à 49,66 de cyanure de potassium et à 43,68 de cyanure de zinc. Les chiffres que l'on obtient ainsi doivent être regardés comme un *minimum*, car on ne peut jamais extraire par distillation tout l'acide prussique contenu dans les matières organiques à l'état libre ou sous forme de cyanures. Une partie de l'acide est toujours décomposée.

§ 78. **Caractères chimiques des principaux composés du cyanogène.** — L'acide prussique a une odeur particulière et une saveur très amère. L'alcool et l'eau le dissolvent en toutes proportions; ses solutions rougissent à peine le papier de tournesol; la solution aqueuse a une densité moindre que celle de l'eau. Les solutions aqueuses des pharmacopées ne se conservent pas facilement et en général d'autant moins qu'elles sont plus étendues; il se forme, comme produits de décomposition du cyanure et du formiate d'ammonium, des composés brun d'une nature indéterminée, etc. Les solutions alcooliques se conservent plus facilement; il en est de même des solutions aqueuses, qui renferment quelques gouttes d'un acide minéral (acide sulfurique). Les acides sulfurique et chlorhydrique moyennement concentrés transforment à chaud l'acide prussique en formiate d'ammonium.

Le cyanure de potassium est maintenant employé en quantité considérable par les photographes et les doreurs ¹, aussi

¹ Les liqueurs qui servent à la dorure et à l'argenture renferment des cyanures doubles d'or ou d'argent et de potassium et un excès de cyanure alcalin, auquel on doit surtout attribuer les propriétés toxiques.

les accidents produits par ce corps sont-ils devenus très nombreux. Le cyanure de potassium pur est incolore et peut cristalliser en cubes; très hygroscopique, il se dissout dans l'eau presque en toutes proportions; il est plus soluble dans l'alcool bouillant que dans l'alcool froid. Ses solutions sont alcalines, répandent à l'air une odeur prussique et se décomposent d'autant plus rapidement qu'elles sont plus étendues; les produits de décomposition sont ceux de l'acide prussique. Le sel anhydre peut être calciné à l'abri de l'air, sans se décomposer; il ne se volatilise qu'au rouge blanc (il se produit dans les hauts fourneaux); s'il a le contact de l'air, il se transforme en cyanate de potasse. Le sel destiné aux usages techniques, lequel est préparé par le procédé de *Liebig*, renferme toujours du cyanate de potasse ¹. Le sel hydraté ne peut être chauffé sans se décomposer profondément. Sa solution présente les réactions des sels potassiques et celles de l'acide prussique (§ 70); elle se transforme en ferrocyanure quand on la fait bouillir avec du fer.

Le *cyanure de zinc* est un corps blanc, insoluble dans l'eau, moins soluble dans un cyanure alcalin; on ne peut constater les réactions des sels zinciques qu'après l'avoir fait bouillir avec un excès d'acide sulfurique étendu, qui volatilise l'acide prussique.

Le *cyanure de mercure* cristallise en prismes carrés; il se dissout dans 8 parties d'eau froide et bien moins d'eau bouillante. On peut l'extraire de ses solutions aqueuses par agitation avec de l'éther. L'acide chlorhydrique et l'hydrogène sulfuré le décomposent facilement, mais il résiste à l'action des acides azotique et sulfurique étendus. La chaleur le dédouble en cyanogène et en mercure, avec dépôt de paracyanogène brun.

Le *cyanure double d'argent et de potassium* est un corps incolore, cristallisé, très soluble dans l'eau; il dégage de l'acide cyanhydrique lorsqu'on le traite par l'acide chlorhydrique et laisse déposer du chlorure d'argent; acidifié par l'acide azotique, il se décompose en dégageant la moitié de son acide cyanhydrique, en même temps qu'il se forme un précipité blanc caséux de cyanure d'argent. Ce dernier, desséché et chauffé, se transforme en cyanogène et en paracyanure d'argent.

¹ Le cyanate, d'après Rabuteau, n'est pas toxique.

Le *cyanure double aureux et de potassium* est incolore et soluble dans l'eau.

Le *cyanure aurico-potassique* est jaune et très soluble.

Le *ferrocyanure de potassium* (prussiate ou cyanure jaune) cristallise en octaèdres carrés jaunes renfermant 3 atomes d'eau de cristallisation, qu'il perd entre 100 et 110°. Il se dissout dans 4 parties d'eau froide et dans 2 parties d'eau bouillante; l'alcool ne le dissout qu'avec beaucoup de difficulté. La chaleur rouge le décompose en cyanure de potassium et en carbure de fer. Mélangé avec de l'acide chlorhydrique et de l'éther, il donne un précipité blanc cristallisé d'acide ferrocyanhydrique qui devient promptement bleu au contact de l'air. L'acide sulfurique concentré le décompose profondément, il se produit de l'oxyde de carbone, de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique. L'acide azotique le transforme en nitroprussiate. Le chlore et l'ozone le convertissent en cyanure rouge; l'oxydation peut même aller plus loin avec l'ozone. Le cyanure jaune précipite les sels ferriques; le bleu de Prusse qui se forme ainsi est insoluble dans les acides étendus; il se dissout dans les alcalis en perdant sa couleur; l'acide oxalique le dissout avec une couleur bleue; le tartrate acide d'ammonium le dissout en violet. Le cyanure jaune précipite beaucoup de solutions métalliques; la couleur des précipités est blanche pour les sels de zinc, de plomb, de protoxyde de mercure, d'argent. L'acétate d'uranium donne un précipité rouge brun, qui a la même couleur que celui que l'on obtient avec le sulfate cuivrique; la solution ammoniacale de ce dernier sel donne un précipité jaune cristallin. Les sels ferreux très purs donnent un précipité blanc, qui bleuit rapidement au contact de l'air.

Si l'on voulait rechercher si le prussiate de potasse renferme du cyanure de potassium, il faudrait épuiser le sel pulvérisé par l'alcool concentré. Le cyanure de potassium entre alors en dissolution, et le résidu d'évaporation de celle-ci donne les réactions du cyanure de potassium, si ce dernier est présent. On peut aussi pour reconnaître le cyanure de potassium dans le prussiate se servir de la réaction de l'acide picrique (§ 70, 2), que ne donne pas le ferrocyanure de potassium (*Jacquemin*).

Le *bleu de Prusse* est insoluble dans l'eau et les acides

étendus, et soluble dans l'acide oxalique et le tartrate acide d'ammonium. On se sert fréquemment d'encre bleues dont les propriétés toxiques doivent être attribuées à l'acide oxalique qu'elles contiennent. Le bleu de Prusse possède une couleur bleu intense. La potasse dissout le bleu de Prusse en régénérant du ferrocyanure de potassium ou une substance analogue.

Le *ferrocyanure de zinc* est blanc, amorphe, difficilement soluble dans l'eau et les acides étendus; les acides minéraux étendus (et l'acide tartrique) n'en dégagent d'acide cyanhydrique qu'à l'ébullition. Lorsqu'on veut constater la présence du zinc dans ce composé, il faut préalablement détruire le cyanogène par calcination ou en le soumettant à l'action du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique.

Le *ferricyanure de potassium* (prussiate ou cyanure rouge) cristallise en prismes monoclines (*Kopp*), de couleur rouge foncé. Il se dissout dans 2,5 parties d'eau à 16° et dans 1,3 d'eau bouillante; il est insoluble dans l'alcool. Sa solution d'abord rouge brunâtre s'altère au contact de l'air et devient verdâtre. Ce sel est très oxydant, il met en liberté l'iode de l'iodure de potassium; les corps réducteurs (amalgame de sodium) le transforment en cyanure jaune. L'ozone, le chlore, l'acide azotique, l'acide sulfurique le décomposent. L'acide chlorhydrique et l'éther en séparent de l'acide ferricyanhydrique brun et cristallin qui n'a que peu de stabilité. Sa solution précipite un grand nombre de sels métalliques; les sels ferriques ne prennent avec lui qu'une coloration brune ou verte; les sels ferreux donnent immédiatement un précipité, dit bleu de Turnbull, qui est insoluble dans l'eau et dans les acides étendus. Le ferricyanure de potassium, quand il est ingéré, se réduit en ferrocyanure et est éliminé comme tel par les urines.

Le *nitroprussiate de sodium*, qui est employé quelquefois comme réactif, cristallise en cristaux rouges rubis qui se dissolvent dans 2,5 d'eau froide; cette solution est précipitée en gris verdâtre par les sels de cuivre, en rouge pâle par les sels de zinc, en couleur saumon par les sels ferreux; les sels ferriques ne la précipitent pas. Elle donne avec les sulfures solubles (sulfure d'ammonium) une couleur fugace du plus beau violet. Les effets du nitroprussiate de sodium ne sont

pas encore suffisamment connus, et l'on n'a pas encore observé d'empoisonnement avec ce composé.

§ 79. **Sulfocyanures.** — Nos connaissances relatives aux effets du *sulfocyanure de potassium* sont encore incomplètes, malgré les travaux de *Claude Bernard*, de *Pelikan*, de *Set-schenow* et d'autres. On pense que, lorsqu'il est injecté dans le sang, les effets qu'il produit ne doivent être attribués qu'au potassium. Il n'est pas probable qu'on ait observé chez l'homme un empoisonnement par ce composé. *Taylor* relate un cas d'empoisonnement qu'il attribue au sulfocyanure de potassium, mais je partage l'avis de *Husemann*, qui croit que l'intoxication a été produite dans ce cas par l'inspiration d'acide prussique gazeux.

On a observé un cas d'empoisonnement mortel dû au *sulfocyanure de mercure*, qui est vendu comme joujou, sous le nom de serpents de Pharaon; les accidents se rapprochaient de ceux que l'on observe dans l'empoisonnement avec le sublimé corrosif. Les vapeurs qui se dégagent pendant la combustion de ces serpents sont mercurielles et nuisibles à un haut degré.

§ 80. **Recherche du sulfocyanure de potassium.** — Elle se ferait certainement le mieux en épuisant les matières suspectes par de l'eau, exprimant le résidu, l'acidulant avec de l'acide chlorhydrique et ajoutant du chlorure ferrique. On obtiendrait ainsi la coloration rouge de sang du sulfocyanure de fer; la présence simultanée du mercure fera songer à une intoxication par le sulfocyanure de mercure.

§ 81. **Caractères chimiques des sulfocyanures métalliques.** — Le *sulfocyanure de potassium* pur est incolore, cristallin, soluble dans l'eau froide et très soluble dans l'alcool bouillant; il fond quand on le chauffe et devient successivement brun, vert, puis indigo; il se redécouloire par le refroidissement. La solution aqueuse s'altère peu à peu. L'acide chlorhydrique en dégage de l'acide sulfocyanhydrique incolore; un excès de cet acide provoque la formation d'un corps jaune insoluble dans l'eau, nommé persulfocyanogène. Le chlore donne dans ses solutions un précipité orangé de pseudo-sulfocyanogène, qui est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide sulfurique concentré.

Le *sulfocyanure d'ammonium*, employé en photographie,

est un sel incolore, cristallisant en prismes, soluble dans l'eau et dans l'alcool; ses réactions sont celles du sulfocyanure de potassium.

Le *sulfocyanure de mercure* est incolore et cristallisé; il se dissout plus difficilement dans l'eau froide que dans l'eau chaude; cette dernière solution cristallise par le refroidissement; le sel se dissout très facilement dans les sulfocyanures alcalins. Le sel sec chauffé se boursoufle considérablement (serpents de Pharaon).

§ 82. **Sulfocyanure d'allyle.** — Cette substance, qui n'est autre chose que de l'essence de moutarde, n'a pas encore donné lieu à des empoisonnements et ne paraît du reste guère toxique. *Mitscherlich* conclut, de ses expériences sur les lapins, que ce corps ne produit la mort que lorsqu'on l'administre à doses très élevées. L'haleine et l'urine possèdent dans ce cas l'odeur caractéristique de l'essence, que l'on perçoit encore à l'ouverture du tube digestif; l'estomac et les intestins ne sont que peu enflammés; leur surface est recouverte par une couche laiteuse d'épithélium dépourvu de vitalité; les reins et la vessie n'étaient pas enflammés. Je dois faire remarquer que la mort est survenue dans ces cas au bout d'un temps très court; j'admettrais volontiers qu'une intoxication ayant une issue moins prompte présenterait des phénomènes inflammatoires beaucoup plus prononcés. Les muscles, comme dans l'empoisonnement par la cantharidine, perdent très lentement leur irritabilité.

§ 83. **Recherche de l'essence de moutarde.** — On isolera l'essence de moutarde des matières soumises à l'essai en distillant celles-ci avec les précautions indiquées pour les huiles essentielles (§ 30 et 40). On l'enlève ensuite à l'eau distillée en même temps par agitation avec de l'éther.

§ 84. **L'huile essentielle de moutarde** est incolore, mais jaunit et brunit lentement au contact de l'air; elle est plus dense que l'eau, dans laquelle elle ne se dissout qu'avec difficulté. Elle est soluble dans l'alcool et l'éther. Elle entre en ébullition à 148°, mais émet déjà des vapeurs à la température ordinaire; ses vapeurs d'une odeur âcre très forte, provoquent le larmolement et l'éternuement. L'huile est vésicante. La potasse la transforme en sinapoline, sulfure et carbonate de potasse.

ACIDE FLUORHYDRIQUE, BIOXYDE D'AZOTE, ACIDE CARBONIQUE, OXYDE DE CARBONE, ACIDE SULFUREUX, HYDROGÈNE SULFURÉ.

§ 85. **Généralités.** — Une faible partie seulement des *acides chlorhydrique, acétique et formique* est isolée dans l'épreuve par distillation, en supposant que l'on veuille ménager la substance pour pouvoir aussi l'employer à la recherche des alcaloïdes, etc. Comme maintenant ces acides peuvent être séparés facilement par extraction avec ceux qui sont peu ou pas du tout volatils, et que la plupart des indications que nous avons à donner sur les acides en général conviennent aussi pour eux, nous ne nous en occuperons que dans le dernier chapitre. Mais nous allons parler encore ici de quelques substances qui, comme l'*acide fluorhydrique, le bioxyde d'azote, l'acide carbonique, l'oxyde de carbone, l'hydrogène sulfuré et l'acide sulfureux,* peuvent occasionner des empoisonnements lorsqu'elles viennent à se mélanger à l'air atmosphérique.

§ 86. **Acide fluorhydrique.** — Les vapeurs d'*acide fluorhydrique,* corrosives au dernier degré, ont provoqué quelquefois des accidents chez des personnes qui les avaient respirées sans précaution; l'irritation des muqueuses peut être assez forte pour entraîner la mort. Il sera impossible, même dans ces derniers cas, de retirer des parties enflammées le corps toxique, car nous ne possédons aucun moyen qui nous permette d'isoler de petites quantités d'acide fluorhydrique d'un mélange de matières organiques. Un cas dans lequel une solution de cet acide avait été prise à l'intérieur a été publié par *King*¹; mais dans cette relation il n'est pas question de la recherche chimique du poison sur le cadavre. Si la solution aqueuse était présentée au chimiste, il pourrait la reconnaître à l'action corrosive qu'elle exerce sur le verre, même si elle est très étendue.

§ 87. **Fluorure de silicium et acide hydrofluosilicique.** — On peut encore envisager comme toxiques les vapeurs de *fluorure de silicium* et l'*acide hydrofluosilicique* en solution aqueuse concentrée; ces deux corps à l'état concentré don-

¹ *The Lancet*, 8 fév. 1873.

neraient lieu à des symptômes analogues à ceux que produit l'acide sulfurique. Le fluorure de silicium fume au contact de l'air humide, puisqu'il se décompose en acide hydrofluosilicique à réaction fortement acide et en un dépôt blanc gélatineux de silice. On reconnaît sa solution aqueuse au précipité blanc gélatineux qu'elle donne dans les solutions des sels de potasse et au précipité blanc cristallin qu'elle produit dans les solutions de baryte.

§ 88. **Bioxyde d'azote.** — L'inhalation du *bioxyde d'azote* et de l'*acide hypoazotique*, auquel il donne naissance par son oxydation à l'air, a provoqué souvent des accidents très graves, qui se sont quelquefois terminés par la mort. La description des cas qui se sont présentés jusqu'à présent laisse beaucoup à désirer. Les organes respiratoires sont vivement attaqués; on observe une toux très forte, des accès de dyspnée, accompagnés ou non d'expectoration; on pourrait peut-être retrouver dans les crachats, qui sont quelquefois colorés en jaune, de l'acide azotique. La coloration des selles en jaune, que l'on a vu se produire parfois, a été attribuée à la formation d'acide xanthoprotéique; je crois, pour ma part, qu'il est plus juste d'admettre que cette coloration était due à de la bile. Le bioxyde d'azote est, comme on sait, un gaz incolore, qui absorbe l'oxygène atmosphérique en se transformant en vapeurs rutilantes (acide hypoazotique); ces dernières sont irrespirables, rougissent le tournesol et bleuissent le papier d'amidon ioduré.

Les produits volatils provenant de la décomposition de l'eau régale se comportent à peu près de la même manière.

ACIDE CARBONIQUE ET OXYDE DE CARBONE

§ 89. **Généralités.** — Ces deux corps, gazeux à la température ordinaire, sont toxiques lorsqu'on les inspire en proportion un peu forte. Je renvoie pour les détails au traité spécial d'*Eulenberg*¹, ne m'occupant ici que des deux questions suivantes :

1° Peut-on retrouver ces deux corps après la mort?

¹ *Die Lehre von den schädlichen und giftigen Gasen.*

2° Comment se fait leur dosage dans l'atmosphère que la victime a respirée?

§ 90. **Acide carbonique.** — Ce gaz est contenu à l'état normal en quantité variable dans l'air atmosphérique; on en trouve parfois jusqu'à 0,04 pour 100 en volume. Cette proportion augmente notablement dans les endroits mal aérés, encombrés, ou dans les localités contenant beaucoup de matières organiques qui s'oxydent (germination de l'orge dans les malteries) ou fermentent (fermentations alcooliques). Les produits gazeux des corps en combustion renferment, outre l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et du cyanogène. Il se dégage en quelques localités d'origine volcanique un air dit méphytique (grotte du Chien), qui renferme beaucoup d'acide carbonique; un grand nombre de sources enfin sont surchargées de ce gaz (eaux gazeuses); il s'en produit encore de notables quantités dans quelques puits de mines. La proportion d'acide carbonique qui peut ainsi s'accumuler dans un volume déterminé dépend nécessairement des conditions qui règlent le renouvellement de l'atmosphère. *Pettenkofer* en a trouvé 0,72 pour 100 dans des salles d'école mal aérées et 1 pour 100 dans une caserne. La simple respiration dans un endroit clos peut faire monter la proportion du gaz à 10 pour 100; il ne s'en produit jamais plus que 10 à 12 pour 100, quand l'acide carbonique est dû à la combustion, car cette dernière cesse dès que cette limite est atteinte. C'est là un caractère que l'on met à profit pour s'assurer de l'innocuité de l'atmosphère; une bougie s'éteint lorsque l'air renferme 10 à 12 pour 100 du gaz.

On pense que l'inspiration d'un air renfermant 1 pour 100 d'acide carbonique peut engendrer un certain malaise et que, si le séjour dans une pareille atmosphère vient à se prolonger, il peut en résulter un empoisonnement chronique. Suivant *Liebig*, la teneur en acide carbonique ne doit pas dépasser 10 pour 100 pour que la vie d'un homme ne soit pas mise immédiatement en danger¹. Cette nocuité d'une atmosphère riche en acide carbonique s'explique de la manière suivante: le sang d'une part est en contact d'un

¹ Voy. du reste Friedländer et Herter, *Zeitsch. f. physiol. Chem.*, t. II, p. 29 (1878).

moins oxygéné; d'autre part, l'acide carbonique s'accumule dans le sang et n'est plus que difficilement éliminé par le poumon; il se produit ainsi un effet narcotique qui est bientôt suivi d'un effet asphyxique par suite du défaut d'oxygénation (*Bernard*, etc.). L'acide carbonique est contenu normalement dans le sang en quantité variable; 100 volumes de gaz retirés de ce fluide en renferment environ 30 pour 100.

§ 91. **Recherche de l'acide carbonique dans le sang.**

— Le chimiste expert pourrait prouver que la teneur en acide carbonique du sang d'une personne morte à la suite d'un empoisonnement aigu par ce gaz dépasse de beaucoup la normale; mais il en est en général ainsi dans la plupart de genres de mort. Je crois, pour cette raison, que le dosage de l'acide carbonique dans le sang, quand on soupçonne une intoxication par cet agent, est tout à fait inutile. Je ne crois pas non plus qu'il soit nécessaire de donner ici les méthodes dont on se sert pour ce dosage. De même, les autres altérations que le sang ou plutôt certains de ses éléments subissent dans les empoisonnements par l'acide carbonique, ne sont pas assez caractéristiques pour pouvoir affirmer que l'empoisonnement a eu lieu. Je veux surtout parler des altérations de l'hémoglobine, par suite desquelles le sang prend une coloration particulière, offrant beaucoup de ressemblance avec celle du sirop de coquelicot ¹. Dans les cas d'intoxication par l'acide carbonique, le chimiste devra se borner à *doser ce gaz dans l'atmosphère* où l'accident a eu lieu.

§ 92. **Caractères chimiques de l'acide carbonique.** —

L'acide carbonique est un gaz incolore, d'une odeur et d'une saveur piquante et acidule. Sa densité à l'état gazeux (à 0° et à 760 mm. de pression) est de 1,529; son coefficient de dilatation est de 0,371 suivant *Regnault* (pression constante) et de 0,369087 suivant *Magnus*. L'acide carbonique se dissout dans l'eau; à 13°,8 et à la pression ordinaire, un litre d'eau dissout 1 litre 0652 d'acide carbonique (environ 2 grammes); cette solubilité augmente jusqu'à une certaine limite proportionnellement à la pression; ainsi un litre d'eau à

¹ Heidenheim, *Arch. f. phys. Heilk.*, t. I, p. 250.

4 atmosphères dissout 1 litre 06 d'acide carbonique, qui pèse 8 grammes. Le gaz est à peu près trois fois plus soluble dans l'alcool que dans l'eau. Les solutions rougissent passagèrement le papier bleu de tournesol. Les alcalis, l'eau de baryte et l'eau de chaux absorbent l'acide carbonique; le précipité blanc que forment ces deux derniers liquides lorsqu'on les agite avec un air contenant de l'acide carbonique peut être utilisé pour la recherche qualitative, mais il faut employer de l'eau de chaux, et en excès; les carbonates solubles précipitent de même l'eau de baryte et l'eau de chaux.

§ 93. **Dosage de l'acide carbonique dans l'atmosphère.**

— Si l'on veut avec une atmosphère suspecte effectuer une expérience préliminaire, pour savoir si elle renferme de grandes quantités d'acide carbonique (au moins 15 à 20 pour 100), on peut recueillir le gaz sous une cloche graduée placée sur le mercure, en mesurer le volume et absorber l'acide carbonique en introduisant dans la cloche, à l'aide d'une pipette recourbée, 1 ou 2 c. c. d'une solution de potasse; on attend un quart d'heure, et, après avoir agité avec précaution le liquide contenu dans la cloche, on lit la diminution de volume éprouvée par le gaz, laquelle correspond approximativement à l'acide carbonique absorbé. S'il s'agit d'un dosage *exact*, on fait passer à travers un appareil préalablement taré un volume mesuré de l'air à essayer¹; dans une partie de l'appareil, la vapeur d'eau renfermée dans l'air est retenue (au moyen de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique, de chlorure de calcium), tandis que dans les autres parties l'acide carbonique est absorbé (par de l'hydrate de potasse, de la chaux sodée granulée, ou même à l'aide de morceaux de pierre ponce imprégnés avec une solution de potasse concentrée et ensuite parfaitement desséchée)².

¹ Je n'ai ici en vue que les mélanges d'acide carbonique et d'air atmosphérique, ou ceux dans lesquels il n'y a pas en même temps d'autres substances (hydrogène sulfuré, chlore, etc.), qui ne peuvent pas se combiner avec les absorbants indiqués plus haut.

² Les tubes en U destinés à éliminer l'humidité doivent avoir au moins 30 centimètres de hauteur, de façon que l'air ait à traverser une couche de ponce sulfurique ou de chlorure de calcium longue de 60 centimètres environ. Le tube en U dans lequel doit être absorbé l'acide car-

L'opération ne présente aucune difficulté. A l'aide d'un aspirateur, on fait passer lentement l'air à travers trois tubes en U reliés ensemble; en notant le volume de l'eau (ou du mercure) qui s'est écoulée de l'aspirateur, on connaît le volume de l'air soumis à l'essai. Le tube moyen a été préalablement pesé exactement; il contient la substance destinée à l'absorption de l'acide carbonique. Le premier (rempli avec du chlorure de calcium ou de la ponce sulfurique) est destiné à absorber l'humidité contenue dans l'air; le dernier, qui est disposé de la même manière et uni à l'aspirateur, doit retenir l'eau s'évaporant de celui-ci. Au premier des tubes en U est fixé un tube de verre sec assez long qui est plongé dans le milieu dont l'air doit être essayé. Lorsque le gazomètre est rempli d'eau, il est convenable de verser sur celle-ci une couche d'huile peu épaisse. Lorsque 10 à 20 litres d'eau se sont écoulés de l'aspirateur (ce qui doit durer 2 à 5 heures), on ferme le robinet de l'aspirateur et l'on pèse le tube destiné à l'absorption de l'acide carbonique.

Il faut maintenant calculer le volume qui correspond au poids de l'acide carbonique trouvé; il suffit pour cela de multiplier ce poids par le nombre 503,71, qui représente en c. c. le volume de 1 gr. d'acide carbonique à 0° et à 760 mm. de pression, et de ramener ensuite le volume obtenu v à ce qu'il serait à la température t et à la pression h observées au moment de l'expérience. Le volume corrigé V sera donné par la formule suivante :

$$V = v. \frac{760 (1 + 0,00369) t.}{h}$$

Si la quantité trouvée d'acide carbonique est grande, on peut sans inconvénient négliger les corrections relatives à

bonique peut être un peu plus petit; l'air doit cependant avoir aussi à traverser une couche d'absorbant de 30 centimètres au moins. La pierre ponce préparée comme il a été dit plus haut est, pour deux raisons, tout à fait convenable pour remplir ce tube : d'abord, parce qu'elle absorbe rapidement et complètement l'acide carbonique; ensuite, parce qu'elle augmente relativement moins le poids du tube que les morceaux de potasse. Les fragments de pierre ponce destinés aux expériences d'absorption doivent être d'une grosseur aussi uniforme que possible (gros à peu près comme une lentille) et sans poussière fine. On doit s'assurer par succion que le passage de l'air n'est nulle part empêché.

la vapeur d'eau; mais si l'on n'avait observé qu'une faible différence avec la teneur normale de l'air atmosphérique, ou si l'on voulait obtenir un résultat aussi exact que possible, il faudrait cependant tenir compte dans le calcul de l'humidité primitivement contenue dans l'air et de la quantité introduite dans l'air par l'aspirateur. Dans ce cas, il vaudrait mieux employer un aspirateur à mercure.

Procédé volumétrique de Bunsen. — On recueille sur le mercure et on mesure un certain volume de l'air à analyser; après élimination de l'humidité avec du chlorure de calcium, on absorbe l'acide carbonique par la potasse caustique, et, lorsqu'on a effectué les corrections relatives à la pression et à la température, on lit directement la diminution de volume. Cette méthode est surtout avantageuse quand on a à analyser les atmosphères riches en acide carbonique de localités dont l'accès est difficile ou impossible pour l'expérimentateur (grottes, caves, etc.). Je renvoie à l'ouvrage de *Bunsen (Méthodes gazométriques)* pour ce qui a trait aux précautions à prendre pour recueillir les gaz, faire la lecture, etc.

Procédé volumétrique de Pettenkofer. — *Pettenkofer* a imaginé pour le dosage de l'acide carbonique dans l'air des habitations un procédé qui mérite d'être recommandé à cause de sa facilité d'exécution et la facilité avec laquelle on peut se procurer les appareils qu'il nécessite.

Pettenkofer remplit avec l'air à essayer un flacon sec de capacité connue (environ 5 à 6 litres), et ensuite il élimine l'acide carbonique par agitation avec un volume exactement mesuré d'eau de baryte titrée. En titrant avec de l'acide oxalique la baryte non saturée, on trouve facilement la quantité d'acide carbonique qui se trouvait dans l'air soumis à l'essai. Pour remplir le flacon avec l'air, on y insuffle ce dernier à l'aide d'un soufflet, à la douille duquel est adapté un tube de verre descendant jusqu'au fond du flacon et dont le diamètre est assez petit pour qu'il reste un espace libre permettant la sortie de l'air primitivement contenu dans le vase. L'insufflation doit durer au moins cinq minutes, et, lorsqu'on est sûr que l'air à analyser a complètement déplacé celui qui se trouvait auparavant dans le flacon, on verse dans ce dernier, suivant la proportion d'acide carbo-

nique que l'on s'attend à trouver, 15 à 50 c. c. de la solution titrée de baryte, on ferme le vase avec un bouchon en caoutchouc et l'on agite pendant longtemps. Dans un volume mesuré de l'eau de baryte clarifiée par le repos on détermine ensuite la baryte non saturée. La solution de baryte employée pour cette analyse ne doit pas être trop concentrée. En général, on la prépare de façon que 1 c. c. corresponde à 1 c. c. de solution normale d'acide oxalique. Cette dernière contient par litre 2,8636 gr. d'acide oxalique pur; chaque centimètre cube correspond alors à 1 millig. d'acide carbonique. Si, par conséquent, dans une expérience, on avait versé dans le flacon de 5 litres 15 c. c. de solution barytique, si l'on avait ensuite employé pour le titrage de 10 c. c. de l'eau de baryte clarifiée 2 c. c. de solution d'acide oxalique, c'est-à-dire 3 c. c. pour le volume total de l'eau de baryte, l'acide carbonique contenu dans le flacon correspondrait à 12 c. c. de solution d'acide oxalique, c'est-à-dire que le flacon ou les 5 litres d'air qui s'y trouvaient contiendraient 12 milligr. d'acide carbonique. On se sert pour le titrage de la solution barytique de papier curcuma, sur lequel on dépose une goutte de liquide après chaque addition de solution oxalique. On ajoute de cette dernière jusqu'à ce qu'une goutte prélevée sur le liquide ne laisse plus de tache brune sur le point touché ¹. *Fr. Schulze* verse de la teinture de curcuma dans la solution de baryte elle-même; d'autres mélangent cette dernière avec quelques gouttes de solution alcoolique de rosolate de potasse ou (mieux encore) de phénolphaléine, et ils reconnaissent l'acidité au passage de la coloration rouge au jaune. Il y a aussi naturellement à effectuer sur le résultat obtenu les corrections relatives à la

¹ Le papier de curcuma se prépare avec une solution alcoolique (non acide) de curcuma et du papier à filtres suédois. L'acide oxalique doit être conservé dans de petits flacons (100^{cc}) à l'abri de la lumière, pour éviter son altération. La baryte ne doit renfermer ni potasse ni soude; on en dissout environ 7 grammes par litre; on peut employer des solutions plus concentrées (30 cent. cub. pour 90 milligrammes d'acide carbonique) lorsque le mélange est très riche en acide carbonique. La baryte se conserve dans des flacons qui sont munis d'un siphon fermé par un robinet à pince et d'un tube rempli de ponce potassique, qui sert à amorcer le siphon et permet à la fois la rentrée de l'air.

température et à la pression barométrique. A la place de l'eau de baryte, *Ballo* se sert d'un mélange titré de solution de soude et de chlorure de baryum, dont le titre est fixé avec l'acide oxalique normal décime (indicateur : phénolphtaléine). Relativement à une méthode dans laquelle on emploie de l'eau de chaux et de la phénolphtaléine, voy. *Blockmann*, *Zeitsch. f. anal. Chem.*, t. XXIII, p. 333, 1884.

§ 94. **Oxyde de carbone.** — L'oxyde de carbone est un des produits les plus importants de la combustion incomplète du charbon ou du carbone des substances organiques, etc.; on le rencontre dans les vapeurs de charbon, les gaz des hauts fourneaux, dans les gaz qui se dégagent dans d'autres opérations métallurgiques, dans le gaz d'éclairage¹. On ne l'a pas trouvé jusqu'à présent dans l'air atmosphérique.

L'oxyde de carbone est un toxique, qui est absorbé rapidement par les poumons et pénètre dans le sang; le globule sanguin fixe l'oxyde de carbone; un volume égal d'oxygène est déplacé². Si l'on doit regarder comme une des causes de la mort dans l'empoisonnement par l'oxyde de carbone la désorganisation du sang, on ne peut pas cependant considérer les troubles qui en résultent dans la combustion comme la seule cause de la mort (voy. à ce sujet *Klebs*, loc. cit.). Une partie de l'oxyde de carbone reste fixée pendant plusieurs jours dans le sang des animaux empoisonnés avec ce gaz.

§ 95. **Recherche de l'oxyde de carbone dans le sang.** — *Eulenberg* prétend qu'il a pu enlever au sang intoxiqué une partie de l'oxyde de carbone par un courant d'air ou d'oxygène; la solution de chlorure de palladium interposée sur le trajet du gaz déplacé aurait déposé un précipité noir et soyeux³, comme cela a lieu pour l'oxyde de carbone pur.

¹ *Empois. par le gaz de l'éclairage.* Kirchhofer, Herisau, 1864.

² Claude Bernard, *Leçons sur les effets des substances toxiques*, 1857. — Lothar Meyer, *Zeitsch. f. rat. Med.*, 1858. — Nawrocki, *Fresenius Zeitsch. f. anal. Chem.*, t. I, p. 117. — Klebs (symptômes de cet empoisonnement), *Arch. f. path. Anat.*, t. XXXII. — Ritter (Thèse de Lelorrain), Strasbourg, 1866.

³ La concentration de la solution n'est pas indiquée; elle doit avoir la couleur des vins du Rhin.

*Kühne*¹ conteste ce fait, qui, il est vrai, ne s'explique pas d'une manière satisfaisante lorsqu'on considère la facilité avec laquelle l'oxyde de carbone déplace l'oxygène du sang, à moins qu'on admette une action de contact. La question présente aussi des difficultés, parce qu'on ne peut nier que dans nos appartements, avec les appareils de chauffage ordinairement employés, il existe très fréquemment de petites quantités d'oxyde de carbone qui ne nous incommovent en aucune façon. Dans tous les cas, cette circonstance s'oppose à ce qu'on puisse admettre cette opinion, que l'oxyde de carbone pourrait exercer une certaine action sur le sang en s'y accumulant. Des expériences effectuées par *Vogel*², il résulte que la nocuité d'un mélange d'air avec l'oxyde de carbone dépend des proportions dans lesquelles se trouvent l'oxygène et le gaz toxique, de sorte qu'une certaine quantité d'oxygène empêche le passage de l'oxyde de carbone dans le sang. *Vogel* pense que, dès que l'air renferme 2 à 5 pour 1000 d'oxyde de carbone, il commence à avoir une action toxique. Pour *Gruber*, la limite de la toxicité de l'air serait une teneur de 0,2 ou 0,5 pour 1000; *Hempel*³ admet aussi 0,5 pour 1000. On admet que les mélanges avec 1 p. 100 d'oxyde de carbone sont rapidement mortels pour l'homme.

Le sang des animaux intoxiqués par l'oxyde de carbone se reconnaît à sa couleur plus claire, qui est même quelquefois rosée⁴; la mousse du sang de bœuf intoxiqué est violette d'après *Hoppe-Seyler*, et cinabre d'après *Eulenberg*; cette couleur persiste plus longtemps que celle du sang provenant d'animaux empoisonnés par l'acide cyanhydrique. Le sang fortement dilué, examiné au spectroscope, présente deux raies d'absorption, qui correspondent presque exactement à celles du sang oxygéné. En ajoutant une couple de gouttes de sulfure d'ammonium, ces raies ne disparaissent pas

¹ *Arch. für path. Anat.*, t. XXXIV. — Réponse d'Eulenberg, *Berl. Klin. Woch.*, 1866, n° 22.

² *Ber. d. deutsch. Ges.*, t. X, p. 292, et t. XI, p. 235 (1877-1878).

³ *Sitz. Ber. der Math. Be. der Wiener Akad. d. W.*, 1881, p. 203.

⁴ *Chem. Centrbl.*, t. 1 (n. sér.), p. 263; voy. aussi Hünefeld, *Blutproben vor Gericht und das Kohlenoxydblut*, Leipzig, 1875; Veltkamp, *Ueber Ausmittlung des Kohlenoxydes im Blute*, Greifswald, 1874.

même au bout de quelques jours ¹, parce que la coloration rouge ne passe pas au violet, comme cela a lieu pour le sang normal, tandis qu'avec le sang ordinaire on ne peut plus au bout de quelques minutes, reconnaître qu'une seule raie celle de l'hémoglobine réduite. Voici quelle est la position de ces raies. L'échelle du spectroscope, dans une expérience décrite par *Hoppe-Seyler*, était placée de la manière suivante : la raie C du spectre solaire à la division 64, la raie D à 80, la raie E à 106, la raie *b* à 111; F à 130,5, G entre 170 et 180. Le sang aéré, étendu d'eau, montrait une raie d'absorption entre 81 et 87 et une seconde entre 91 et 106. Le spectre resta visible jusqu'à 148. Après addition de sulfure d'ammonium, ou de solution de protoxyde d'étain, on voyait la raie d'absorption entre 82 et 97, et celles entre 70 et 82 et 97 et 99 s'éclaircissaient. Le spectre était clair jusqu'à 155. Le sang intoxiqué par l'oxyde de carbone présentait les raies entre 82 et 90 et entre 95 et 106; il était clair jusqu'à 160. L'épaisseur du liquide examiné fut toujours de 1 centimètre. L'hémoglobine oxycarbonée est beaucoup plus difficilement transformée en méthémoglobine que l'oxyde d'hémoglobine, c'est pourquoi le sang oxycarboné étendu reste encore rouge même au bout de 20 minutes lorsqu'on y ajoute quelques gouttes de solution de caméléon (0,025 p. 100 d'après *Anrep*). De même, la transformation de l'hémoglobine oxycarbonée en méthémoglobine sulfurée par la solution d'acide sulfhydrique (environ 10 c. c. pour trois gouttes de sang) a lieu très lentement. Dans ce cas, le mélange reste aussi rouge, tandis que le sang normal au contact de l'hydrogène sulfuré devient verdâtre en quelques minutes. Suivant *Eulenbergh*, le sang intoxiqué par l'oxyde de carbone conserve pendant très longtemps ses propriétés optiques elles persistent même dans le sang desséché et conservé pendant quelques semaines. *Jäderlohm* confirme ces faits et constate que, lorsqu'on veut conserver le sang pour le sou-

¹ Voy. *Zeitsch. f. anal. Chem.*, t. III, p. 432 et 439, ainsi que les anciennes communications de Hoppe sur les réactions de la matière colorante du sang, in *Virchow's Arch. f. path. Anat.*, t. XXIII et XXIX voy. aussi Stokes, in *Phil. Mag.*, 1864, p. 371, et surtout *Jäderlohm*, in *Nord. med. Arch.*, 1874.

mettre à un examen spectroscopique, il faut y ajouter son volume de solution de borax saturée à froid. On a conservé un pareil mélange pendant plusieurs semaines et même des années sans qu'il ait perdu ses réactions spectroscopiques. *Veltkamp* s'est occupé de la sensibilité de l'essai spectroscopique. Il admet que la plus grande dilution dans laquelle on puisse reconnaître la réaction est celle de 1 vol. de sang oxycarboné par 10 vol. de sang normal. L'essai par la soude est tout aussi sensible, il en est de même de celui de *Preyer*, mais ce dernier est parfois moins sûr. *Stokes* recommande comme agent réducteur dans l'essai spectroscopique une solution à 5 p. 100 de protochlorure d'étain, que l'on mélange avec de l'acide tartrique et ensuite avec une quantité d'ammoniaque suffisante pour le ramener à l'état neutre. J'ai pu fréquemment constater la réaction de l'oxyde de carbone même longtemps après la mort, dans le sang de personnes empoisonnées par l'oxyde de carbone, et je puis confirmer notamment qu'elle se conserve pendant longtemps dans le sang mélangé avec une solution de borax.

La méthode de *Preyer* repose sur ce fait, que le sang intoxiqué par l'oxyde de carbone ne perd pas sa réaction spectroscopique lorsqu'on y ajoute du cyanure de potassium et qu'on le chauffe pendant 5 minutes à 39°, tandis que le sang normal traité de la même manière perd les raies d'absorption de l'oxyhémoglobine, qui sont remplacées par une large bande d'absorption. Pour effectuer l'expérience, qui est moins caractéristique que les premières, on se sert d'un mélange de 3 à 4 gouttes du sang défibriné, de 12 à 13 c. c. d'eau et de 5 c. c. d'une solution de cyanure de potassium (1 : 2).

Si, d'après *Zaleski*, on mélange 2 c. c. de sang oxycarboné avec une égale quantité d'eau et trois gouttes d'une solution de sulfate de cuivre saturée au tiers, on obtient un dépôt couleur rouge brique. Le sang oxycarboné soumis à l'ébullition donne un coagulum rouge brique, le sang ordinaire un coagulum brun gris. Le sang défibriné et mélangé avec le double de son volume d'une solution de soude à 1,3 de densité donne une masse coagulée rouge, qui en couches minces paraît rouge minium ou cinabre. La solution sodique du sang oxycarboné se colore, d'après *Eulenberg*, en rouge

carmin lorsqu'on y ajoute du chlorure de calcium ¹ (la solution sodique du sang ordinaire, ainsi que celle du sang d'animaux empoisonnés par l'acide prussique, prend une couleur brun sale); les chlorures d'ammonium, de sodium, de baryum et de plomb et le protochlorure d'étain colorent en rouge clair le mélange du sang oxycarboné avec la solution de soude (celui du sang pur en rouge foncé); le sublimé donne une teinte de fleurs de pêcher (qui est rouge sale avec le sang ordinaire). J'ai réussi à obtenir nettement la plupart de ces réactions avec le sang de personnes empoisonnées.

§ 96. **Dosage de l'oxyde de carbone dans le sang.** — Pour déterminer la quantité de l'oxyde de carbone, Fodor recommande d'introduire le sang dans un petit ballon, dans le col duquel s'adapte un bouchon traversé par deux tubes. L'un de ces tubes descend jusqu'au fond du ballon et sert pour introduire de l'air (lavé dans une solution de chlorure de palladium); l'autre conduit l'air sortant du ballon d'abord dans un flacon laveur contenant une solution d'acétate de plomb, puis dans un second flacon renfermant de l'acide sulfurique étendu et enfin dans deux tubes en U remplis d'une solution de chlorure de palladium aussi neutre que possible. Le ballon est chauffé au bain-marie à 90-95° pendant 1/4-1/2 heure (pendant trois ou quatre heures d'après Gruber), tandis qu'on y fait passer lentement un courant d'air en agitant fréquemment. Lorsque l'oxyde de carbone a ainsi été expulsé du sang et conduit dans la solution de chlorure de palladium, on rassemble le palladium précipité, on le dissout dans l'eau régale et on le dose par titrage avec une solution d'iodure de potassium (1,486 gr. KI par litre). Chaque c. c. de solution d'iodure de potassium employé correspond à 0,1 c. c. d'oxyde de carbone ². Gruber avance qu'à l'aide de cette méthode on peut encore découvrir l'oxyde de carbone même si la dilution va jusqu'à 1 : 20 000.

§ 97. **Recherche de l'oxyde de carbone dans l'air.** — La

¹ Le mieux est de prendre 1 vol. de sang oxycarboné, 2 vol. de solution de soude (à 1,3), et 2,5 vol. de solution de chlorure de calcium (1 : 3).

² *Deutsche Vierteljsch. f. öff. Gesundheitspflege*, 1881, t. XII, p. 377.

réaction du chlorure de palladium peut aussi être utilisée pour la *recherche de l'oxyde de carbone dans l'air*. L'oxygène, l'acide carbonique et l'azote ne donnent pas le précipité noir que produit l'oxyde de carbone avec ce réactif. Mais l'ammoniaque et l'hydrogène sulfuré donnent également lieu à un pareil précipité noir dans la solution de chlorure de palladium; on peut cependant éliminer préalablement l'ammoniaque par l'acide sulfurique étendu, et l'hydrogène sulfuré par une solution d'acétate de plomb. L'hydrogène réduit bien aussi à la longue la solution de chlorure de palladium, mais son action est plus lente que celle de l'oxyde de carbone. *Hünefeldt* s'est également occupé de cette méthode. Il a constaté que le sel de palladium doit être employé aussi exempt que possible d'acide et en solution étendue. On peut alors découvrir jusqu'à $1/2$ volume d'oxyde de carbone dans 100 volumes d'air.

A l'aide d'un aspirateur, on fait passer lentement l'air à essayer à travers une solution de chlorure de palladium contenue dans un ballon ou un tube en U, après l'avoir dépouillé, si c'est nécessaire, d'ammoniaque et d'hydrogène sulfuré dans un appareil analogue renfermant de l'acide sulfurique étendu et une solution de plomb. Seulement je dois faire remarquer que les différents hydrocarbures qui se trouvent dans le gaz d'éclairage réduisent également la solution de palladium, et que par suite l'essai n'est probant que si ces corps sont absents.

Le sang des mammifères est aussi un très bon réactif. On peut introduire dans un ballon l'air à essayer et l'y agiter avec quelques c. c. de sang, ou avec des mélanges de ce dernier avec deux volumes de solution aqueuse saturée de borax ou des mélanges d'eau et de sang très étendus ¹, pour effectuer ensuite l'essai spectroscopique ou l'expérience avec le sulfure d'ammonium (§ 95). Si l'air contient des produits de combustion acides, on le fait d'abord passer sur de la chaux éteinte et ensuite dans un flacon laveur contenant le sang.

On peut aussi placer dans l'air à essayer un petit mam-

¹ Qui donnent encore un bon spectre sous une couche épaisse de 1 centimètre environ.

mifère, une souris, par exemple, et essayer son sang, s'il produit des symptômes d'empoisonnement. *Hempel* place la souris entre deux entonnoirs en verre appliqués l'un contre l'autre et maintenus à l'aide d'un anneau en caoutchouc. Il fait passer dans cet appareil, pendant une heure environ, 5 à 10 litres de l'air à essayer. Il a pu s'assurer de cette façon que l'on peut reconnaître avec certitude $1/2$ millième d'oxyde de carbone dans l'air.

Si l'on fait passer de l'oxyde de carbone à travers une solution modérément concentrée d'acide chromique, il est complètement transformé, même à la température ordinaire en acide carbonique (*C. Ludwig*). On pourrait peut-être utiliser aussi cette réaction pour doser l'oxyde de carbone dans l'air des appartements, etc. On ferait alors passer le gaz, à l'aide d'un aspirateur, dans un appareil à potasse, puis dans un tube contenant de la pierre ponce imprégnée d'une solution concentrée d'acide chromique et, après dessiccation du gaz ainsi épuré, on recueillerait l'acide carbonique produit dans un appareil à potasse tartrique. Le gaz des marais n'est pas altéré par la solution d'acide chromique, l'éthylène n'est qu'en très faible quantité transformé en acide carbonique².

L'oxyde de carbone est un gaz incolore, permanent, de densité 0,969; il brûle avec une flamme bleue, détonne quand on le mêle avec de l'oxygène et qu'on enflamme le mélange, en produisant de l'acide carbonique. L'eau n'en dissout que 3,287 pour 100 en volumes à 0°; l'alcool en dissout 20,443. Le chlorure cuivreux en solution chlorhydrique ou ammoniacale l'absorbe rapidement; il se produit une combinaison cristallisée peu stable.

§ 98. **Dosage volumétrique de l'oxyde de carbone.** — L'analyse de l'air renfermant une certaine proportion de ce gaz se fait par la méthode d'absorption; le gaz est transféré sur la cuve à mercure desséché et mesuré; on absorbe l'acide carbonique par la potasse, et l'oxygène par le pyrogallate de potassium; le perchlorure cuivreux en solution chlorhydrique (on en imprègne des boulettes de papier) absorbe

¹ Voy. *Ann. d. Ch. u. Ph.*, t. CLXII, p. 50 (1872).

² Voy. aussi Gréhant, *Comptes rendus*, t. 76, p. 233 (1873).

l'oxyde de carbone. On pourrait encore faire détoner le mélange avec de l'oxygène (après élimination préalable de tout l'acide carbonique contenu primitivement dans le gaz) et déterminer la proportion de gaz carbonique qui se produit. Le traité de *Bunsen (Méthodes gazométriques)* indique avec soin les nombreuses précautions qu'il convient de prendre pour ne pas commettre d'erreurs dans ces analyses, qui exigent une certaine habileté.

ACIDE SULFHYDRIQUE ET ACIDE SULFUREUX

§ 99. **Acide sulfhydrique.** — L'*acide sulfhydrique (hydrogène sulfuré)* doit également être indiqué comme une substance qui peut être mélangée en grandes quantités avec l'air atmosphérique, et alors, si ce dernier est inspiré, il exerce sur l'homme et les animaux une action extrêmement nuisible. Il se produit dans la putréfaction des matières organiques (égouts¹), il peut se rencontrer dans les gaz exhalés par des animaux et dans ceux qui prennent naissance dans un certain nombre d'opérations industrielles (hydrogène sulfuré dans le gaz d'éclairage brut, etc.).

§ 100. **Action de l'acide sulfhydrique sur le sang.** — Dans les empoisonnements par l'hydrogène sulfuré, ce gaz paraît exercer une action spéciale sur le sang. Après la mort, on trouve généralement ce dernier coloré en rouge foncé ou bleu noirâtre; les globules sont déchiquetés; dilué au 50^e ou au 75^e, il se colore en noir verdâtre. Les organes très riches en sang prennent aussi une couleur plus foncée (cerveau, poumon, foie). *Eulenberg*, examinant au spectroscope du sang chargé d'hydrogène sulfuré étendu avec 50 ou 80 parties d'eau², a vu, outre les deux raies d'absorption ordinaires de l'oxyhémoglobine, une troisième raie placée entre C et D qui correspondait à celle de la sulfméthémoglobine. Il a vu aussi en étendant le sang intoxiqué avec de l'eau

¹ L'empoisonnement par le gaz des égouts, sur lequel malheureusement nous ne possédons encore que peu de renseignements, n'est pas dû uniquement à l'hydrogène sulfuré qu'il renferme.

² C'est-à-dire du sang qui avait été traité en dehors du corps par l'hydrogène sulfuré.

que les raies d'absorption ordinaires disparaissent plus rapidement que celles du sang normal. On ne sait pas encore si ces observations peuvent être appliquées à la diagnose de l'empoisonnement par l'hydrogène sulfuré.

§ 101. La **recherche de l'acide sulfhydrique dans le sang** doit se faire sitôt après la mort, car la putréfaction produit toujours elle-même des quantités variables de ce gaz. On pourrait faire barboter dans le sang un gaz inerte, comme l'azote, afin de déplacer l'hydrogène sulfuré, et absorber ce dernier avec une solution aqueuse d'acide arsénieux acidifiée par l'acide chlorhydrique ou une solution d'un sel de cadmium. Dans les deux cas, il devra se former des précipités jaunes; mais cette expérience n'aura que peu de valeur, quand bien même il se serait séparé de l'hydrogène sulfuré. On recherchera de la même manière dans l'estomac les sulfures de potassium, etc. (§ 548).

§ 102. **Recherche de l'acide sulfhydrique dans l'air.** — L'odeur si caractéristique de l'hydrogène sulfuré se manifeste distinctement dans un air qui ne contient que des traces de ce gaz; elle rappelle celle des œufs pourris. Une lame brillante d'argent ou de cuivre se recouvre bientôt, dans un pareil air, d'un enduit brun noirâtre; les papiers trempés dans une solution arsénieuse ou cadmique se colorent en jaune; le papier plombique noircit, ainsi qu'une boule de gypse additionné de phosphate de plomb; le papier ammoniacal de nitroprussiate de sodium devient bleu violet. On peut obtenir des précipités ayant les couleurs précédentes en faisant traverser au gaz des solutions d'acétate de plomb, d'acide arsénieux et de sulfate de cadmium.

§ 103. **Caractères chimiques de l'acide sulfhydrique.** — L'*acide sulfhydrique* est un gaz incolore d'une odeur caractéristique et d'une densité égale à 1,178; il peut être liquéfié et solidifié. L'eau le dissout assez facilement; son coefficient d'absorption est 3,5858 à $+ 10^{\circ}$; l'alcool en dissout bien plus; cette solution absorbe l'oxygène atmosphérique et laisse déposer du soufre; elle rougit le papier de tournesol. Le gaz brûle avec une flamme bleue en donnant naissance à de l'eau et à de l'acide sulfureux; il se combine avec presque toutes les bases (potasse, soude, oxyde de plomb) en formant des sulfures. Les agents oxydants énergiques (acides azo-

tique, chromique, etc.) le décomposent; leur action se porte parfois sur les deux éléments; d'autres fois, l'hydrogène seul est brûlé et le soufre est mis en liberté. Le chlore, le brome et l'iode agissent sur lui comme oxydants. L'hydrogène sulfuré réduit les sels ferriques en sels ferreux.

§ 104. **Dosage de l'acide sulfhydrique dans l'air.** — On peut se servir pour le dosage de l'acide sulfhydrique contenu dans l'air de la méthode suivante, qui a été recommandée par *Mohr*. On fait passer à l'aide d'un aspirateur 2 à 5 litres d'air à travers deux flacons allongés qui renferment chacun 20 c. c. d'une solution au sixième de soude très pure¹; les tubes abducteurs du gaz doivent plonger jusqu'au fond du flacon, et le passage du gaz doit se faire bulle par bulle. Lorsque la quantité d'air nécessaire a passé à travers l'appareil, on ajoute au liquide du premier flacon 10 à 20 c. c. d'une solution titrée d'arsénite de sodium², et 5 à 10 c. c. à celui du second; ces liquides, acidulés par de l'acide chlorhydrique, donneront un précipité jaune s'ils ont absorbé de l'hydrogène sulfuré (le contenu du second flacon qui ne sert que comme liquide indicateur n'est souvent pas précipité; on n'a plus à s'occuper de lui dans ce dernier cas; mais, s'il est précipité, on le réunit au contenu du premier). On filtre le précipité (ou les précipités) sur un filtre sec après avoir étendu avec un volume d'eau distillée égal à dix fois celui de la solution de soude employée, et l'on conserve les liquides filtrés dans un flacon sec. Des liquides filtrés on mesure 100 c. c., et avec une solution d'iode on détermine la quantité d'acide arsénieux non décomposée. Dans ce but, on sature d'abord l'acide libre par du bicarbonate de soude, puis on ajoute au liquide quelques gouttes d'empois d'amidon (une partie d'amidon bouillie avec 100 c. c. d'eau distillée), et enfin on fait couler goutte à goutte une solution titrée d'iode (12,7 gr. d'iode pur dissous dans de l'eau iodurée — 18 gr. d'iodure de potassium pur — et étendue à un litre) jusqu'à apparition

¹ La soude acidulée par l'acide sulfurique ne doit pas décolorer l'iode bleu d'amidon.

² 4,95 gr. d'acide arsénieux dissous à chaud dans 20 à 25 grammes de carbonate de soude et étendus à un litre.

de la couleur bleue de l'iode d'amidon. 1 c. c. de la solution d'iode correspond à 1 c. c. de la liqueur titrée d'arsénite de soude, et 1 c. c. de cette dernière correspond à 0,00255 gr. d'hydrogène sulfuré. Si l'on a pris au commencement de l'expérience 30 c. c., de la solution arsenicale s'ils ont été ensuite, après la séparation du sulfure d'arsenic, étendus à 300 c.c. et si pour le titrage de l'acide arsénieux contenu dans 100 c. c. de cette solution étendue 4 c. c. de solution d'iode ont été nécessaires, $3 \times 4 = 12$ c. c. des 30 c. c. de solution arsenicale employés n'ont pas été saturés. L'hydrogène sulfuré aurait donc employé $30 - 12 = 18$ c.c. de solution arsenicale; il y aurait par conséquent dans le volume d'air soumis à l'essai $18 \times 0,00255 = 0,0459$ gr. d'hydrogène sulfuré. A 760 millim. de pression barométrique et à 0°, 1 litre d'hydrogène sulfuré pèserait 1,53 gr. Il est bien entendu que, si tout l'acide arsénieux avait été précipité, il faudrait recommencer l'opération avec un volume plus considérable de liqueur titrée, car on pourrait être sûr qu'une partie du gaz a échappé à l'absorption.

§ 105. **Acide sulfureux.** — Cette substance est aussi gazeuse à la température ordinaire, et elle peut aussi venir se mélanger à l'air atmosphérique dans certaines opérations industrielles (grillage des sulfures métalliques, blanchiment, soufrage des tonneaux, etc.). Les empoisonnements par l'acide sulfureux sont surtout à craindre lorsqu'il est inspiré; mais il ne faut pas oublier que l'ingestion de sa solution aqueuse, ainsi que celle de quelques-uns de ses sels, peut également présenter des inconvénients.

§ 106. **Action physiologique.** — L'acide sulfureux inspiré attaque vivement les organes respiratoires; les poumons et la muqueuse des voies aériennes sont colorés en rouge brunâtre; le parenchyme pulmonaire est œdématié. Le sang lui-même paraît altéré; il est d'un brun rouge sale, mais le globule n'est pas modifié (*Eulenberg*). On a pensé que l'action nuisible de l'acide sulfureux était due surtout à son affinité pour l'oxygène, par suite de laquelle il se transformait dans le sang en acide sulfurique, mais des expériences récentes ont montré qu'il agit plutôt à la manière des acides minéraux.

§ 107. **Caractères chimiques.** — L'acide sulfureux est un gaz incolore, d'une odeur caractéristique suffocante; sa réa

tion est acide sur le tournesol; sa densité, à 0° et à la pression ordinaire, est 2,255. Il se dissout facilement dans l'eau (1 vol. d'eau dissout 56,6 vol. d'acide à 10°) et encore plus facilement dans l'alcool. La solution aqueuse saturée a une saveur acide piquante, elle est également acide au tournesol. L'acide sulfureux se transforme lentement en acide sulfurique au contact de l'oxygène, surtout en présence des corps poreux. Le bioxyde de plomb le transforme en sulfate de plomb; cette réaction a été mise à profit pour doser le gaz sulfureux dans l'air. L'acide sulfureux est un des agents réducteurs les plus énergiques, c'est ainsi qu'il transforme le chlorure mercurique en calomel et les sels de sesquioxyde de fer en sels de protoxyde, l'acide chromique en oxyde de chrome.

§ 108. **Recherche dans l'air.** — Dans un air contenant de l'acide sulfureux¹, une bande de papier trempée dans une solution d'azotate de protoxyde de mercure se colore en noir. Cette réaction très sensible ne peut être mise à profit que lorsque l'air ne renferme ni ammoniaque ni hydrogène sulfuré. L'acide sulfureux décolore un grand nombre de substances (teinture de bois de Fernambouc). Une lame de cuivre placée dans une solution aqueuse d'acide sulfureux se recouvre d'une couche noire de sulfure de cuivre (voy. § 358, V). Il bleuit une solution d'iodate de potassium et d'amidon. Avec les solutions très étendues d'iode², il se décompose en donnant naissance à de l'acide sulfurique et à de l'acide iodhydrique, de sorte que la solution d'iode, après l'action de l'acide sulfureux, n'est plus bleuie par l'empois d'amidon. On peut se servir de cette réaction pour

¹ L'acide sulfureux exerce sur les plantes une action nuisible, qui mérite aussi d'attirer l'attention du chimiste expert. Des procès sont souvent intentés à des fabriques en vue d'obtenir une indemnité pour les dégâts occasionnés aux arbres, etc., par l'acide sulfureux dégagé dans l'air par la fabrique. Schröder et Keuss ont publié en 1883 sous le titre de : *Die Beschädigung der Vegetation durch Rauch und Hüttenrauchscha den*, une étude approfondie sur cet objet, sur laquelle nous attirons l'attention d'une manière toute spéciale.

² Les solutions concentrées n'agissent pas de cette manière. La solution d'iode employée pour le dosage de l'hydrogène sulfuré (§ 104) convient aussi pour cette expérience. La solution de l'acide sulfureux doit contenir tout au plus 0,04 gr. par litre.

doser l'acide sulfureux, surtout en solution aqueuse. 1 c. c. de la solution d'iode indiquée § 104 correspond à 0,0032 gr. d'acide sulfureux.

§ 109. **Sulfites.** — Quelques *sulfites* sont employés en médecine. Les sulfites de potasse, de soude, d'ammoniaque sont facilement solubles dans l'eau, ceux de magnésie, de zinc, de protoxyde de fer le sont un peu plus difficilement, et ceux de chaux et de baryte encore plus. Les solutions des sulfites traitées par l'acide chlorhydrique dégagent l'odeur de l'acide sulfureux; traitées par le zinc et l'acide chlorhydrique, ou par l'acide chlorhydrique et le protochlorure d'étain, elles dégagent de l'hydrogène sulfuré. Le chlorure de baryum donne dans les solutions neutres des sulfites un précipité blanc, soluble dans l'acide chlorhydrique.

C. — POISONS DU GROUPE DES MÉTALLOÏDES HALOGÈNES.

§ 110. **Remarques préliminaires.** — Nous réunissons dans ce groupe le chlore, le brome et l'iode. Ces trois corps, lorsqu'ils agissent à l'état libre sur l'organisme, produisent des effets très énergiques, tandis que l'on connaît certaines de leurs combinaisons qui ne sont nuisibles qu'à très hautes doses, où peuvent à peine être considérées comme des poisons. Sous plusieurs rapports, ces substances se rapprochent de quelques-unes de celles qui ont été traitées dans le groupe précédent; mais leur recherche exige des procédés différents.

CHLORE

§ 111. **Généralités.** — Le *chlore inspiré* à l'état de gaz provoque fréquemment des accidents graves, même mortels, dans les fabriques de chlorures, dans les ateliers de blanchiment ou dans les appartements désinfectés. Je ne crois pas que l'ingestion de l'*eau de chlore* ait déterminé la mort. Mais nous ne devons pas oublier qu'on trouve dans le commerce des quantités notables d'*hypochlorite de chaux*, de *soude* (eau de Labarraque), de *potasse* (eau de Javelle), qui, au contact des acides les plus faibles, même l'acide carbo-

rique de l'air, dégagent du chlore ou de l'acide hypochloreux qui agit d'une manière analogue.

§ 112. **Action physiologique.** — Nos connaissances sur l'empoisonnement par le chlore sont assez bornées. On a surtout constaté une vive action sur les différentes parties des organes respiratoires. La victime qui a inhalé le gaz éternue, tousse, est atteinte de dyspnée et de spasmes de la glotte; la sécrétion des mucosités augmente et devient bientôt sanguinolente; plus tard, on voit se produire des laryngites, des bronchites, et même des pneumonies. Ces symptômes sont la suite d'une modification chimique des tissus soumis à l'influence du chlore; *Bryck*¹ a démontré qu'ils étaient recouverts d'une eschare molle et diffluente, et que les tissus épithéliaux et cellulaires avaient subi la dégénérescence graisseuse. L'autopsie de lapins intoxiqués a souvent révélé une modification profonde de la couleur du poumon; les parties inférieures d'un jaune clair étaient parsemées de points noirs; leur consistance avait également changé; le poumon paraissait parfois desséché. L'eau de chlore introduite à l'intérieur à hautes doses (expériences chez des animaux) détermine une irritation vive du tube intestinal, qui peut aller jusqu'à l'apparition de phénomènes gastroentériques.

Les composés chimiques qui se forment par l'action du chlore sur les tissus organisés ne sont pas connus d'une manière satisfaisante. Quelquefois, comme cela arrive souvent en dehors du corps, le chlore semble s'ajouter ou se substituer à l'hydrogène, mais fréquemment aussi il décompose d'abord l'eau et exerce une action oxydante sur les matières organiques. Quel que soit son mode d'action, ce métalloïde agit avec une telle rapidité qu'il se métamorphose très vite. Il n'est nullement démontré qu'il soit absorbé par le sang et, encore moins, qu'il soit éliminé par les urines à l'état de chlore (*Walace*). Je serais plus enclin à admettre qu'il n'est absorbé qu'après sa transformation en acide chlorhydrique, et que son élimination par les fèces et l'urine se fait à l'état de chlorures. Je dois ajouter cepen-

¹ *Arch. f. path. Anat.*, t. XVIII, p. 377. — *Emp. sur l'homme*, voy. *Dubl. quart. Journ.*, 1870, p. 116.

dant que, à l'ouverture du crâne de la victime de l'empoisonnement de Dublin, on perçut une forte odeur de chlore ¹.

§ 113. **Recherche toxicologique du chlore.** — Le chlore libre agit à doses relativement si faibles que le dosage des chlorures qui résultent de sa transformation dans les diverses parties de l'économie ne peut pas nous conduire à un résultat satisfaisant. Il sera même très difficile de le retrouver après quelque temps dans les aliments solides ou liquides, car il se transforme très rapidement. Sa recherche sera plus facile lorsqu'il aura été ingéré à la suite d'une méprise sous forme d'hypochlorite. Bien que jusqu'à présent on n'ait observé qu'un petit nombre de cas semblables ², on peut prévoir des symptômes analogues à ceux auxquels le chlore donne lieu, parce que toutes ces combinaisons sont décomposées par les acides du suc gastrique et que même leur simple solution aqueuse peut occasionner, mais à un degré moindre, des altérations chimiques analogues à celles produites par le chlore. Seulement l'effet ne se produit que lentement, et l'empoisonnement n'aura une issue mortelle que si de fortes doses ont été ingérées. Il s'ensuit que les matières vomies ou le contenu du tube digestif peuvent encore renfermer une certaine quantité de sel non décomposé; cette dernière circonstance se présentera surtout pour l'hypochlorite de chaux. En odorant le contenu du tube digestif au moment même où l'on ouvre les organes, on perçoit fréquemment une forte odeur chlorée, qui devient plus vive lorsqu'on chauffe légèrement, après y avoir ajouté un peu d'acide sulfurique étendu, et en chauffant on pourra peut-être reconnaître la couleur jaune vert du chlore gazeux. On aurait peut-être à redouter dans ces cas la cause d'erreur suivante : des chlorures mêlés de bioxyde de manganèse, de plomb ou de chlorates, donnent également lorsqu'on les chauffe avec de l'acide sulfurique étendu un dégagement de chlore. Pour démontrer que l'empoisonnement est dû aux hypochlorites et non au chlore, il

¹ Binz pense aussi que l'on pourrait découvrir du *chlore disponible* sur la section du cerveau.

² *Emp. par l'eau de Javelle.* Voy. Tardieu et Roussin, *Ét. méd.-lég.*, p. 269.

faut rechercher dans les matières suspectes la chaux, la potasse ou la soude; ces corps doivent s'y rencontrer en quantité notable si l'on veut en tirer une conclusion.

§ 114. **Recherche du chlore dans l'air.** — Le *chlore gazeux* se reconnaît à son odeur caractéristique quand il est mélangé avec l'air atmosphérique, même en très petite quantité; mais il en faut des proportions notables pour apprécier sa couleur. Un papier amidonné, trempé dans une solution d'iodure de potassium, se colore en bleu dans une atmosphère contenant du chlore. La coloration bleue disparaît lorsque l'action du chlore se prolonge (l'ozone et l'acide azoteux, ainsi que l'acide hypoazotique pourraient produire ce phénomène). Un papier coloré en bleu par le tournesol ou par le sulfate d'indigo est décoloré, et l'on peut juger approximativement de la quantité du gaz par la rapidité avec laquelle se fait cette décoloration. Une lame d'argent se chlorure superficiellement dans une atmosphère renfermant du chlore; le chlorure noircit à la lumière; la couleur ne disparaît pas dans l'ammoniaque (caractère distinctif du sulfure d'argent).

§ 115. **Caractères chimiques du chlore.** — Le *chlore*, à la température ordinaire, est un gaz jaune verdâtre, d'une odeur et d'une saveur caractéristiques; sa densité à la température ordinaire est de 2,453. Il se condense à -40° en un liquide jaune foncé. L'eau dissout le triple de son volume de gaz à $+8^{\circ}$; ce pouvoir dissolvant diminue avec une augmentation ou une diminution de température; vers 0° , il se sépare des cristaux d'hydrate de chlore.

§ 116. **Eau de chlore et hypochlorites.** — L'*eau de chlore* est jaunâtre, a une saveur chlorée et âcre; elle est très instable et se décompose rapidement sous l'influence de la lumière en acide chlorhydrique. Elle agit comme le chlore sur les matières colorantes organiques (indigo, tournesol), elle décompose l'iodure de potassium, et c'est pour cela qu'elle bleuit, comme le chlore, l'empois d'amidon ioduré. Le mercure agité avec de l'eau de chlore lui fait perdre son odeur et toutes ses réactions. L'eau de chlore neutralisée par un excès d'ammoniaque, puis acidulée par de l'acide azotique donne avec l'azotate d'argent un précipité blanc caillebotté de chlorure d'argent qui noircit à la lumière.

Le *chlorure de chaux*, du moins lorsqu'il a été en contact

avec de l'eau, doit être considéré comme une combinaison d'hypochlorite de chaux et de chlorure de calcium, renfermant toujours des quantités plus ou moins grandes d'hydrate de chaux et fréquemment un peu de chlorate et de carbonate de chaux. Il se présente sous forme d'une poudre blanche hygroscopique; lorsqu'on le délaye dans l'eau, les deux premiers éléments nommés (et le chlorate de chaux) entrent facilement en dissolution, tandis que la majeure partie de l'hydrate de chaux et du carbonate de chaux restent non dissous. La solution aqueuse décolore le tournesol et l'indigo; avec l'acide sulfurique étendu, elle dégage du chlore. L'acide chlorhydrique expulse une quantité de chlore qui est exactement double de celle qui se trouve sous forme d'hypochlorite et de chlorate. L'hypochlorite de chaux traité par de l'acide chlorhydrique présente les réactions des sels calcaires quand tout le chlore s'est dégagé (§ 523, 529 et 541).

La *liqueur de Labarraque* peut être considérée comme une solution aqueuse d'hypochlorite de soude et de chlorure de sodium; elle ne diffère de la solution de chlorure de chaux que par la réaction différente de sa base; il en est de même du sel potassique employé sous le nom d'*eau de Javelle*.

Je parlerai du *chlorate de potasse* au § 528.

Les *chlorures* des métaux toxiques étant seuls vénéneux, je n'ai rien de particulier à en dire ici.

BROME

§ 117. **Généralités.** — *Smell* rapporte une observation concernant un suicide dû à l'ingestion de 32 grammes de brome; c'est là le seul cas d'intoxication à ma connaissance, ce qui est d'autant plus étonnant que le brome a été employé pour la daguerréotypie et la photographie. Ce métalloïde a une action chimique moins énergique que le chlore, mais s'il est employé en substance, comme dans le cas de *Smell*, il attaquera plus profondément les organes; cela tient à son état liquide; une petite quantité de brome est plus active que son volume d'eau de chlore la plus chargée. Son action ressemble à celle du chlore, mais il s'y ajoute, à cause de son état concentré, un effet caustique très prononcé, qui rappelle l'action des acides minéraux. *Smell* rapporte que, dans

le cas qu'il a observé, la mort est survenue à la suite de phénomènes gastroentériques très violents, suivis bientôt d'un collapsus profond; les muqueuses des voies respiratoires étaient fortement enflammées; les endroits touchés par le brome étaient rouge jaunâtre, et les parois de l'estomac, couvertes d'une couche noirâtre, semblaient avoir été tannées. Le foie était hyperémié, le sang brun foncé; le diaphragme et le péritoine avaient une teinte jaune rougeâtre. On perçut très bien l'odeur du brome à l'ouverture cadavérique; les matières vomies avaient la même odeur. Le chlorure de brome agit comme le brome. Les solutions aqueuses de brome sont moins énergiques, et leur action rappelle celle de l'eau de chlore. Les bromures ne sont toxiques qu'à dose très élevée, lorsque le métal qu'ils renferment est lui-même inoffensif.

§ 118. **Absorption.** — Il est probable que le brome ne passe dans le sang qu'après sa transformation en acide bromhydrique, et, s'il passait en nature dans cette humeur, il s'y convertirait très rapidement en bromure; l'urine et les sécrétions des glandes l'éliminent à l'état de bromure de potassium, de sodium et de magnésium. Ce que nous dirons bientôt de l'iode s'applique également au brome. Il est plus facile de reconnaître l'empoisonnement par le brome que celui par le chlore; car, d'après *Rabuteau*, le brome n'existe dans l'économie à l'état normal qu'en proportions extrêmement faibles. On pourra bien découvrir, même longtemps après la mort, que la teneur en bromure est anormale; mais il faudra démontrer, s'il s'agit de cadavres exhumés, que la combinaison ne s'est pas mélangée accidentellement avec les matières soumises à l'essai.

§ 119. **Recherche du brome.** — Pour *rechercher le brome*, il faut tout d'abord voir si la matière suspecte chauffée seule dégage du brome libre, et séparer ensuite celui-ci par distillation. Si tout le brome est déjà combiné, il faut humecter les matières avec une solution de bichromate de potasse, puis les acidifier fortement avec de l'acide sulfurique étendu et ensuite les soumettre à la distillation. Les liquides très étendus, comme l'urine, pourront être fortement concentrés au préalable, après avoir été alcalinisés par de la potasse. Les organes, comme le foie, etc., sont mélangés

avec une solution de potasse, desséchés, puis brûlés aussi complètement que possible dans un creuset d'argent, et le résidu de la combustion est distillé avec du chromate de potasse et de l'acide sulfurique. Ce procédé de destruction doit aussi être préféré pour l'urine, et en général pour tous les mélanges renfermant des matières organiques.

On a proposé de rechercher le brome dans l'urine en le mettant en liberté avec de l'eau de chlore et en isolant le brome par agitation du mélange avec le chloroforme ou le sulfure de carbone; ce procédé ne doit *jamais* être suivi. Le brome devenu libre, au lieu de se dissoudre, réagit sur les matières organiques de l'urine (notamment sur l'acide urique), et l'on ne verra pas traces de coloration, lorsque l'urine ne renferme que peu de bromure; une quantité notable de bromure ne donnera qu'une coloration insignifiante. De plus, le chloroforme et le sulfure de carbone agités avec l'urine s'émulsionnent très facilement et ne se séparent sous forme d'une couche limpide qu'au bout d'un temps très long ¹.

On doit, lorsqu'on isole le brome par la distillation, condenser les produits volatils dans un récipient fortement refroidi afin d'en perdre le moins possible. Le liquide distillé sera d'un brun orangé s'il renferme beaucoup de brome; il décolore l'indigo et le tournesol. Il renfermera du chlorure de brome, lorsque les matières soumises à la distillation contiennent des chlorures.

§ 120. **Réactions chimiques.** — Le liquide distillé est neutralisé avec de la potasse, évaporé et calciné; le résidu refroidi est redissous dans l'eau et soumis aux essais suivants.

1° A une partie de la solution on ajoute goutte à goutte de l'eau de chlore, jusqu'à ce qu'il se produise une coloration jaune intense ou orangée, et l'on agite avec du chloroforme et du sulfure de carbone. Ces derniers liquides enlèvent le brome à la solution aqueuse en prenant eux-mêmes une coloration orangée foncée; un excès de chlore fait disparaître la coloration, parce qu'il se forme du chlorure de brome. *Fresenius* ² a fait voir que le chloroforme permettait

¹ *Apoth. Jahrg.*, VI, p. 358.

² *Zeitsch. f. anal. Chem.*, t. I, p. 46 (1862).

de reconnaître le brome dans 10 c. c. d'une solution au $1/20000$; le sulfure de carbone est encore plus sensible, puisqu'il en décèle $1/30000$.

2° L'autre portion de la solution aqueuse du résidu calciné est neutralisée par de l'acide azotique, et mélangée avec de l'azotate d'argent. Il se produit un précipité caillebotté un peu jaunâtre, qui noircit au contact de la lumière et est difficilement soluble dans l'acide azotique étendu et dans l'ammoniaque; traité par l'eau de chlore, il abandonne le brome au liquide surnageant. On pourrait remplacer le sel d'argent par l'azotate mercureux; le précipité serait jaune, insoluble dans l'acide azotique, mais soluble dans l'eau de chlore avec une couleur brun jaune.

§ 121. **Pièce de conviction.** — On peut présenter comme *pièce de conviction* le bromure d'argent conservé à l'abri de la lumière.

§ 122. **Dosage du brome.** — Si l'on voulait *doser le brome*, on pourrait peser, après lavage et dessiccation à 100° , le précipité préparé d'après le § 120, 2, avec une quantité connue de la matière soumise à l'essai. 100 parties du précipité correspondent à 42,54 parties de brome. Si, outre le brome, le liquide distillé renfermait aussi du chlore, celui-ci aurait également été précipité, et il serait alors nécessaire d'effectuer une correction après la pesée. Dans ce cas, on introduit le précipité argentique dans une ampoule en verre difficilement fusible, on le chauffe jusqu'à fusion et on le dissémine aussi uniformément que possible sur les parois de l'ampoule. On fait ensuite la tare de celle-ci après qu'elle s'est refroidie, on la chauffe de nouveau jusqu'à ce que le contenu soit entré en fusion, puis on y fait passer un courant de gaz chlore sec. Au bout de vingt minutes environ, on supprime le courant de chlore, on expulse le chlore resté dans l'ampoule au moyen d'un courant d'air atmosphérique, on laisse refroidir l'ampoule et on la pèse. On fait de nouveau passer un courant de chlore dans les mêmes conditions, jusqu'à ce que deux pesées consécutives donnent les mêmes résultats. Le brome du précipité est maintenant complètement remplacé par du chlore, et comme les poids atomiques de ces éléments sont entre eux comme 80 : 35,5, le contenu de l'ampoule sera

devenu plus léger. Si l'on multiplie la diminution de poids observée par 4,223, on obtient comme produit le poids du bromure d'argent contenu dans le mélange.

On peut (d'après *Wittstein*) arriver plus facilement au but désiré, en divisant en 2 parties le liquide à précipiter avec l'azotate d'argent et précipitant chacune d'elles séparément. Le précipité de la première partie (que nous appellerons A) est lavé, desséché et pesé; il indique le poids total du bromure et du chlorure d'argent que pouvait fournir ce liquide. La seconde partie est également précipitée; le précipité est filtré dans l'obscurité et lavé, puis introduit encore humide dans une solution de bromure de potassium (1 : 9)¹; on le laisse digérer pendant une heure à 40° environ. Au bout de ce temps, on filtre de nouveau et on lave; le précipité, que nous appellerons B, est desséché et également pesé. Si le poids du précipité B est égal à celui de A, on peut en conclure *a priori* qu'il n'y a que du brome et pas de chlore dans les précipités. S'il a du chlore, le précipité B, qui a été transformé en bromure d'argent pur par digestion avec le bromure de potassium, est devenu plus lourd. On calcule la quantité de chlorure d'argent équivalente au précipité B. On multiplie par 1,795 la différence entre cette quantité et le poids du précipité de chlorure et de bromure d'argent A; ce produit donne la quantité de brome contenue dans le précipité. Il suffit de la multiplier par 2 pour avoir le poids total du brome qui se trouvait dans la substance prise pour l'essai².

On pourrait, lorsqu'un liquide ne renferme que peu de brome et beaucoup de chlore, précipiter d'abord le brome par la méthode des précipitations fractionnées. Lorsqu'on ajoute goutte à goutte une solution d'azotate d'argent, on précipite d'abord le brome et puis seulement le chlore. Il faut bien entendu ajouter aux deux portions de liquide des quantités bien égales de sel argentique, lorsqu'on veut suivre le procédé de *Wittstein*.

§ 123. **Bromures.** — On peut s'attendre à rencontrer dans

¹ Un excès de sel n'est pas nuisible; il faut au moins 5 de bromure solide pour 6 de précipité argentique.

² *Wittstein, Zeitschr. f. anal. Chem., t. II, p. 157 (1863).*

les matières soumises à l'analyse les *bromures de potassium* et de *sodium* employés en médecine et ceux de *zinc* et de *cadmium*, usités en photographie; on peut essayer de séparer ces composés par la digestion avec l'eau. Ils fournissent du brome quand on les distille avec du bichromate et de l'acide sulfurique; le zinc et le cadmium auront déjà été retrouvés dans la recherche des métaux. Les bromures introduits dans l'économie sont très lentement éliminés par les urines ¹. Les bromates correspondent aux chlorates par leurs caractères chimiques, mais ne nous intéressent pas au point de vue toxicologique ².

§ 124. **Caractères chimiques du brome.** — Le brome est un liquide rouge brunâtre, qui se solidifie entre -18 et -25° et présente alors l'aspect de l'iode; il émet des vapeurs à toutes les températures et entre en ébullition à $+47^{\circ}$. Sa densité à $+15^{\circ}$ est de 2,98, la densité de sa vapeur est 5,54. Le brome a une odeur qui rappelle celle du chlore: sa vapeur est irrespirable. Il se dissout dans 33 parties d'eau à $+15^{\circ}$; cette solution est rouge jaunâtre et laisse déposer à $+4^{\circ}$ de l'hydrate de brome cristallisé; l'alcool en dissout plus que l'eau; il est très soluble dans l'éther, le chloroforme et le sulfure de carbone; ces solutions sont colorées en orangé foncé. L'éther se colore encore quand on l'agite avec 10 c. c. d'une solution qui n'en renferme que 1/10000; de nos jours, on remplace volontiers dans cet essai l'éther par le chloroforme ou le sulfure de carbone, qui donnent des colorations plus intenses. Le brome pur colore l'amidon en jaune; le brome qui ne contient que des traces d'iode le colore en jaune brunâtre. La potasse transforme le brome en bromure et bromate incolores.

Le *bromure de potassium* cristallise en cubes; sa densité est de 2,415; il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool; sa solution aqueuse a une saveur salée. Il fond au rouge et se volatilise à une température plus élevée.

Les *bromures de zinc* et de *cadmium* sont incolores, solubles dans l'eau et très hygroscopiques; leurs solutions

¹ Intoxic. par les bromures, *Gaz. hebd. de méd.*, 1868. — *Boston med. a. surg. Journ.*, 1868. — *Compt. rendus*, t. LXX, 882 (1870).

² Rabuteau, *Gaz. hebd. de médecine*, 1868.

aqueuses se décomposent facilement par l'ébullition en acide bromhydrique qui se volatilise et en bromure basique qui reste.

Le *chlorure de brome* est un liquide jaune rougeâtre qui émet des vapeurs à la température ordinaire; il se dissout plus facilement dans l'eau que le brome; sa solution abandonne un hydrate qui cristallise vers la température de 0°. La potasse le transforme en bromate et en chlorure de potassium.

IODE

§ 125. **Généralités.** — Ce métalloïde a été employé plus souvent dans des tentatives de suicide que d'empoisonnement; des accidents nombreux ont été signalés, dus à des méprises ou à l'exagération de la dose employée (inhalation de vapeurs d'iode, applications externes de teinture d'iode, etc.). Nous aurons à nous occuper d'abord de l'*iode* et des préparations pharmaceutiques dont il forme la base : *teinture d'iode*, *solution de Lugol* (iode dissous dans l'eau à l'aide d'iodure de potassium), *solution d'iode dans la glycérine*, puis d'un certain nombre de *combinaisons* de l'iode, qui sont employées en médecine et dans les arts. Ces dernières peuvent être divisées en trois groupes : 1° composés dans lesquels l'iode est retenu avec si peu d'énergie, qu'ils se comportent à peu de chose près comme l'iode pur; de ce nombre sont le *bromure*, le *chlorure*, le *sulfure d'iode* et l'*iodure d'amidon*; 2° composés dans lesquels l'acide est associé à un élément toxique; leur effet alors est mixte : tels sont les *iodures de zinc*, *de cadmium*, *de protoxyde et de bioxyde de mercure*; 3° il en est enfin qui ne sont toxiques que lorsqu'ils ont été ingérés à dose considérable; les *iodures de sodium et d'ammonium* appartiennent à cette dernière catégorie.

§ 126. **Action physiologique.** — Dans les *empoisonnements par l'iode ou ses solutions*¹, les diverses parties du corps touchées par le toxique sont colorées en brun rougeâtre; les mains et les lèvres présentent souvent la même couleur qui

¹ Voy. notamment, pour la toxicologie de l'iode, Rozsahegyi, *Jarhresb. f. Pharmacie und Toxicologie*, 1878, p. 564 et suiv.

est due à des projections du liquide; cette coloration peut disparaître après quelque temps, mais elle persiste au moins pendant quelques heures. Les matières vomies sont souvent colorées en brun jaunâtre; on y remarque parfois des points bleus lorsqu'elles renferment des corps amylacés (pain, etc.).

L'empoisonnement aigu par l'iode qui se termine par la mort est accompagné de symptômes gastroentériques très prononcés; on retrouve à l'autopsie les muqueuses du tube digestif colorées en partie, en partie dénudées et remplacées par des indurations dont le bord est coloré en rouge brun. L'iode ingéré à l'état libre ne peut guère pénétrer dans cet état dans la circulation, il faut qu'il se transforme d'abord en iodure de potassium ou de sodium, à côté desquels il se produit toujours un iodate de l'une ou de l'autre base. Si l'empoisonnement ne se termine pas par la mort, on devra s'attendre que le poison sera éliminé du corps sous la forme des combinaisons que l'on vient de nommer. En effet, *Rees* et d'autres ont trouvé des iodates dans l'urine, ce qui ne concorde pas avec les expériences de *Rabuteau*, d'après lesquelles les iodates introduits dans le corps sont réduits en iodures et excrétés sous cette forme¹. Une partie de l'iode pourra peu de temps après son ingestion être retrouvée dans l'urine excrétée; la sueur en renfermera aussi au bout de très peu de temps des quantités notables.

L'élimination complète de l'iode est du reste toujours lente, ce qui peut s'expliquer de la manière suivante : l'iode est éliminé par toutes les humeurs de l'économie, or il en est comme la salive, la bile, le lait, les eaux de l'amnios, qui ne sont pas excrétées en totalité, avant qu'une résorption partielle de l'iodure ait eu le temps de se produire; ce cas se présente surtout pour toutes les humeurs déversées dans le tube digestif; aussi n'est-il pas étonnant de ne trouver dans les fèces que des traces de composés iodés. La recherche de ce métalloïde dans les organes glandulaires, comme le foie,

¹ *Loc. cit.* Binz pense que l'iodate qui s'est d'abord formé dans le corps se réduit peu à peu en iodure et finit par apparaître dans l'urine sous forme d'iodure (*Arch. f. exper. Pathol.*, t. XIII, p. 139, 1880, et t. VII, p. 309, 1878); voy. aussi Müller, *Pharm. Unters. über Iodoform und Iodsäure*, Bonn, 1877.

le pancréas, les reins, etc., est donc parfaitement justifiée.

On ne peut rien dire de général concernant l'action des iodures des métaux toxiques; il en est dans lesquels l'effet du métal domine; on admet cependant qu'une partie de ces sels est décomposée et que l'iode est absorbé à l'état d'iodure de sodium ou de potassium, aussi devra-t-on dans ce cas rechercher également ces combinaisons dans les urines et les organes glandulaires.

Les corps appartenant au troisième groupe ne produisent la mort que si on les administre en solution très concentrée; on sera en droit de s'attendre dans ce cas à trouver les parois stomacales et intestinales fortement hyperémiées. Je ne m'occuperai pas de l'empoisonnement chronique; je dirai seulement que l'urine et la sueur continuent à renfermer des composés iodés souvent très longtemps après la dernière ingestion du composé iodé.

§ 127. **L'économie renferme-t-elle normalement de l'iode?** — En supposant que l'iode soit un *élément normal du corps*, il s'y rencontre dans tous les cas en quantité si faible, qu'il n'est pas besoin d'en tenir compte dans une recherche toxicologique ¹. L'iode, comme le brome, peut être retrouvé longtemps après la mort, et ce qui a été dit pour le second convient aussi pour le premier.

§ 128. **Recherche de l'iode.** — On *cherchera l'iode* dans les restes d'aliments, les matières vomies, le contenu du tube digestif et surtout dans les sécrétions de certaines glandes (salive, etc.). Il faut d'abord s'assurer, comme pour le brome, si la matière soumise à l'essai donne de l'iode sans addition d'aucun réactif. On reconnaîtra ce métalloïde à sa vapeur violet bleu, s'il est en grande quantité, et s'il ne se trouve qu'en faible proportion à la coloration bleue que les vapeurs qui se dégagent communiquent à une bande de papier imprégnée d'empois d'amidon. On ne peut recommander l'épuisement des matières par le sulfure de carbone que lorsqu'elles sont sèches, c'est-à-dire sous forme de poudre.

¹ Nadler (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. XCIV, p. 173) a démontré que les aliments, l'eau et l'air des environs de Zurich ne renferment pas de traces d'iode; ce fait est important, puisque cette absence complète d'iode se rencontre encore certainement dans d'autres localités.

Si de cette façon on ne trouve plus d'iode libre, et il en sera presque toujours ainsi, il faut procéder à la recherche de l'iode combiné comme il a été dit pour le brome. Il en sera de même si l'on a affaire à des organes parenchymateux, à de l'urine, etc. Dans ces cas, il est convenable de détruire d'abord les matières organiques par calcination avec de l'azotate de sodium, opération qui pourra être faite suivant les règles indiquées à propos de la recherche de la potasse (§ 530), mais en ayant soin de maintenir la température aussi basse que possible.

On peut mélanger avec un excès de charbon et calciner le résidu de la détonation que l'on a obtenue après addition d'azotate de potasse. On épuise la masse saline par l'alcool, qui dissout l'iodure de sodium et l'iodate de soude (qui cependant devrait être déjà décomposé), puis on sursature avec précaution par l'acide sulfurique étendu. On peut couvrir l'orifice du ballon avec du papier à filtrer imprégné d'empois d'amidon, parce que, lorsque la température s'élève trop haut, lors de la neutralisation par l'acide sulfurique, des vapeurs d'iode deviennent libres, en même temps que se dégage l'acide carbonique, lesquelles peuvent encore être reconnues au bleuissement du papier. Si l'on veut effectuer un essai préliminaire pour iode, on mélange une partie de la solution sursaturée par l'acide avec quelques gouttes de chlorure ferrique, d'acide azotique rutilant ou d'eau de chlore, et l'on agite avec du chloroforme ou du sulfure de carbone. L'iode se dissout dans ces réactifs et les colore en *rouge violet*; cette coloration devient très visible quand la couche du dissolvant s'est déposée. Un liquide renferme souvent à la fois des bromures et des iodures; on peut déceler leur présence à l'aide du même réactif. On ajoute au liquide du sulfure de carbone et goutte à goutte une solution de chlore très étendue, ou de chlorure ferrique, ou mieux encore de nitrite de potassium et de l'acide sulfurique. On obtient d'abord la coloration violette de l'iode; celle-ci disparaît par l'addition d'une plus grande quantité d'eau de chlore et l'agitation et est remplacée par la coloration jaune due au brome.

§ 129. **Réactions de l'iode.** — On soumet à la distillation, en y ajoutant un peu de bichromate de potasse ou de bioxyde de manganèse, la majeure partie du liquide mélangé avec

de l'acide sulfurique. Dans le cas de la présence d'une notable quantité d'iode, les vapeurs qui se dégagent offrent la *couleur violette*, caractéristique de la vapeur de ce métalloïde; le distillatum doit être coloré en jaune brun, et, s'il y a beaucoup d'iode, il devra contenir en suspension une partie de ce dernier sous forme de paillettes offrant la couleur du graphite. On devra aussi rencontrer ces dernières dans le col du ballon ou dans les tubes de verre, où se condensent les produits de la distillation. En agitant une partie du distillatum avec du sulfure de carbone ou du chloroforme, on devra observer le phénomène décrit précédemment; en ajoutant de l'empois d'amidon à une autre partie du liquide distillé, on obtiendra la coloration *bleu de roi* de l'iodure d'amidon. Mais ces réactions feront défaut, si le corps soumis à la distillation renfermait assez de chlore pour que tout l'iode fût transformé en chlorure d'iode. Il faudrait pour reconnaître l'iode dans ce dernier cas ajouter au produit distillé de la potasse, jusqu'à ce qu'il devienne incolore, évaporer à siccité, calciner le résidu, le redissoudre et maintenant essayer, comme il a été dit précédemment, la solution pas trop étendue avec le perchlorure de fer (ou le nitrite de potassium et un acide, ou l'eau de chlore) et le sulfure de carbone (ou le chloroforme). Dans cet essai, il faut avoir soin de n'ajouter que la quantité d'eau de chlore ou de l'agent oxydant juste suffisante pour mettre l'iode en liberté; un excès de ces réactifs le transforme en une combinaison chimique, et la solution dans le sulfure de carbone ou le chloroforme est décolorée. Le résidu calciné, préparé comme il vient d'être dit, dissous dans l'eau et neutralisé par l'acide azotique étendu, doit donner avec l'azotate d'argent un précipité jaunâtre, avec l'azotate de plomb et l'azotate de protoxyde de thallium un précipité jaune citron, avec la solution de sublimé un précipité rouge, avec l'azotate de protoxyde de mercure un précipité vert jaune. Il faut avoir soin d'éviter un excès de ces réactifs. Avec l'azotate de protoxyde de palladium, il se forme un précipité noir. Les sels de protoxyde de cuivre donnent un précipité blanc. Ce qui a été dit au sujet de la recherche du brome dans l'urine convient aussi pour celle de l'iode dans ce liquide. Dans ce cas aussi, on ne doit ja-

mais mettre l'iode en liberté par l'eau de chlore dans l'urine elle-même et l'enlever par agitation avec du chloroforme, etc.

§ 130. **Recherche de l'iode en présence du brome et du chlore.** — Dans le cas de la présence de très peu d'iode à côté de beaucoup de chlore, le résidu de la calcination, que l'on a obtenu avec le distillatum mélangé avec de la potasse, pourrait, après dissolution dans l'eau et légère acidification avec de l'acide azotique, être mélangé avec un peu d'azotate d'argent. Lorsqu'on opère par précipitation fractionnée, l'iode est précipité avant le chlore et avant le brome. L'iodure d'argent qui prend naissance est très difficilement soluble dans l'ammoniaque caustique; mais lorsqu'on le chauffe avec de l'acide azotique modérément concentré, il se décompose et se dissout, et le liquide se colore en brunâtre. Calciné fortement avec du carbonate de soude, l'iodure d'argent doit être décomposé en argent et iodure de sodium; on sépare ce dernier en dissolvant dans l'eau, et dans la solution neutralisée par l'acide sulfurique on peut mettre l'iode en liberté, à l'aide des substances indiquées précédemment, afin de constater ensuite sa présence par le sulfure de carbone (ou le chloroforme), ou l'empois d'amidon. Enfin, on pourrait d'un résidu calciné riche en chlore et pauvre en iode, après l'avoir dissous dans beaucoup d'eau et l'avoir sursaturé légèrement par l'acide chlorhydrique, précipiter l'iode par le protochlorure de palladium ou l'azotate de protoxyde de palladium. Mais la précipitation de l'iodure de palladium brun noir doit être effectuée dans une liqueur très étendue. Le précipité soumis à la calcination donne du palladium métallique et des vapeurs d'iode. Le chlore et le brome ne sont pas précipités en solutions étendues par les sels de protoxyde de palladium. De l'iode serait aussi précipité de la solution très étendue des iodures par les sels de thallium et de plomb.

§ 131. **Pièce de conviction.** — On peut présenter, comme *pièce de conviction* dans un empoisonnement par l'iode, un peu du précipité d'iodure d'argent ou, si l'on a obtenu un distillatum contenant de l'iode libre, un petit échantillon de ce liquide renfermé dans un tube de verre scellé à la lampe.

§ 132. **Dosage de l'iode.** — Le précipité d'iodure de palladium obtenu avec une quantité connue de la substance

soumise à l'examen peut aussi être employé pour le dosage de l'iode. Dans ce but, on filtre, après 24 heures de repos, sur un filtre fait en papier suédois, on lave d'abord avec de l'eau, puis avec de l'alcool et enfin avec de l'éther, on dessèche à 70 ou 80° au plus, et l'on pèse. Plus tard, on peut brûler le filtre, calciner et peser le palladium réduit. 100 parties d'iodure de palladium correspondent à 68,67 parties d'iode; 100 parties de palladium réduit représentent 238 parties d'iode. *Hilger*¹ a recommandé pour le dosage des iodures dans l'urine le titrage avec une solution de protochlorure de palladium, dont 10 c. c. = 0,0119 gr. d'iode. 10 à 20 c. c. de cette solution sont chauffés au bain-marie dans un ballon muni d'un bouchon de verre, et l'urine acidifiée avec de l'acide chlorhydrique y est versée peu à peu, jusqu'à ce que tout le palladium soit précipité à l'état d'iodure. Pour reconnaître qu'on est arrivé à ce point, on filtre de temps en temps et l'on essaye le liquide filtré. Avec la quantité d'urine employée, on calcule la teneur en iode.

S'il y avait du brome, l'iode serait éliminé avec ce dernier lors de l'action du chlore sur le précipité argentique; et il faudrait alors, afin que le dosage du brome soit exact (§ 122), employer le liquide séparé par filtration de l'iodure de palladium pour la préparation du précipité d'argent (précipitation fractionnée). Mais ce filtratum doit auparavant être débarrassé du palladium par l'hydrogène sulfuré, et de l'hydrogène sulfuré en excès par le sulfate de peroxyde de fer. Si du chlore, du brome et de l'iode se trouvaient en même temps, il faudrait préparer et peser avec une autre quantité de la substance à essayer un précipité argentique contenant ces trois substances, et, après déduction du poids trouvé par le calcul des bromure et iodure d'argent, on obtiendrait comme reste la quantité du chlorure d'argent. On sait que 100 de chlorure d'argent renferment 24,72 de chlore et que 54,04 d'iode sont contenus dans 100 d'iodure d'argent.

§ 133. **Recherche des iodures.** — Le procédé du § 128 (calcination avec un alcali, etc.) peut encore s'appliquer à

¹ *N. Rep. f. Pharm.*, t. XXIII, p. 298 (1874). Voyez encore *Perirka, Zeitsch. f. physiol. Chem.*, t. VII, p. 191 (1883), et *Harnach, ibid.*, t. VIII, p. 164 (1884).

la *recherche de l'iode contenu dans les iodures*. Les réactions du résidu de calcination décrites dans le § 129 conviennent aussi pour les iodures solubles dans l'eau s'ils ont été isolés par digestion des matières avec l'eau distillée. Les acides hypoiodeux, iodique, periodique et leurs sels n'ont actuellement aucune importance au point de vue toxicologique.

§ 134. **Caractères des taches iodées.** — Les taches brunes que l'iode communique à la peau ou aux vêtements disparaissent d'ordinaire assez vite; la potasse ou l'ammoniaque les décolorent instantanément et développent souvent une odeur particulière (iodoforme, hypoiodite). Cette solution potassique acidulée par l'acide sulfurique donnera presque toujours la réaction caractéristique avec l'acide sulfurique, le chlore et le chloroforme.

§ 135. **Caractères chimiques de l'iode et de ses combinaisons.** — L'iode se présente à la température ordinaire sous forme de paillettes cristallines d'une couleur graphitoïde. Sa densité est de 4,948 à + 17°; il se volatilise lentement à la température ordinaire, fond à 170° et entre en ébullition à 180°. La couleur de sa vapeur est violette; elle est très dense (8,716). Son odeur rappelle vaguement celle du chlore et du brome, mais en est différente; sa vapeur est suffocante. L'iode pur exige pour sa solution 7 000 parties environ d'eau pure; l'iode du commerce, qui renferme un peu de chlorure d'iode, est plus soluble. Il se dissout facilement dans l'eau contenant des iodures métalliques solubles (iodure de potassium) ou de l'acide iodhydrique. La solution aqueuse est brune. L'alcool et l'éther en dissolvent bien plus que l'eau; la solution alcoolique est brune. Le mercure enlève l'iode à la solution alcoolique et la décolore. La solution d'iode dans la benzine est rouge cerise (peu stable); celle dans le sulfure de carbone et le chloroforme est violette; nous avons vu que ces deux dissolvants enlevaient le métalloïde aux solutions aqueuses. Ces dernières solutions colorent en bleu foncé l'empois d'amidon; la couleur disparaît d'une manière permanente lorsqu'on porte le liquide à l'ébullition. Cette réaction est sensible au 1/500000; celles du chloroforme et du sulfure de carbone ne dépassent guère cette sensibilité. L'essence de térébenthine fait explosion au contact de l'iode solide. La potasse et la soude en solutions con-

centrées transforment l'iode en un mélange incolore d'iodure et d'iodate; ce dernier sel calciné avec du charbon se transforme en iodure. — *L'iodure d'amidon* s'obtient en triturant un mélange d'iode, d'amidon et d'un peu d'alcool; c'est une poudre bleue foncée, qui, examinée au microscope peu de temps après sa préparation, laisse encore reconnaître la variété d'amidon qui a servi à sa préparation; peu à peu ce caractère disparaît par suite de la transformation de l'amidon en une substance analogue à la dextrine. Ce composé chauffé laisse volatiliser de l'iode. — *L'iodure de soufre* est un corps d'aspect graphitoïde à structure radiée, il est difficilement soluble dans l'eau; il a été employé en médecine; il dégage des vapeurs d'iode à la température ordinaire et présente si peu de stabilité qu'on peut l'envisager comme un simple mélange d'iode et de soufre. — *L'iodure de potassium* cristallise en cubes incolores anhydres; le sel du commerce a souvent un aspect porcelainé; le sel pur ne s'altère pas au contact de l'air. Sa densité varie entre 2,9 et 3; il est très soluble dans l'eau froide (1 de sel se dissout dans 0,735 d'eau à $+ 12^{\circ},5$) et produit en se dissolvant beaucoup de froid. L'alcool le dissout assez facilement (5,5 d'alcool à 0,85 de densité et 40 d'alcool absolu dissolvent 1 d'iodure). La solution aqueuse a une saveur salée fraîche; elle se décompose lentement au contact de l'air en abandonnant de l'iode; le sel pur n'agit pas sur les papiers de tournesol. Il fond au rouge et se volatilise à une température plus élevée. L'eau chlorée, l'acide azoteux, un mélange d'acide sulfurique et de chlorate de potasse ou de bioxyde de manganèse en dégagent de l'iode; la décomposition commence à froid, mais n'est complète qu'à chaud. L'acide sulfurique en isole de l'acide iodhydrique dont une partie se décompose immédiatement en iode libre. — *L'iodure de sodium*, très déliquescent, très soluble dans l'alcool, se décompose bien plus facilement que le sel potassique. — *L'iodure d'ammonium* est un sel blanc qui ressemble beaucoup au chlorure d'ammonium; il se décompose au bout d'un certain temps et se colore en brun par de l'iode qui est mis en liberté. — *L'iodure de magnésium* est un sel déliquescent et peu stable; chauffé, il se volatilise partiellement et se décompose; le sel aqueux surtout est peu stable. C'est à l'état d'iodure de

sodium et de magnésium que l'iode est contenu dans les cendres des plantes marines et dans les eaux minérales.

Les *iodures de zinc et de cadmium* sont de même très déliquescents et très altérables. Ils se comportent à chaud comme l'iodure de magnésium. — L'*iodure ferreux* est employé en médecine sous un grand nombre de formes (sirop, pilules, dragées); c'est un sel blanc très soluble et très altérable. — L'*iodure de plomb* est quelquefois employé comme médicament externe; il se dissout dans 1235 parties d'eau froide et dans 194 parties d'eau bouillante; on l'emploie sous forme de poudre amorphe jaune citrin; la solution aqueuse bouillante le laisse déposer par le refroidissement sous forme de paillettes dorées cristallines; chauffé, il fond en un liquide rouge brunâtre. Le sel chauffé dans un tube avec du sulfate acide de potassium dégage des vapeurs violettes. — L'*iodure mercurieux* est un corps vert jaunâtre presque insoluble dans l'eau et dans l'alcool; il se dédouble au contact de l'air en iodure mercurique et en mercure; cette transformation se fait plus rapidement lorsqu'on le chauffe avec de l'eau ou avec de l'alcool. Calciné dans un tube avec de la soude, il se décompose en iodure de sodium et en mercure, qui se condense sous forme de gouttelettes sur les parties froides du tube. — L'*iodure mercurique* se présente sous deux modifications; l'une amorphe et rouge, l'autre cristallisée et jaune (prismes); cette dernière se produit quand on soumet le sel rouge à l'action de la chaleur; il suffit alors de frotter la modification jaune avec un corps un peu rude pour qu'elle se transforme de suite en sel rouge (cristallisé en octaèdres à base carrée); cette réaction est caractéristique. Le sel est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool (solution incolore) et les iodures alcalins; les acides chlorhydrique et sulfurique ne l'attaquent que difficilement; l'eau régale le décompose. Calciné avec de la soude, il donne un enduit de mercure; chauffé avec du sulfate acide de potassium, il dégage des vapeurs d'iode.

D. — EMPOISONNEMENT PAR LE PHOSPHORE.

§ 136. **Généralités.** — Les empoisonnements par le phosphore (empoisonnements criminels et suicides) sont devenus

très nombreux, depuis que l'usage des allumettes phosphoriques s'est répandu partout et depuis que l'emploi de la pâte phosphorée pour détruire les rats et les souris a fait connaître au public l'action fortement vénéneuse de ce métalloïde.

§ 137. **Action physiologique.** — Le diagnostic de l'empoisonnement aigu par le phosphore par le médecin, sa constatation chimique par le toxicologiste dépendent beaucoup du moment auquel les investigations sont commencées. Le médecin appelé peu de temps après l'ingestion du toxique n'aura pas beaucoup de peine à reconnaître l'odeur phosphorée et les lueurs que répandent les produits de la respiration, les matières vomies, les excréments, et quelquefois même l'urine (qui alors est albumineuse et ictérique); ces mêmes symptômes pourront se retrouver à l'autopsie dans le contenu de l'estomac et des intestins, lorsque la mort est survenue rapidement. Les parois stomacale et intestinales seront également plus ou moins modifiées, et présenteront des signes d'une violente gastro-entérite (gonflement des muqueuses colorées en gris ardoisé ou opaque d'après *Virchow*, ecchymoses, excoriations, ulcérations, parfois même des perforations). Ces altérations se retrouvent en divers endroits des parois stomacales, mais siègent plus fréquemment dans le duodénum que dans les dernières parties de l'intestin. A ces modifications s'ajoutent quelques autres symptômes moins caractéristiques; ce sont les dégénérescences graisseuses du foie, du cœur, de la langue, des muscles, etc., l'ictère qui se manifeste plus ou moins fortement. Mais toutes ces modifications peuvent se présenter dans les empoisonnements par l'arsenic et l'antimoine, dans l'intoxication alcoolique, etc. *Jaederholm* décrit un cas d'empoisonnement rapidement mortel dans lequel faisaient défaut toutes les altérations spécifiques de l'intestin, de l'estomac, etc., bien qu'il ait pu retrouver le phosphore.

§ 138. **Absorption.** — *Munk* et *Leyden*¹ attribuent les lésions intestinales à l'action corrosive de l'acide phosphorique, qui a pris naissance par l'oxydation du phosphore dans le tube digestif. Le phosphore peut cependant

¹ *Die acute Phosphorvergiftung*, Berlin, 1863.

séjourner pendant longtemps dans le tube digestif sans s'oxyder; une grande partie peut même, quand la mort ne survient pas trop rapidement, être éliminée en nature par les fèces; et il est démontré d'autre part que le phosphore, malgré son insolubilité, peut être absorbé par le sang, et que la bile favorise cette résorption ¹. Le phosphore arrivé dans le sang ne peut plus s'oxyder que difficilement et est éliminé, du moins en partie, à l'état de métalloïde, par les poumons, par la sueur et par l'urine. C'est ainsi qu'on peut expliquer la phosphorescence que présentent quelquefois le sang et les excréments qui viennent d'être nommées, et la propriété que possède l'urine de dégager de l'hydrogène phosphoré au contact du zinc et de l'acide sulfurique (voy. § 143). Du reste, d'après *Selmi*, cette réaction ne se produirait pas avec l'urine fraîchement émise, mais seulement lorsque ce liquide a été exposé pendant vingt-quatre heures au contact de l'air, et le même auteur aurait trouvé dans l'urine d'une personne empoisonnée par le phosphore une base volatile renfermant du phosphore ².

§ 139. **Organes à soumettre à l'analyse.** — Les indications qui précèdent montrent quelles sont les matières que l'on doit soumettre à l'essai lorsqu'on soupçonne un empoisonnement par le phosphore. On n'attendra pas la mort pour essayer les matières vomies, les excréments et l'urine. Après la mort, on soumettra d'abord à l'analyse le contenu de l'estomac et de l'intestin, puis le foie, le cerveau et le sang. Si l'on ne trouvait pas de phosphore dans l'estomac, il ne faudrait pas hésiter à pousser la recherche jusque dans l'intestin, sans négliger ses parties les

¹ Hartmann, *Die acute Phosphorvergiftung*, Dorpat, 1866. Relativement à l'absorption du phosphore, voy. en outre : Schuchardt, *Arch. f. rat. Med.*, t. VIII (n. série), p. 235; Vohl, *Berlin. Klin. Wochenchs.*, 1865, nos 22 et 23; Husemann, *Götting. gel. Anz.*, 1865, et Husemann et Marmé, *ibid.*, 1866; Dybkowsky, *Tübing. med. chem. Untersuch.*, Heft I, p. 49; H. Meyer, *Arch. f. exp. Pathol.*, t. XIV, p. 313.

² *Arch. d. Pharm.*, 1880, p. 253; *Mem. dell' Acad. d. sc. di Bologna.*, t. IV. D'ailleurs si les observations de *Selmi* ne sont pas plus exactes que les citations de mes travaux qu'il donne à cette occasion, ses critiques n'ont pour moi que peu d'importance. Où ai-je dit que l'examen des fèces et de l'urine dans l'empoisonnement par le phosphore était sans valeur?

plus inférieures. J'ai vu un cas dans lequel je n'ai trouvé ce toxique non oxydé ni dans l'estomac, ni dans le duodénum, mais seulement dans le cœcum ¹! Dans une expertise en vue de la recherche du phosphore, il ne faut jamais se borner à l'analyse du contenu du tube digestif, on doit aussi soumettre ses parois à un examen minutieux; souvent il sera possible d'y déceler des restes de pâte phosphorée ou de têtes d'allumettes.

§ 140. **Empoisonnement chronique par le phosphore.** — Cette forme d'intoxication qui s'observe dans les fabriques de phosphore et d'allumettes n'a pas besoin de réactions chimiques pour être diagnostiquée avec sûreté par le médecin, puisque la cause de la maladie est connue *a priori*.

§ 141. **La recherche du phosphore doit se faire promptement.** — La *recherche du phosphore* doit être entreprise aussi promptement que possible, parce que c'est un poison facilement oxydable, qui, une fois que les organes ont été retirés du corps, ne peut être préservé de l'oxydation que pendant bien peu de temps. Mais on peut s'attendre à le retrouver après quelques semaines, dans un cadavre qui n'a pas été soumis à l'autopsie. Dans le cas cité précédemment, la recherche fut effectuée sur un cadavre exhumé après plusieurs semaines ²; les corps gras qui entouraient l'intestin ont facilité peut-être la conservation du poison dans ce cas particulier. Sa non-oxydation dépend du reste d'un grand nombre de circonstances particulières qu'il est impossible de prévoir; c'est ainsi qu'on peut le retrouver dans les matières vomies souvent après quelques mois, d'autres fois, au contraire, il est oxydé en totalité au bout de quelques jours. La durée de la conservation de la pâte phosphorée est également très variable; elle se conserve longtemps

¹ Voy. aussi Jäderholm in *der Hygiea*, 1873, p. 313.

² *Pharm. Zeitsch. f. Russl.*, II, 87. — Aux cas déjà connus dans lesquels le phosphore a pu être retrouvé longtemps après la mort viennent se joindre ceux mentionnés récemment par Medicardi (vingt-trois jours *post mortem* chez un poulet), Müller et Fischer (huit semaines chez un cochon d'Inde) et Hessler (quinze semaines chez un lapin). Ce dernier montre par des expériences effectuées sur des animaux que la perméabilité plus ou moins grande du sol où le cadavre est enfoui exerce une grande influence.

lorsqu'elle se dessèche rapidement à sa surface, car il s'est formé alors une couche protectrice qui empêche l'oxydation des parties sous-jacentes; il suffit de mouiller celles-ci pour voir reparaitre les lueurs. La recherche du phosphore devient presque impossible, quand tout le métalloïde s'est oxydé; on a proposé dans ces cas de doser la quantité d'acide phosphorique, mais la valeur qu'il conviendrait d'attribuer aux chiffres obtenus serait souvent bien douteuse, vu que l'acide phosphorique se retrouve en quantité parfois très notable dans nos humeurs, dans nos tissus et dans nos aliments ¹.

§ 142. **Recherche dans les produits putrésifiés.** — On s'est souvent demandé *si la putréfaction des matières organiques ne pouvait pas engendrer du phosphore ou au moins des hydrures phosphorés lumineux*. Si l'on pouvait répondre à cette question par l'affirmative, les procédés d'analyse qui jusqu'à présent nous ont servi pour la recherche du phosphore et dont nous parlerons plus loin seraient tout à fait inapplicables. Je puis seulement dire que je n'ai jamais rien vu se produire de semblable en soumettant à la putréfaction et dans les conditions les plus diverses un grand nombre de matières organiques d'origine animale et végétale.

§ 143. **Recherche toxicologique du phosphore.** — La *recherche du phosphore* peut se faire de deux manières: on cherche à isoler le poison en nature ou au moins à constater ses lueurs; on peut encore à côté de la constatation de la présence du métalloïde rechercher ses produits d'oxydation autres que l'acide phosphorique.

Le *procédé de Mitscherlich* est basé sur la production de lueurs phosphorescentes et l'isolement du métalloïde par une distillation, à laquelle on soumet la substance, aussi divisée que possible, après y avoir ajouté quelques gouttes d'acide sulfurique. Comme du liquide chauffé, le phosphore se volatilise avec les vapeurs aqueuses, et, comme les vapeurs qui se dégagent dans ces conditions sont très nettement phos-

¹ Ce fait a été confirmé par la tentative faite par Lefort de retrouver le phosphore dans le contenu de l'estomac et de l'intestin sous forme d'acide phosphorique; il a vu que les variations dans la teneur en acide phosphorique du contenu de l'estomac et de l'intestin, etc., sont beaucoup plus grandes que l'excès qui peut exister après l'empoisonnement par le phosphore (*Journ. de pharm. et de chim.*, t. XX, p. 59 et 136, 1874).

phorescentes, la distillation doit être faite dans un appareil permettant l'observation exacte de ces vapeurs, et placé dans un local à l'abri de toute lumière étrangère. La figure 2 représente un appareil de ce genre. A est un ballon d'une assez

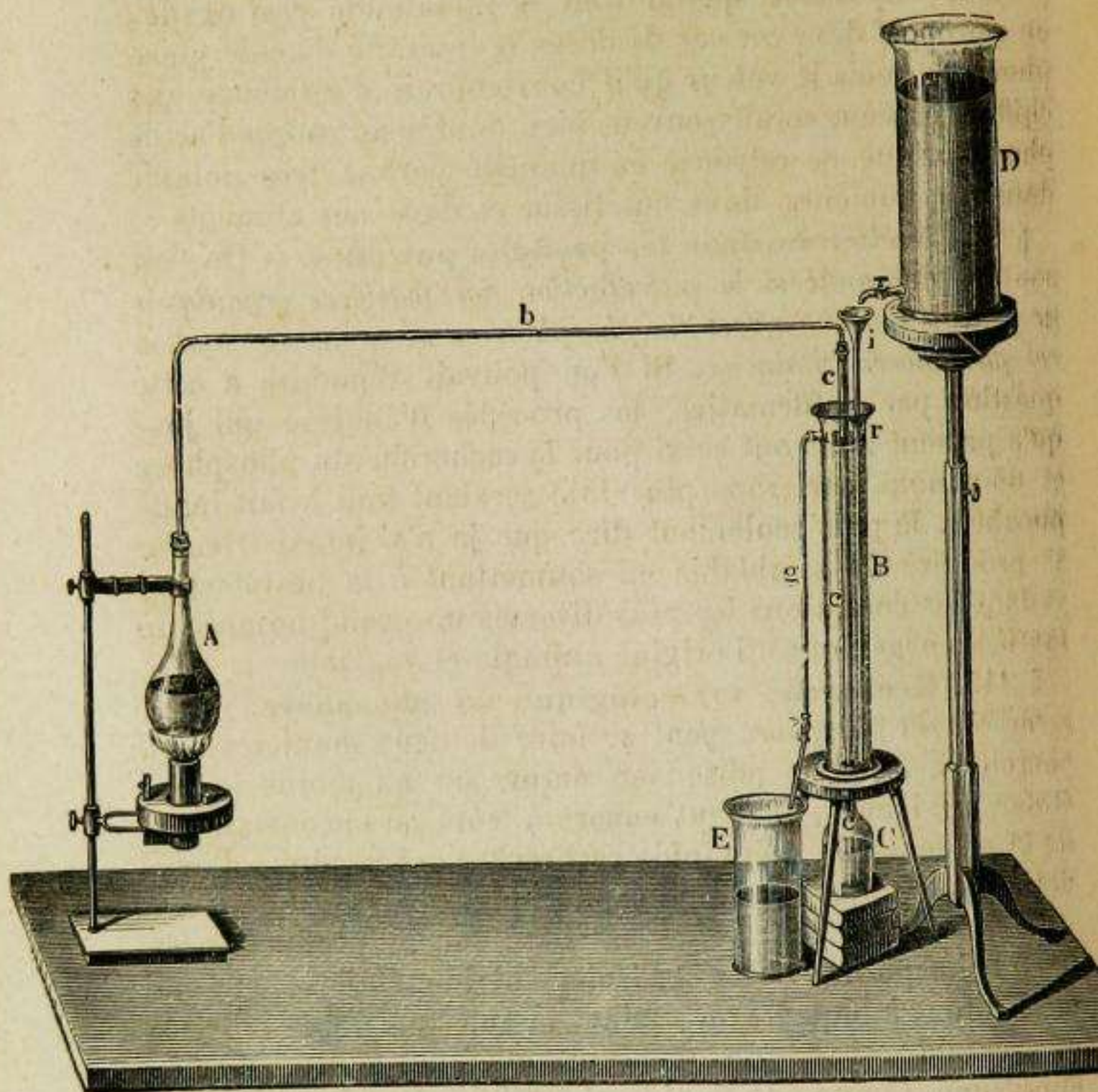


Fig. 2. — Appareil de Mitscherlich pour la recherche du phosphore.

grande capacité dans lequel est chauffée la matière suspecte à l'aide d'une lampe ou, mieux, avec de la vapeur d'eau, afin d'éviter le débordement de la masse. La condensation a lieu dans un réfrigérant en verre B disposé d'après le principe de celui de *Liebig*; le ballon communique avec ce réfrigérant par le tube *b* deux fois recourbé. Le dégagement des vapeurs

phosphorescentes dans le ballon commence lorsque le liquide se rapproche du point d'ébullition de l'eau ; ces lueurs remontent peu à peu dans le tube et s'établissent d'une manière presque permanente à l'endroit où se condensent les premières gouttelettes de vapeur d'eau. *Fresenius* et *Neubauer*¹ ont vu ces vapeurs phosphorescentes persister pendant une demi-heure avec une solution qui renfermait 1 milligramme de phosphore dilué à 1/200 000. *Husemann* et *Marmé* ont introduit 1 c. c. d'huile phosphorée dans l'estomac d'un lapin ; ils purent obtenir des lueurs manifestes avec le contenu stomacal de l'animal tué cinq heures après. Le liquide distillé pourra renfermer des grains de phosphore lorsque les matières soumises à la distillation en contiennent tant soit peu. Ce procédé si délicat présente cependant des imperfections dans certains cas. *Lipowitz*² a constaté que certains produits de putréfaction des matières animales empêchaient l'apparition des lueurs ; *Scheerer* a reconnu que la créosote et l'hydrogène sulfuré agissaient de même. *Mitscherlich* avait déjà constaté le même fait pour l'alcool, l'éther et l'essence de térébenthine. Si le phosphore était en quantité assez notable, des particules de ce corps se rassembleraient dans le distillatum, et l'odeur de ce dernier rendrait toute erreur impossible, mais de très petites quantités pourraient cependant se soustraire à l'observation.

*Scheerer*³ a fait au procédé de *Mitscherlich* un autre reproche qui semble assez motivé ; il craint que de petites quantités de phosphore ne s'oxydent complètement aux dépens de l'air contenu dans le ballon ; les lueurs n'apparaîtront que faiblement, pourront ne pas être aperçues, et du produit d'oxydation il ne passera qu'une partie ou même pas du tout dans le distillatum. Un dosage du phosphore devient alors impossible. Il recommande par suite d'effec-

¹ *Zeitsch. f. anal. Chem.*, t. I, p. 335. J'attire tout particulièrement l'attention sur ce fait très instructif.

² *Annal. f. Phys. u. Chem.*, t. CVIII, p. 625. — *Schwanert* pense que les sels de plomb empêchent aussi la phosphorescence, mais cela a été contredit par *Beckurts* et *Tycksen*. *Laboulbène* décrit un cas dans lequel le contenu de l'estomac produisit la phosphorescence, malgré l'essence de térébenthine qui avait été administrée comme antidote.

³ *Annal. d. Chem. und Phys.*, t. CXII, p. 216.

tuer la distillation dans un courant d'acide carbonique, et de produire ensuite la phosphorescence avec le liquide distillé en agitant ce dernier avec de l'air atmosphérique. A cet effet, on introduit dans le ballon avec la substance acidifiée par l'acide sulfurique quelques fragments de marbre et l'on ne commence à chauffer que lorsque l'acide carbonique mis en liberté a expulsé tout l'air] contenu dans l'appareil. Ce procédé semble très rationnel, mais on se prive du caractère si précieux de la phosphorescence dans le tube étroit du réfrigérant. Du reste, *Fresenius* a démontré qu'un liquide qui renfermait 1 milligramme dilué au 1/200000 donnait des lueurs plus abondantes quand on le distillait par le procédé de *Mitscherlich* que lorsqu'on agitait au contact de l'air le liquide distillé. Je conseillerai de réserver la modification de *Scheerer* pour le cas où l'on craint de ne trouver que de petites quantités de phosphore ou bien pour ceux où l'on veut doser ce métalloïde.

Jusqu'à présent, nous ne nous sommes occupés que des cas dans lesquels le phosphore a été séparé et reconnu en substance. Il nous reste encore à dire comment il faut procéder lorsqu'on ne peut obtenir que son premier produit d'oxydation, l'acide phosphoreux, ou lorsque, après avoir observé la phosphorescence, on veut confirmer le résultat de ses observations en recherchant l'acide phosphorique qui s'est formé.

Nous renverrons à ce sujet à une méthode de *Scheerer*¹ dont nous avons parlé précédemment (Expériences préliminaires, p. 17). Les vapeurs de phosphore non oxydé et l'acide phosphorique, même lorsqu'ils ne sont qu'à l'état de traces, réduisent les sels argentiques et noircissent par conséquent un morceau de papier à filtre imprégné avec une solution d'azotate ou de sulfate d'argent; cette réaction est tellement sensible que l'on peut être sûr de l'absence du phosphore quand elle échoue; c'est ce qui fait précisément la valeur de la méthode de *Scheerer*. L'inverse malheureusement n'est pas vrai, car il existe un grand nombre de corps qui produisent des réactions identiques; je citerai en première ligne l'acide formique et l'hydrogène sulfuré; c'est à cause de ce dernier motif que *Scheerer* recommande l'emploi simultané d'un papier

¹ *Ann. d. Chem. u. Phys.*, t. CXII, p. 216.

trempe dans de l'acétate de plomb, qui noircit par l'acide sulfhydrique et non par le phosphore et l'acide phosphoreux. *Fresenius* et *Neubauer* ont fait voir cependant que l'ozone qui

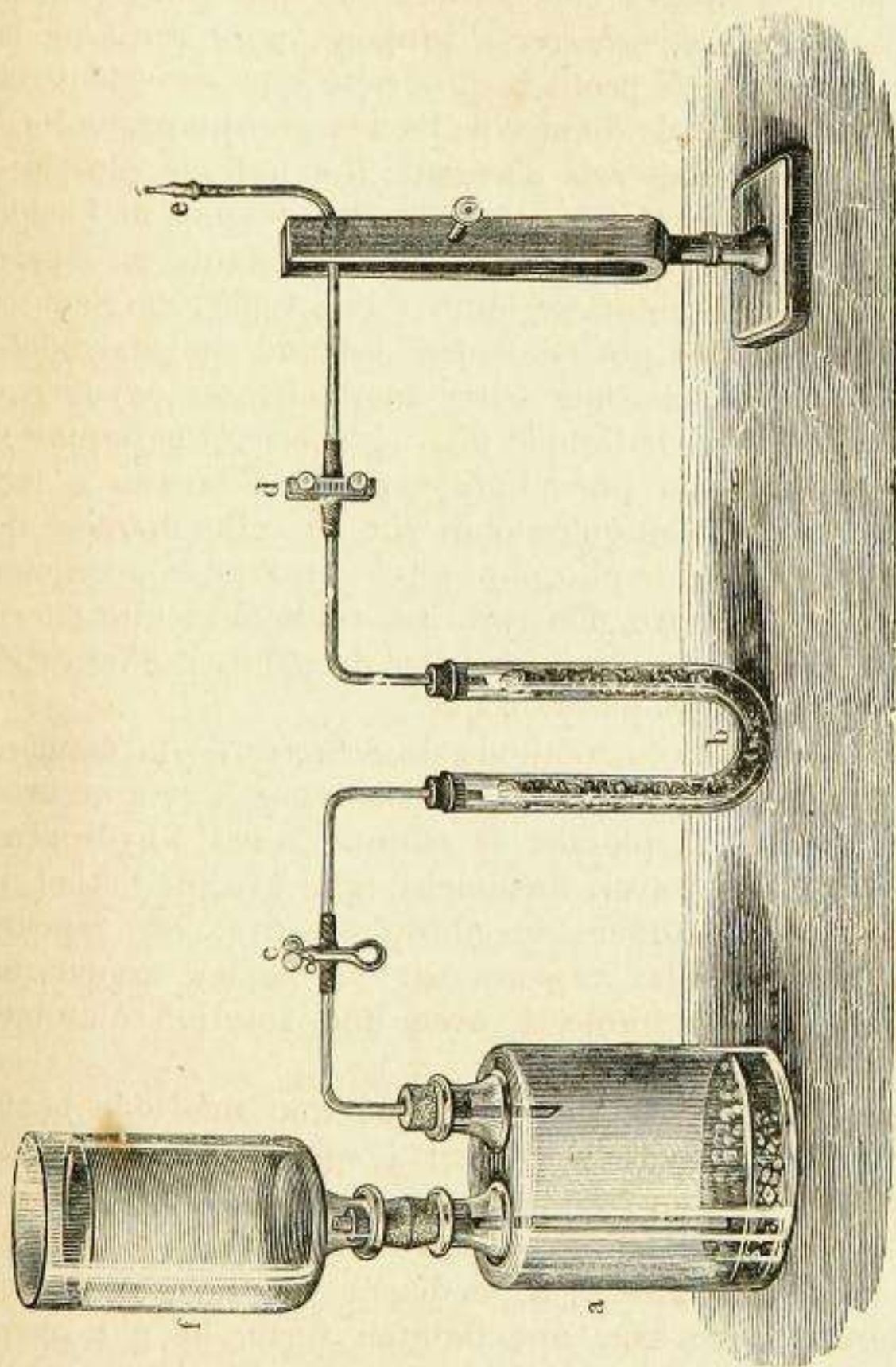


Fig. 3. — Appareil de *Fresenius* et *Neubauer*.

se forme en présence du phosphore brunissait le papier plombique, au bout d'un temps un peu long il est vrai; on pourrait, pour éviter toute confusion, remplacer le papier plombique par d'autres papiers réactifs trempés soit dans le nitroprussiate de soude, soit dans l'acide arsénieux, soit dans

le tartrate d'antimoine et de potasse (émétique). La coloration simultanée de ces papiers indiquera bien qu'il y a de l'hydrogène sulfuré (p. 108), mais ne nous renseignera pas sur la présence ou l'absence concomitante du phosphore ou de l'acide phosphoreux. *Scheerer* a proposé, pour résoudre la question, de mettre à profit la propriété que possèdent ces deux derniers corps de donner de l'acide phosphorique lorsqu'ils agissent sur les sels d'argent; il a indiqué plusieurs méthodes pour constater sur le papier la présence de l'acide phosphorique. On lave le papier à l'eau bouillante, on sépare l'argent par l'acide chlorhydrique et l'on recherche dans le liquide filtré l'acide phosphorique à l'aide du molybdate d'ammonium. D'après une autre méthode, on oxyde par l'eau régale, et dans le liquide filtré, évaporé au bain-marie, on recherche l'acide phosphorique, etc. *Fresenius* a fait remarquer avec raison qu'on était sûr de cette manière de retrouver également le phosphore qui aurait pu se précipiter à l'état de phosphure d'argent. La seule difficulté de ce procédé sera peut-être de se procurer du *papier à filtre entièrement exempt d'acide phosphorique*.

*Hager*¹ a modifié la méthode de *Scheerer* de la manière suivante : il mélange d'abord la substance à essayer avec du sous-acétate de plomb; il élimine ainsi l'hydrogène sulfuré; puis, après avoir fortement agité avec de l'éther, il volatilise, sans chauffer, le phosphore avec les vapeurs éthérées et dirige les vapeurs sur un papier argentique (papier parchemin humecté avec une solution d'azotate d'argent).

*Dussard*² et *Blondlot*³ ont imaginé une méthode beaucoup plus exacte pour découvrir le phosphore et l'acide phosphoreux. Si l'on fait agir sur du zinc chimiquement pur un liquide mélangé avec de l'acide sulfurique, comme il a été dit précédemment, il se dégage un mélange gazeux qui, allumé, brûle avec une flamme verte. Le gaz avant d'être enflammé est purifié de toute trace d'hydrogène sulfuré par son passage à travers des tubes remplis de frag-

¹ *Pharm. Centrbl.*, t. XX, p. 353 (1881).

² *Compt. rend.*, t. XLIII, p. 1126.

³ *Ann. de Phys. et de Chim.*, 3^e série, XL, p. 25.

ments de pierre ponce imprégnés de potasse ou d'émétique ; il ne doit brûler qu'à l'orifice d'un bec en platine (bec de chalumeau), car la coloration jaune due à la soude du verre masquerait la réaction. Si l'on veut rendre visibles même des traces de phosphore, on coiffe la flamme avec un tube plus large, comme dans l'expérience de l'harmonica chimique. On peut se servir d'un appareil de *Marsh* (§ 358, I), ou d'un appareil spécial, celui, par exemple, de *Fresenius* et *Neubauer* (fig. 3). Cet appareil peut se construire facilement et est d'un maniement très facile. On n'ouvre les pinces de pression *c* et *d* que lorsque le liquide qui avait primitivement rempli le flacon *a* aura été refoulé dans le réservoir supérieur *f*. Tous les appareils qui permettent l'accumulation d'une grande quantité de gaz que l'on fait brûler à la fois peuvent servir ; le dégagement doit se faire très lentement (afin d'éviter la production de l'hydrogène sulfuré), pour que l'on soit sûr qu'aucune partie du gaz n'échappe à la combustion. Il faut, pour que cette réaction réussisse, que l'hydrogène ne soit mélangé ni d'hydrogène arsénié, ni d'hydrogène antimonié ; la présence de l'alcool, de l'éther et d'autres matières organiques entrave également la réaction.

Blondlot a remarqué que l'hydrogène phosphoré qui se dégage précipite une solution neutre d'azotate d'argent et donne naissance à un précipité noir de phosphure d'argent ; ce dernier, introduit dans un appareil avec du zinc et un acide, donne un gaz qui brûle avec une flamme verte. Ce savant a mis à profit cette réaction pour séparer les matières étrangères qui entravent le procédé *Dussard*. Voici comment il opère. Les matières suspectes (matières vomies, aliments, etc.) sont transformées en une bouillie et introduites dans un spacieux appareil à hydrogène avec du zinc et de l'acide sulfurique ; le gaz traverse une solution neutre d'azotate d'argent. On filtre le précipité argentique lorsque son volume n'augmente plus, on le lave et on l'essaye avec du zinc pur et de l'acide sulfurique étendu. Ce procédé laisse perdre une partie du phosphore. *Fresenius* et *Neubauer* ont démontré en effet que les $\frac{2}{3}$ du phosphore seulement étaient précipités à l'état de phosphure d'argent ; *Rose* ¹

¹ *Traité de chimie analytique*, t. I, p. 516 (1859).

est à tort d'un avis contraire; la même observation s'applique, suivant eux, au précipité argentique produit dans le liquide distillé obtenu par la méthode de *Mitscherlich-Scheerer*¹. Ces deux auteurs ont réuni les deux procédés de *Mitscherlich-Scheerer* et de *Dussard-Blondlot* en un seul, qui répond à toutes les indications.

Si la réaction de l'argent mentionnée dans l'essai préliminaire fait supposer que le phosphore est en quantité trop faible pour que sa recherche d'après le procédé de *Mitscherlich* ne puisse pas donner un résultat satisfaisant, on examine la portion de la substance destinée à la recherche du phosphore d'après la méthode de *Mitscherlich-Scheerer*, c'est-à-dire qu'on la soumet à la distillation dans une atmosphère d'acide carbonique. Si la première portion du distillatum devient phosphorescente, lorsqu'on l'agite dans l'obscurité, ou si l'on y aperçoit des particules de phosphore en suspension, tout est pour le mieux. Mais si ces signes de la présence du phosphore font défaut, on mélange le distillatum avec une solution d'azotate d'argent, afin de recueillir dans ce mélange les portions qui distilleront ensuite. Le précipité qui se forme maintenant est recueilli, lavé avec soin, puis introduit dans l'appareil à hydrogène décrit précédemment (fig. 3); on s'assure au préalable que le zinc et l'acide sulfurique employés dégagent un gaz pur qui brûle avec une flamme presque invisible. *Fresenius* et *Neubauer* ont soumis à l'analyse un liquide (sang pourri et eau) qui sur 200,000 parties

¹ Herapath pense que la cendre des os, les superphosphates et les autres phosphates fournissent aussi un précipité contenant du phosphore (*Pharm. Journ.*, t. VII, p. 57). Mais, après examen du travail original, je dois, d'accord avec Otto, admettre que probablement il a employé pour ses expériences du zinc renfermant du phosphore. Voy. aussi Otto, *Zeitschr. f. Chem.*, t. II, p. 733. Du reste, il n'est pas démontré dans le travail original que le précipité argentique, dont parle Herapath, n'a pas par hasard été produit par l'arsenic, qui peut se rencontrer dans la cendre des os, qui ne manque jamais complètement dans les superphosphates du commerce et qui peut aussi se trouver à l'état de traces dans d'autres phosphates. En opérant avec des matières tout à fait pures, même après avoir fait passer le courant gazeux pendant vingt-quatre heures dans la solution d'argent, il m'a été impossible de confirmer l'indication de Herapath, et *Fresenius* est arrivé au même résultat. Voy. aussi *Zeitschr. f. anal. Chem.*, t. VI, p. 203 et 297.

renfermait 1 milligramme de phosphore. Les 400 premiers c. c. d'hydrogène présentèrent les réactions les plus caractéristiques; la réaction fut moins évidente avec les 400 c. c. suivants; elle fut très faible, mais néanmoins visible, avec les 400 derniers c. c. *Christofle* et *Beilstein* recommandent d'examiner cette flamme à l'appareil spectral ¹.

Si avant la distillation le phosphore s'était déjà en grande partie transformé en acide phosphoreux, ce dernier resterait presque tout entier dans le résidu de la distillation. On peut alors essayer ce résidu d'après la méthode de *Blondlot*, c'est-à-dire convertir par l'action directe de l'acide sulfurique et du zinc l'acide phosphoreux en une substance gazeuse que l'on recueille dans une solution d'argent, et l'on procède ensuite avec le précipité argentique comme il a été dit précédemment. L'acide phosphorique n'est jamais décomposé dans ces conditions; il n'en est pas de même des hypophosphites; ces sels, employés maintenant comme médicaments, pourraient induire en erreur.

Tout chimiste qui suivra ce procédé se convaincra qu'il suffit à tous les besoins. Je crois par suite qu'il est inutile de décrire avec détails les méthodes qui sont destinées aux cas dans lesquels on peut produire la phosphorescence en suivant le procédé de *Mitscherlich*. Telles sont les méthodes de *Lipowitz* ², celle de *Taylor*, qui cherche à isoler le phosphore à l'aide du sulfure de carbone, et enfin celle plus récente de *Bastelaer*, dans laquelle les matières sont épuisées par l'éther et les corps gras éliminés, après l'évaporation du dissolvant, au moyen de l'ammoniaque. *Hager* s'est aussi servi pour épuiser ces matières d'éther de pétrole, avec lequel il traite celles-ci réduites en une bouillie demi liquide. L'éther de

¹ *Zeitsch. f. anal. Chem.*, t. II, p. 465, et t. III, p. 127. Voy. en outre *Hohmann, Annal. der Phys.*, t. CXLVIII, 92.

² *Annal. d. Phys. u. Chem.*, t. LG, p. 660. — *Lipowitz* fait digérer les matières avec du soufre à une température de 50 à 60°; il se forme un sulfure de phosphore. Le soufre est isolé, lavé et soumis à l'action de l'air chaud; s'il a absorbé du phosphore, il devient lumineux et se recouvre d'un enduit vert noirâtre quand on le mouille avec de l'azotate d'argent. — *Observat. sur ce procédé*: *Mulder, Arch. f. d. holl. Beit.*, II, p. 4, et *Zeitsch. f. anal. Chim.*, t. II, p. 3; — *Klewer, Ph. Zeitsch. f. Russl.*, t. V, p. 386.

pétrole décanté laisse volatiliser le phosphore un peu plus lentement que l'éther (voy. plus haut), mais on peut laisser évaporer une partie du pétrole à la température ordinaire dans un vase à parois parallèles, puis faire volatiliser les dernières gouttes sur une capsule plate, afin d'observer la phosphorescence (dans l'obscurité).

Nous devons également mentionner ici une modification que *Dussard* a fait subir à sa méthode et qui a pour but d'extraire aussi complètement que possible le phosphore libre qui se trouve encore dans la substance et de le transformer en une combinaison stable, destinée à être examinée ultérieurement. On fait macérer la substance pendant vingt-quatre heures, en agitant fréquemment, avec un mélange à volumes égaux de sulfure de carbone, d'éther et d'alcool contenant par 100 c. c. 0,5 gr. de soufre; on recommence la macération une ou deux fois après avoir décanté le liquide; les liqueurs décantées sont rassemblées dans une cornue tubulée contenant de la tournure de cuivre et distillées au bout de vingt-quatre heures. Le résidu est porté sur un filtre lavé avec de l'alcool et de l'éther et enfin desséché. On a alors un mélange de cuivre, de sulfure de cuivre et de phosphore de cuivre; ce dernier traité par le zinc et l'acide sulfurique fournit de l'hydrogène phosphoré. On élimine, comme il a été dit précédemment, l'hydrogène sulfuré qui se produit en même temps, ou bien on fait passer le gaz sur de la sciure de bois qui a été imprégnée de perchlorure de fer, puis d'ammoniaque et enfin desséchée. La pâte de deux allumettes (2 millig. environ de phosphore) mélangée avec 60 gr. d'aliments a pu être ainsi retrouvée.

§ 144. **Pièce de conviction.** — Si l'on a encore à sa disposition un peu du produit de la distillation de la matière suspecte, on pourra en présenter une partie comme pièce de conviction après l'avoir enfermée dans un tube scellé avec une petite quantité de phosphore qui peut s'y trouver en suspension. Au bout de quelques semaines, on pourra en ouvrant le tube et agitant son contenu avec l'air faire constater la phosphorescence par le Jury, ou même effectuer l'expérience de *Dussard-Blondlot*.

§ 145. **Réactions.** — On peut évaporer avec précaution dans une capsule en platine, sur une flamme d'alcool ou de gaz,

un autre échantillon du distillatum ; au moment où l'eau se volatilise et l'hydrate de l'acide phosphoreux se décompose, il se produit un petit éclair que l'on voit très bien dans l'obscurité.

On peut enfin évaporer à siccité une partie du distillatum en y ajoutant quelques gouttes d'acide azotique et un peu de salpêtre et ensuite rechercher dans le résidu l'acide phosphorique qui a pris naissance, au moyen du molybdate d'ammoniaque ou de la mixture de magnésie.

§ 146. **Dosage du phosphore.** — On pèse une partie de la matière à essayer et on l'introduit dans l'appareil de *Mitscherlich-Scheerer*, modifié de la manière suivante : le tube abducteur plonge au fond d'un petit ballon tubulé, contenant de l'eau, qui communique avec un tube en U rempli d'une solution neutre d'azotate d'argent. On continue la distillation pendant deux à trois heures dans un courant d'acide carbonique ; une partie du phosphore se dépose dans le ballon, et les vapeurs phosphorées sont retenues dans la solution argentique renfermée dans le tube en U. On chauffe, à la fin de l'opération, le petit ballon, tout en continuant le dégagement de gaz carbonique, jusqu'à ce que tout le phosphore soit expulsé et transporté dans la solution d'argent. Si dans la première distillation un peu d'acide phosphorique avait été entraîné mécaniquement, il resterait dans le ballon. Ce n'est que lorsqu'il y a beaucoup de phosphore solide dans le distillatum que cet acide phosphorique peut être négligé et que l'on peut mélanger immédiatement le contenu du ballon avec celui du tube en U. On oxyde par l'eau régale le contenu du tube (mêlé ou non avec celui du ballon), on filtre au bout d'un long temps pour séparer le chlorure d'argent, puis on précipite dans le liquide filtré l'acide phosphorique par la mixture de magnésie, on filtre le précipité avec les précautions indiquées précédemment, on le lave, on le calcine et on le pèse sous forme de phosphate de magnésie, 100 parties de phosphate correspondant à 27,928 parties de phosphore. On pourrait aussi déterminer la teneur en acide phosphorique par titrage avec l'acétate d'urane. L'expert ne retrouvera bien entendu qu'une partie du phosphore qui a été introduit dans l'économie ¹, et il

¹ Voy. Schifferdecker, *Zeitschr. f. anal. Chem.*, t. IV, p. 26.

sera par suite obligé de se contenter d'indiquer si la quantité trouvée suffit ou ne suffit pas pour produire la mort.

§ 147. **Sous quelle forme le phosphore se trouve-t-il dans les substances soumises à l'examen.** — Lorsqu'on a démontré la présence du phosphore, il est souvent important de déterminer quelle est la forme sous laquelle ce toxique a été employé. La pâte des allumettes à friction et la pâte phosphorée usitée pour la destruction des rats et des souris doivent surtout nous occuper ici. Pour la première, il ne faut pas oublier qu'elle contient généralement du peroxyde de plomb (du peroxyde de manganèse et du minium), que l'on peut rechercher. Dans un grand nombre de cas, la présence du plomb est beaucoup plus probante que celle du soufre, qui se trouve très fréquemment, mais pas toujours, dans la pâte détachée même par raclage, et, si l'on en découvrait, il ne faudrait pas oublier que beaucoup de pharmaciens ne préparent pas la pâte phosphorée pour les rats et les souris avec du phosphore pur, mais avec une combinaison de ce corps avec du soufre; quelquefois on ajoute aussi à cette pâte de la farine de moutarde, et alors la présence de ce corps met immédiatement sur la voie. Les cellules rouge brun, à parois épaisses et striées de l'épisperme, qui se trouvent placées immédiatement au-dessous de l'épiderme incolore, serviront à faire reconnaître les graines de moutarde ¹.

§ 148. **Phosphore du commerce.** — Le phosphore du commerce est très souvent arsenical; l'expert doit connaître ce fait pour apprécier à sa juste valeur la présence simultanée de ces deux corps dans un cas d'empoisonnement.

§ 149. **Acides phosphoreux et hypophosphoreux.** — Si en suivant la méthode de *Dussard-Blondlot* on peut être induit en erreur par l'acide *phosphoreux* et l'acide *hypophosphoreux*, je dois cependant faire remarquer qu'avec le procédé de *Mitscherlich* ces acides ne dégagent pas de vapeurs lumineuses et qu'ils sont supportés à très hautes doses sans produire de symptômes d'empoisonnement analogues à ceux du phosphore. Ces deux acides ont une grande tendance à se peroxyder et agissent par suite

¹ Voy. Berg, *Anat. Atlas*, t. XLIV.

comme agents réducteurs sur un grand nombre de sels métalliques (or, argent, cuivre). Leurs solutions concentrées ainsi que celles de leurs sels se décomposent lorsqu'on les chauffe; il se produit de l'hydrogène phosphoré inflammable et de l'acide phosphorique (du phosphore même, avec les hypophosphites). On prescrit depuis quelque temps l'usage interne des *hypophosphites de calcium, de sodium et protoxyde de fer*; ces sels sont tous solubles dans l'eau, celui de sodium se dissout même dans l'alcool. Si un phosphore métallique, comme le *phosphore de potassium, le phosphore de sodium, le phosphore de calcium*, a été employé dans un but criminel, il ne faut pas s'attendre à retrouver la moindre trace de ces composés dans le contenu de l'estomac ou de l'intestin, ni même dans les matières vomies. Comme on le sait, ces substances se décomposent immédiatement au contact de l'eau en donnant naissance à de l'*hydrogène phosphoré* (spontanément inflammable). Il faudrait user d'un artifice particulier pour les faire arriver sans décomposition dans l'estomac. L'attention des personnes que se trouveraient près de la victime serait alors forcément frappée par l'odeur caractéristique du gaz phosphoré que répandraient les éructations. On dit qu'une tentative d'empoisonnement a eu lieu par l'inspiration d'*hydrogène phosphoré*, et les expériences faites par *Briliant* ont montré que les effets de ce corps sont identiques à ceux que produit le phosphore. L'empoisonnement lui-même ne pourrait être constaté chimiquement sur le cadavre qu'avec une extrême difficulté (voy. § 23, le travail cité de *Bogomoloff*). On peut bien reconnaître dans l'air des petites quantités de ce gaz à son odeur et aux réductions qu'il produit avec les sels d'argent, de cuivre et d'or. *Wiggers*¹ a cherché à mettre à profit, pour la recherche de l'empoisonnement par le phosphore, le dégagement d'hydrogène phosphoré qui se produit quand on chauffe le métalloïde avec des liquides alcalins. Ce procédé n'est plus d'aucune utilité depuis que nous savons manier des méthodes plus parfaites.

§ 150. **Caractères chimiques du phosphore.** — Tout ce que nous venons de dire s'applique au *phosphore ordinaire incolore*.

¹ *Canstatt's Jahr. f. Pharm.*, 1854, p. 84.

C'est un corps solide, cassant à une basse température, mou comme de la cire entre 15 et 20°¹; le commerce le livre sous forme de baguettes cylindriques de 1 à 3 centimètres de diamètre. Sa densité à 10° varie entre 1,826 et 1,840. Sa solution dans le sulfure de carbone l'abandonne quelquefois à l'état cristallisé; les cristaux appartiennent au premier système (cubes, octaèdres et rhombododécaèdres); il fond à 44°,3 en un liquide incolore et très réfringent. Il entre en ébullition à 290°; sa vapeur est incolore et a une densité de 4,284. Il se volatilise du reste facilement en présence de la vapeur d'eau, et même légèrement au-dessous de 0°. Le phosphore est presque insoluble dans l'eau², un peu plus soluble dans l'alcool; l'éther en dissout 1/240, l'essence de térébenthine et les autres huiles essentielles en dissolvent davantage; il est moins soluble dans les huiles grasses que dans les huiles essentielles. Ses meilleurs dissolvants sont le chloroforme, la benzine et le sulfure de carbone. Le phosphore conservé sous l'eau se recouvre d'une croûte blanche et opaque; à la lumière, il devient jaune rougeâtre. Chauffé pendant quelque temps à l'abri de l'air et à une température qui varie entre 233° et 267°, il se transforme en *phosphore rouge* ou *amorphe*. Le phosphore s'oxyde facilement au contact de l'air en dégageant des vapeurs lumineuses d'acide phosphoreux. La chaleur qui se produit ainsi est souvent assez forte pour déterminer l'inflammation de la masse; il ne se forme alors que de l'acide phosphorique. Il brûle vers 60°; exposé à l'air humide, il donne naissance à de l'ozone, qui bleuit le papier ioduré d'amidon. Le phosphore peut se combiner avec le soufre dans les proportions les plus différentes. Il se combine aussi avec plus ou moins d'énergie avec le sélénium, le chlore, le brome et l'iode. Il forme avec les métaux des phosphures; les phosphures alcalins sont décomposés par l'eau avec dégagement d'hydrogène phosphoré.

Le *phosphore rouge* est une poudre rouge brunâtre. Il n'est

¹ Une très petite quantité de soufre le rend cassant même à une plus haute température.

² L'eau dissout de la vapeur de phosphore, qui s'oxyde peu à peu et se transforme en les acides phosphoreux et phosphorique.

pas lumineux, il est inodore, ne s'oxyde pas au contact de l'air, et n'est pas *toxique*. Sa densité est 2,1. *Il ne se dissout pas dans l'alcool, dans l'éther, le chloroforme ou le sulfure de carbone.* Il fond à une température bien supérieure à celle du phosphore ordinaire; à 280 ou 290° il se retransforme en phosphore ordinaire. Les sels métalliques très réductibles sont également décomposés par lui. La préparation commerciale, qui est maintenant employée en grande quantité pour la fabrication des allumettes suédoises (allumettes de sûreté au phosphore amorphe), contient presque toujours un peu de phosphore ordinaire (vénéneux) et de l'arsenic. (*Hamberg et Ulex* ont trouvé de ce dernier 0,9 p. 100, *Jolin* 1 p. 100 et 2 p. 100 de phosphore ordinaire.)

CHAPITRE II

ALCALOÏDES ET POISONS ORGANIQUES QUI PEUVENT
ÊTRE ISOLÉS PAR AGITATION AVEC UN DISSOLVANT

GÉNÉRALITÉS.

§ 151. **Caractères chimiques des alcaloïdes.** — J'étudierai dans ce chapitre un certain nombre d'alcaloïdes, c'est-à-dire de substances qui renferment des quantités plus ou moins grandes d'azote, manifestent des propriétés basiques plus ou moins énergiques et forment des sels; je m'occuperai aussi de corps que la chimie moderne considère comme des dérivés organiques de l'ammoniaque, mais sans pouvoir, le plus souvent, rendre un compte exact de leur constitution chimique. Pour des raisons pratiques, on ne peut pas éviter de traiter aussi, outre les alcaloïdes vénéneux, un certain nombre d'autres alcaloïdes, qui sont employés comme médicaments, etc., mais qui, à la rigueur, ne peuvent pas être mis au nombre des poisons. Nous devons également nous occuper de quelques substances non azotées

d'origine organique, comme la digitaline, etc., parce qu'elles sont isolées par le procédé qui sert pour les alcaloïdes.

§ 152. **Action des alcaloïdes.** — C'est dans ce groupe que se trouvent la plupart des poisons les plus énergiques. Des doses extrêmement faibles suffisent pour amener la mort. Leur *action* ne présente rien de commun; les uns agissent sur tel organe, les autres sur tel autre, de sorte que pour les reconnaître les réactions physiologiques ont quelquefois tout autant de valeur que les réactions chimiques. Malheureusement ces caractères, souvent si prononcés sur le vivant, disparaissent après la mort, au point que l'autopsie ne révèle plus aucun symptôme qui puisse justifier l'existence d'un empoisonnement. C'est en faisant l'histoire de chaque alcaloïde que nous parlerons de ses réactions physiologiques.

§ 153. **Organes qui doivent être soumis à l'analyse.** — Lorsqu'il ne s'est pas écoulé trop de temps entre l'empoisonnement et la mort et si le toxique a été administré par la bouche, on en retrouvera généralement des restes dans l'estomac. Il faut donc employer pour la recherche une partie de cet organe. Lorsque la mort n'a eu lieu qu'au bout d'un temps assez long, le poison pourra presque toujours être retrouvé dans l'intestin, et alors on soumettra à l'analyse une portion des parties supérieures de cet organe, et même aussi des fèces. Si la recherche était suivie d'un résultat négatif, cela ne prouverait pas cependant qu'il n'a été administré aucun poison. La résorption des alcaloïdes a lieu souvent avec une très grande rapidité. Il a été déjà démontré qu'un grand nombre de ces corps passent dans le sang sans subir de transformation ou après s'être métamorphosés simplement en sels solubles. En pareil cas, il faut donc aussi ne pas oublier que le poison peut être extrait de ce liquide. Le sang mérite une attention toute particulière, dans les empoisonnements subaigus. Bien qu'il n'ait pas été démontré pour tous les poisons que d'autres organes, tels que le foie, la rate, les reins, le cerveau, etc., aient pour eux un pouvoir d'absorption particulier, l'examen de ces organes pourra cependant être souvent combiné avec celui du sang, parce qu'ils sont plus ou moins riches en ce liquide. Quelques poisons se retrouveront en grande quantité dans

le foie, et pour la strychnine des expériences effectuées sous ma direction ont montré que, lorsque l'empoisonnement ne se termine pas rapidement par la mort, on rencontre encore cette substance dans le foie même, s'il s'est écoulé plusieurs jours entre son administration et la mort. Il a été prouvé qu'un grand nombre d'alcaloïdes peuvent être éliminés par l'urine. Ce liquide devra être l'objet d'un examen particulier, lorsqu'un alcaloïde vénéneux n'a pas été administré par la bouche ou par le rectum, mais par injection directe dans le sang ou injection sous-cutanée. A mesure que l'usage en injections hypodermiques de médicaments actifs devient plus fréquent et que la connaissance de cette méthode de traitement se répand dans le public, le chimiste expert a beaucoup plus d'occasions de rencontrer des cas dans lesquels l'empoisonnement criminel ou le suicide a été effectué par ce moyen.

§ 154. **Résistance des alcaloïdes à la putréfaction.** — On ne connaît pas d'une manière bien certaine *le temps que les alcaloïdes ou les autres poisons appartenant à ce groupe résistent à la putréfaction cadavérique*; il y en a qui se décomposent très vite, mais un grand nombre d'entre eux possèdent un pouvoir de résistance plus considérable qu'on ne le pense ordinairement.

§ 155. **Plantes renfermant des alcaloïdes.** — Les poisons que nous réunissons dans ce groupe ne sont pas toujours introduits dans l'économie à l'état de pureté; on se contente parfois d'employer les *parties des plantes* qui les renferment. La présence de certains débris végétaux offrant une structure histologique particulière (voyez ce qui est dit, par exemple, sur les poils de la noix vomique à propos de la strychnine, sur les semences de la belladone à propos de l'atropine), ainsi que de substances qui accompagnent l'alcaloïde dans la plante (acide méconique pour les alcaloïdes de l'opium, acide gelsémique pour la gelsémine), peut souvent mettre sur la voie. Ces derniers éléments doivent aussi être pris en considération lorsqu'un empoisonnement a été occasionné par des préparations faites avec des parties de plantes renfermant des alcaloïdes (décoctions, teintures, extraits).

§ 156. **Recherche de l'alcaloïde.** — Dans les empoisonnements par les alcaloïdes et les substances qui s'en rap-

prochent, le toxique doit être isolé des matières suspectes dans un état de pureté suffisant pour que les réactions caractéristiques se produisent avec la plus grande netteté. La solution de ce problème présente souvent de grandes difficultés : le poison a été presque toujours administré en quantité très faible, et se diffuse très rapidement dans toute l'économie; il est en général difficile de l'isoler des substances qui l'accompagnent, et nous ne pouvons pas nous servir pour cela, sans altérer l'alcaloïde, de moyens aussi puissants que ceux employés pour la séparation de la plupart des poisons métalliques.

§ 157. **Propriétés chimiques des alcaloïdes.** — Les alcaloïdes et les autres corps du groupe sont, les uns solides à la température ordinaire, et alors généralement cristallins; les autres liquides (conicine, nicotine). Une distinction en alcaloïdes volatils et alcaloïdes fixes ne peut guère être admise, car un grand nombre des alcaloïdes (solides à la température ordinaire) qui, autrefois, étaient mis au nombre des derniers, peuvent sublimer inaltérés, en partie du moins, à une haute température. La plupart des alcaloïdes non combinés sont difficilement solubles dans l'eau, mais plus ou moins solubles dans l'alcool, l'éther, l'alcool amylique, la benzine, le chloroforme, etc. Leurs combinaisons salines avec les acides minéraux forts, ainsi qu'avec les acides tartrique, oxalique et d'autres acides organiques, sont solubles dans l'eau ¹ et souvent dans l'alcool; un petit nombre seulement d'alcaloïdes sont plus difficilement solubles dans l'eau acide que dans l'eau pure (berbérine). Lorsqu'on sursature par l'ammoniaque ou une base minérale la solution aqueuse des sels acides de la plupart des alcaloïdes et qu'on met ainsi l'alcaloïde en liberté, ce dernier (excepté la curarine) peut être enlevé à la solution par agitation avec de l'éther, de l'alcool amylique, de la benzine, en un mot, avec des liquides qui ne se mélangent pas ou difficilement avec l'eau : inversement l'eau acidulée enlève complètement l'alcaloïde aux solutions de ce dernier dans l'éther, l'alcool

¹ La plupart des sels des alcaloïdes sont diffusibles en solution aqueuse. J'ai déjà indiqué en parlant de l'essai préliminaire que l'on peut isoler un grand nombre d'alcaloïdes au moyen de la dialyse.

amylique, etc.; dans ce cas, la benzine, l'alcool amylique, etc., retiennent souvent les substances étrangères qui accompagnent l'alcaloïde sans que celui-ci en soit altéré.

§ 158. **Méthodes de séparation des alcaloïdes.** — Se basant sur ces faits, *Stas* a imaginé pour la *séparation des alcaloïdes* la méthode suivante :

I. *Méthode de Stas* ¹. — Les matières à essayer (divisées si c'est nécessaire) sont mélangées avec le double de leur volume d'alcool concentré (à environ 90°) et un peu d'acide tartrique ou oxalique (à peu près 0,5 gr. pour 100 c. c., mais, dans tous les cas, une quantité suffisante pour que le liquide ait une réaction fortement acide), et on laisse digérer le mélange pendant un temps assez long à 70-75°; la masse est ensuite exprimée à chaud et filtrée après refroidissement. On recommence l'extraction à deux ou trois reprises différentes. Les liquides alcooliques filtrés sont introduits dans une cornue tubulée et évaporés à la température de 35°; on hâte l'évaporation en faisant passer un courant d'air sec à travers la cornue à l'aide d'un aspirateur, ou mieux en raréfiant l'air; on s'arrête lorsque la majeure partie de l'alcool a distillé, et on laisse refroidir; les corps gras sont séparés à l'aide d'un filtre mouillé. *Otto* ² recommande avec beaucoup de raison d'agiter immédiatement le liquide filtré acide avec de l'éther et ensuite de séparer l'éther chargé de certaines substances étrangères. On arrive ainsi à éliminer un grand nombre de substances, qui, sans cela, passeraient dans la solution étherée de l'alcaloïde, mais il ne faut pas oublier que l'on enlève aussi de cette façon dès maintenant quelques corps du groupe, comme la colchine et la digitaline. On ajoute au liquide filtré du verre en poudre (pour éviter que la masse ne se réunisse en un seul bloc), et l'on évapore presque à siccité dans le vide en présence d'acide sulfurique.

Le résidu est mélangé d'une manière intime avec de l'al-

¹ *Annal. d. Chem. u. Pharm.*, t. LXXXIV, p. 379. J'indiquerai non le procédé primitif de *Stas*, mais le procédé actuel, qui diffère du premier par un grand nombre de modifications heureuses, dues principalement à *Otto*.

² *Annal. d. Chem. u. Pharm.* t. C, p. 44.

cool absolu, et l'on filtre, après avoir fait macérer le tout à froid pendant vingt-quatre heures; on évapore en suivant les précautions que nous avons déjà indiquées. Le nouveau résidu est dissous dans une petite quantité d'eau et mélangé avec du carbonate acide de potassium ou de sodium, jusqu'à ce que le dégagement du gaz ait cessé, et que la réaction soit devenue alcaline; alors, sans perdre de temps ¹, on agite avec de l'éther pur (4 fois le volume de la solution aqueuse); la couche étherée qui surnage est décantée rapidement (ou filtrée, mais en faisant en sorte de ne rien entraîner du liquide aqueux) et abandonnée à l'évaporation spontanée dans une petite capsule en verre. S'il y a un alcaloïde, une partie restera dans la capsule. D'après les propriétés du résidu, qui peut être liquide ou solide (et alors amorphe ou cristallin), inodore ou odorant (conicine, nicotine), on peut *a priori* être renseigné sur la nature du poison.

Si, après l'évaporation de l'éther, il reste un *liquide huileux* avec l'odeur piquante d'une *base organique* très volatile, on procède de la manière suivante : Au contenu du vase, duquel on a enlevé la solution étherée, on ajoute 1 ou 2 c. c. de solution concentrée de potasse ou de soude, on agite vivement, on laisse l'éther se rassembler à la surface, on le décante, on le remplace 3 ou 4 fois par de nouvel éther pur et on procède de la même manière. On agite les solutions étherées réunies pendant longtemps avec quelques c. c. d'acide sulfurique peu étendu. L'alcaloïde (à l'exception de petites quantités de conicine) passe alors dans l'acide étendu, duquel on sépare l'éther rassemblé à sa surface. Une grande partie des autres substances étrangères reste dans ce dernier. On alcalise la solution aqueuse acide avec une solution de soude concentrée, on l'agite immédiatement avec de l'éther, on décante la solution étherée de l'alcaloïde et on la laisse évaporer spontanément à une basse température. Si l'opération a été faite avec toutes les précautions nécessaires, on obtient généralement l'alcaloïde dans un état

¹ La morphine amorphe au moment où elle est mise en liberté est soluble dans l'éther, mais elle passe très rapidement à l'état cristallisé et n'est alors plus dissoute par ce réactif; il faut, par suite, mener avec rapidité tous les traitements étherés.

de pureté telle qu'il peut être soumis immédiatement à l'action de ses réactifs. La *conicine*, la *nicotine*, la *spartéine*, la *mercurialine* pourraient être contenues dans le résidu. Mais on pourrait aussi isoler de cette manière les amides volatiles, par exemple l'aniline et les bases, la quinoline, etc., qui l'accompagnent dans le goudron de houille. Si l'évaporation de la solution éthérée laisse un résidu *solide*, qui permette de supposer que l'on peut avoir affaire à un alcaloïde solide à la température ordinaire, on mélange également avec une solution de potasse ou de soude, on traite de nouveau par l'éther, et l'on évapore l'éther *rapidement*. Le résidu, qui sera généralement laiteux et alcalin, est mélangé avec quelques gouttes d'alcool, et celui-ci est abandonné à l'évaporation, afin d'obtenir, si c'est possible, l'alcaloïde à l'état cristallin. Si la présence de corps étrangers empêchait la cristallisation, on redissout encore une fois dans une très petite quantité d'acide sulfurique très étendu, on décante le liquide aqueux du résidu poisseux qui adhère aux parois du vase, on évapore dans le vide en présence d'acide sulfurique, on neutralise avec du carbonate de potasse pur, on concentre dans le vide et l'on reprend la base par l'alcool absolu; ce dernier en s'évaporant laisse généralement l'alcaloïde assez pur pour qu'on puisse le reconnaître à ses réactions.

La méthode de *Stas* permet, comme on le voit, d'isoler un grand nombre d'alcaloïdes à un état de pureté suffisant, pour que l'on puisse les reconnaître à leurs propriétés caractéristiques ou, au moins, démontrer à l'aide des réactifs généraux que ce sont des alcaloïdes. Elle présente cependant un certain nombre d'imperfections qui tiennent à des causes très diverses, que nous allons passer en revue : Les tartrates ou les oxalates des alcaloïdes ne sont pas tous solubles dans l'alcool (oxalate de brucine); l'éther ne dissout pas avec la même facilité tous les alcaloïdes; un même alcaloïde peut y être soluble et insoluble suivant qu'il est à l'état amorphe ou à l'état cristallisé. Un grand nombre de chimistes ont cherché à tourner ces difficultés en remplaçant l'éther par d'autres dissolvants. *Pöllnitz* a recommandé l'emploi de l'acétate d'éthyle pour isoler la morphine, et *Valser* a fait voir que ce dissolvant convenait également pour l'extraction d'autres alcaloïdes. *Pettenkofer*, *Rodgers* et

Girdwood, *Prollius* et d'autres ont substitué le chloroforme à l'éther. *Allen* se sert d'un mélange à volumes égaux d'éther et de chloroforme (densité 1,1). J'ai proposé en 1864 l'emploi de la benzine pour isoler la strychnine; j'ai étendu depuis l'extraction par ce réactif à d'autres alcaloïdes. Cependant, malgré tous ces essais, la chimie ne possède pas encore un dissolvant qui convienne également bien à tous les cas particuliers ¹.

¹ *Rodgers* et *Girdwood* (*Pharmaceutical Journal and Trans.*, t. XVI, p. 497) emploient le procédé suivant pour isoler la strychnine et quelques autres alcaloïdes. On épuise les matières suspectes par de l'acide chlorhydrique dilué au dixième et l'on évapore au bain-marie; on épuise le résidu avec de l'alcool et l'on évapore à siccité la solution alcoolique filtrée. Ce résidu est dissous dans de l'eau, filtré, alcalinisé par de l'ammoniaque et agité pendant un certain temps avec 10 centimètres cubes de chloroforme. La solution chloroformique évaporée laisse un résidu que l'on traite à froid par de l'acide sulfurique concentré; l'acide sulfurique carbonne et décompose ainsi un certain nombre de corps étrangers; après quelques heures de contact, on ajoute de l'eau et l'on filtre. Le liquide filtré est derechef traité par de l'ammoniaque et 2 à 3 centimètres cubes de chloroforme; on évapore et l'on recommence les traitements par de l'acide sulfurique concentré, jusqu'à ce que le résidu ne noircisse plus. Les auteurs disent avoir pu retrouver ainsi 1/400 de centigramme de strychnine. J'avoue ne pas être rassuré complètement sur l'innocuité du traitement par les acides chlorhydrique et sulfurique concentrés, surtout en ce qui concerne la strychnine; ce procédé, en tout cas, n'est pas susceptible d'une application générale, puisqu'un grand nombre d'alcaloïdes sont décomposés par ces acides concentrés.

Prollius (*Chem. Centralb.*, 1857, p. 231) laisse digérer les matières divisées avec de l'alcool et de l'acide tartrique, évapore l'alcool filtré à une basse température, neutralise le liquide aqueux qui reste par de l'ammoniaque et agite vivement avec du chloroforme. La solution chloroformique, mélangée avec le triple de son volume d'alcool, est abandonnée à l'évaporation spontanée.

Husemann recommande le procédé un peu modifié de *Rabourdin*. L'extraction se fait à l'aide de l'acide chlorhydrique dilué; on filtre après quelque temps de contact; on ajoute au préalable de l'alcool si le liquide est trop visqueux pour filtrer rapidement; l'alcool précipite les matières albuminoïdes. L'évaporation du liquide alcoolique se fait au bain-marie; on s'arrête lorsque le liquide est très concentré, mais encore assez fluide pour que l'on puisse refiltrer au besoin; on sursature par de la potasse ou de la soude, on filtre rapidement et l'on conserve le précipité; le liquide filtré est agité avec du chloroforme (de 15 à 20 grammes pour 16 à 32 grammes de liquide). Le chloroforme se dépose au

Le procédé de *Stas* présente encore un autre inconvénient; le passage des alcaloïdes d'une solution alcaline dans l'éther et réciproquement d'une solution étherée dans un liquide acide ne réussit pas d'une manière complète pour tous les alcaloïdes (morphine et conicine). Nous verrons cependant en poursuivant notre étude que le procédé de *Stas* est encore le meilleur, lorsqu'on lui fait subir quelques légères modifications.

*Schræders*¹ a simplifié le procédé primitif; il alcalinise les matières suspectes par le carbonate de soude, et les agite avec de l'éther (la séparation de la couche étherée ne se fait pas toujours avec facilité lorsque les matières suspectes ne sont pas très divisées). Le liquide étheré est repris avec de l'eau aiguisée par de l'acide sulfurique étendu; on neutralise le liquide acide par de la soude et on enlève l'alcaloïde

bout de quelque temps sous forme d'un liquide clair que l'on décante et évapore à l'étuve ou à l'air libre. Le résidu renferme l'alcaloïde; on lui ajoute celui qu'on obtient en traitant par le chloroforme la partie insoluble laissée sur le filtre. Gray et Lyman dialysent d'abord, puis acidifient par l'acide acétique, et suivent ensuite la même méthode.

Thomas (*Zeitschrift f. anal. Chem.*, t. I, p. 317) entreprend la digestion à chaud avec de l'acide acétique affaibli qui dissout les tanates d'alcaloïdes; il exprime à la presse, filtre, sursature avec de la potasse et agite avec du chloroforme. L'auteur avait surtout en vue de séparer la strychnine de la morphine; la première est soluble dans le chloroforme et la morphine ne s'y dissout qu'en quantité très faible. Voy. pour d'autres méthodes, par exemple, Selmi, *N. Rep. f. Pharm.*, p. 427.

Facke (*Arch. für Pharmacie*, 1884) conseille de procéder comme il suit pour la recherche de la strychnine, de la morphine, etc., dans les organes très riches en graisse. On les épuise à chaud par l'acide tartrique et l'alcool, on filtre, on volatilise la majeure partie de l'alcool du liquide filtré, on mélange le résidu avec 10 parties d'eau environ, on ajoute de l'eau de baryte en excès, on laisse reposer pendant plusieurs heures, puis on précipite avec un léger excès d'acide sulfurique étendu, on filtre le liquide froid, on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum, on filtre de nouveau, on évapore le filtratum au bain-marie, on reprend le résidu par l'alcool absolu, on filtre, on distille, on dissout le résidu dans l'eau et on agite cette solution acide avec de l'éther. Après séparation de l'éther, le liquide aqueux est rendu alcalin et la strychnine est séparée par agitation avec de l'éther (la morphine avec un autre liquide approprié).

¹ Dingler, *Polyt. Journ.*, t. CXLIII.

par une nouvelle addition d'éther. L'auteur dit avoir retiré de la strychnine et de la brucine du contenu stomacal d'une personne qui avait avalé 15 grammes de poudre de noix vomique; cette affirmation même indique que la sensibilité du procédé n'est pas très grande.

II. *Procédé de Erdmann et Uslar*¹. — Ce procédé, pas plus que celui de *Stas*, ne permet de retrouver tous les alcaloïdes avec la même facilité et le même degré de précision. Les deux auteurs divisent finement les matières suspectes et les transforment en une bouillie très fluide; ils acidulent avec de l'acide chlorhydrique (*Palm* ajoute de l'acide phosphorique²; je préfère pour ma part l'acide sulfurique), laissent digérer pendant une ou deux heures à la température de 60 à 80°, expriment et recommencent deux ou trois fois la digestion avec une nouvelle quantité de liquide acide. Les liqueurs acides sont filtrées, neutralisées avec de l'ammoniaque et évaporées à siccité après addition d'une certaine quantité de sable quartzeux pur³. Le résidu pulvérisé est repris plusieurs fois par de l'alcool amylique bouillant. Les liquides alcooliques filtrés bouillants sont versés dans le décuple de leur volume d'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique; le mieux est de prendre un large flacon bouché à l'émeri; on secoue vivement et l'alcaloïde passe dans le liquide acide; l'alcool amylique retient des matières étrangères et les corps gras. On renouvelle plusieurs fois ce traitement avec de nouvelles quantités d'alcool amylique chaud. Lorsque les deux liquides se sont séparés, on décante la couche supérieure, on épuise encore une fois la couche aqueuse avec de l'alcool amylique chaud, on mélange les deux liquides amyliques et on les évapore⁴. Le résidu contient quelquefois l'alcaloïde assez pur pour qu'on puisse le reconnaître à ses réactions; s'il n'est pas suffisamment pur, on le dissout encore une

¹ *Annal. d. Chem. u. Pharm.*, t. CXX, p. 121 et 360.

² *Pharm. Zeitschrift f. Russland*, 1^{re} année, p. 4.

³ Cette manière de procéder a des inconvénients lorsqu'il s'agit de rechercher les alcaloïdes volatils; je préfère, pour éviter toute perte, traiter directement par l'alcool amylique le liquide chauffé pendant quelque temps à 50°, après qu'il a été alcalinisé par de l'ammoniaque.

⁴ La conicine et la nicotine se volatilisent dans ce cas; l'atropine se décompose en partie.

fois dans l'acide chlorhydrique étendu, on agite avec de l'alcool amylique, on décante ce dernier, on sature la solution aqueuse par l'ammoniaque et on reprend l'alcaloïde purifié par l'alcool amylique, puis on évapore ce dernier.

Tous les alcaloïdes ne se dissolvent pas avec la même facilité dans l'alcool amylique, et d'un autre côté celui-ci ne les cède pas avec la même facilité à la solution acide (voy. plus loin). Enfin, il ne faut pas oublier que beaucoup de substances étrangères et notamment les alcaloïdes cadavériques sont dissous par l'alcool amylique, et que les vapeurs de ce dernier exercent une action très irritante sur les organes respiratoires des personnes qui s'en servent. Pour ces raisons, il me semble convenable de limiter autant que possible l'emploi de ce liquide, puisque quant à présent on ne peut pas l'éviter complètement. Il faut aussi ne pas perdre de vue, lorsqu'il s'agit de rechercher des alcaloïdes dans l'urine, que l'urée se dissout sans altération dans l'alcool amylique.

III. *Procédé de l'auteur.* — Le procédé que j'avais d'abord imaginé pour rechercher spécialement la strychnine et la brucine convient aussi pour d'autres alcaloïdes et plusieurs corps non alcaloïdiques ¹.

Les matières à examiner sont, si c'est nécessaire, finement divisées et mélangées avec de l'eau chargée d'acide sulfurique (de façon que le mélange offre une réaction nettement acide); on ajoute pour 100 c. c. du mélange ^{ci-dessus}, du avec une quantité d'eau distillée suffisante pour qu'il puisse plus tard être filtré, 15 c. c. d'acide sulfurique dilué au cinquième, et on laisse digérer pendant quelques heures à 50° tout au plus; on exprime et l'on recommence le même traitement avec 100 nouveaux c. c. d'eau. Les deux liquides sont réunis, évaporés à consistance légèrement sirupeuse (jamais à siccité) et introduits dans un flacon; on leur ajoute un volume triple ou quadruple d'alcool marquant 95°, et on laisse digérer le tout pendant 24 heures; on sépare par le filtre les matières étrangères qui se sont déposées, et l'on évapore l'alcool dans une cornue. Le résidu aqueux est étendu à

¹ *Pharm. Zeitschrift f. Russland*, t. V, p. 85, et t. VI, p. 633. *Beit. f. gericht. Chemie*, p. 282.

50 c. c. ¹ et agité avec 20 ou 30 c. c. de benzine ; la benzine est décantée et l'opération est recommencée avec la même proportion de benzine. Après avoir décanté la seconde portion de benzine ², on alcalise le liquide aqueux acide par de l'ammoniaque, on chauffe à 40 ou 50° et l'on absorbe l'alcaloïde devenu libre par agitation avec 20 ou 30 c. c. de benzine. La première portion de benzine, ayant été séparée, on agite de nouveau avec une égale quantité du même dissolvant, et l'on mélange les deux solutions benzéniques ³. Ces dernières sont généralement incolores et elles contiennent l'alcaloïde dans un état de pureté tel qu'après lavage à l'eau distillée, élimination de celle-ci, clarification par immersion dans l'eau tiède et filtration, il suffit d'évaporer pour obtenir un résidu qui peut être examiné immédiatement par les divers réactifs. Cependant il vaut mieux évaporer, redissoudre le résidu dans de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, puis sursaturer la solution aqueuse par l'ammoniaque et isoler l'alcaloïde par agitation avec de la benzine et évaporer les solutions benzéniques après lavage à l'eau pure et filtration. Si l'on a eu soin de séparer la benzine de toutes les parties aqueuses, on peut dans la plupart des cas obtenir l'alcaloïde incolore et assez pur pour le soumettre à l'action de tous ses réactifs. Il est avantageux de distribuer la solution benzénique sur plusieurs verres de montre et de l'y évaporer à 40° environ ⁴.

Cette méthode s'applique non seulement à la recherche

¹ Une petite quantité d'alcool peut rester dans le liquide ; loin d'avoir un inconvénient, elle favorise plus tard la séparation de la benzine. Dans tous les cas, on ne doit jamais distiller jusqu'à siccité.

² Les deux portions de benzine sont mises de côté. La cantharidine se dissoudrait dans la benzine et resterait dans le résidu de l'évaporation à un état de pureté assez grand pour qu'on puisse tenter avec elle la réaction physiologique (production de la vésication). La caféine, la pipérine, la cubébine, la digitaline et d'autres substances se retrouveraient de même dans le même liquide.

³ Le liquide aqueux séparé par décantation est également mis de côté pour être examiné ultérieurement.

⁴ Si l'on évapore à une température trop basse, l'opération dure très longtemps et quelquefois la benzine s'oxyde en donnant naissance à une substance difficilement ou pas du tout volatile, qui pourrait empêcher de reconnaître facilement de très petites quantités d'alcaloïde.

de la *strychnine* et de la *brucine*, mais encore à celle de la *quinine*, de la *cinchonine*, de l'*émétine*, de l'*atropine*, de l'*hyoscyamine*, de la *physostigmine*, de l'*aconitine*, de la *vératrine*, de la *delphine*, de la *narcotine*, de la *codéine*, de la *papavérine*, de la *thébaïne*, de la *nicotine* et de la *conicine* (au moins dans certaines conditions).

La benzine ne dissout que des traces de *morphine* et de *solanine*; l'alcool amylique les enlève au contraire avec facilité aux solutions alcalines aqueuses. On dissoudrait également tous les alcaloïdes précédents, en employant, au lieu de benzine, immédiatement de l'alcool amylique; mais on ne devrait pas, dans plusieurs cas, prolonger les purifications, car l'alcool amylique enlève de suite quelques alcaloïdes à la solution acide (*vératrine* et *narcotine*); on voit que, dans ces mêmes cas, le procédé d'*Erdmann* et *Ustar* pourra faire perdre une certaine quantité d'alcaloïdes. L'alcool amylique et le chloroforme dissolvent le plus de corps étrangers (matières colorantes et acides lactique, oxalique, tartrique et citrique). On peut se servir par suite de ces liquides pour purifier les solutions acides, lorsqu'on sait à l'avance que les alcaloïdes que l'on recherche (comme la *morphine*, la *strychnine*, etc.) sont de ceux qui ne sont pas enlevés aux solutions acides.

La *caféine*, la *colchicine*, la *pipérine*, la *delphinoïdine* passent totalement ou partiellement de leurs solutions acides dans la benzine; ces alcaloïdes se retrouveront par suite dans les liquides benziniques qui ont servi à la purification des liqueurs acides; l'*ésérine* (*physostigmine*) et la *vératrine* se dissoudront de même en petite quantité. La benzine enlève du reste les mêmes alcaloïdes aux solutions alcalines.

La benzine ne dissout pas la *théobromine* quand elle est en solution acide, mais le chloroforme et l'alcool amylique la dissolvent.

L'alcool amylique chaud enlève, au contraire, aux solutions aqueuses acides, la *colchicine*, la *pipérine*, la *vératrine*, la *delphinine*, la *caféine*, la *narcotine* et des traces de *brucine*.

La *berbérine* se mélange en petite quantité aux extraits chloroformiques et amyliques de la solution acide, et du liquide alcalin elle passe assez facilement dans le chloroforme.

La benzine n'enlève la *narcéine* ni aux solutions acides ni aux solutions alcalines; l'alcool amylique et le chloroforme ne l'extraient qu'avec difficulté des solutions alcalines ou acides.

La *curarine* reste presque tout entière dans les solutions aqueuses, acides ou alcalines; la benzine, l'alcool amylique et le chloroforme ne l'entraînent pas.

La manière différente dont les alcaloïdes se comportent avec ces dissolvants permet, lorsque plusieurs alcaloïdes se trouvent ensemble, de les séparer les uns des autres. Elle peut servir de base à une marche systématique qui facilite la reconnaissance des différents alcaloïdes, quand ils sont seuls, et rende possible leur séparation lorsqu'ils sont plusieurs ensemble.

Cette dernière circonstance m'a permis de généraliser ma méthode en mettant à profit, outre l'action dissolvante de la benzine et de l'alcool amylique, celle du chloroforme et de l'éther de pétrole et établissant, à l'aide d'autres réactifs, des subdivisions dans les groupes des alcaloïdes qui peuvent être séparés de cette manière.

Si dans la méthode dont je viens de parler on remplace la benzine par l'éther de pétrole chaud, ce dernier enlève la *pipérine* à la solution aqueuse acidulée (par l'acide sulfurique), mais il ne dissout aucun des autres alcaloïdes (pas même la caféine).

L'éther de pétrole, agité avec la solution aqueuse rendue alcaline, dissout la *strychnine*, la *brucine*, la *quinine*, l'*émétine*, la *vératrine*, la *conicine*, la *nicotine*, la *lobéline* et d'autres amides et alcaloïdes volatils; ainsi que des traces de *cinchonine*, *aconitine*, *narcotine* et *delphine*. Tous ces corps ne se dissolvent pas avec une égale facilité et d'une manière complète. Les alcaloïdes suivants, que la benzine sépare facilement des solutions alcalines (mais non acides), ne peuvent l'être par l'éther de pétrole; ce sont la *quinidine*, la *cinchonine*, l'*atropine*, l'*hyoscyamine*, la *narcotine*, la *codéine* et la *thébaïne*.

Le *chloroforme* enlève lentement aux solutions aqueuses acidifiées (par l'acide sulfurique) la *caféine*, la *théobromine*, la *colchicine*, la *digitaline*, la *delphinine* (incomplètement ou pas du tout), la *thébaïne*, la *pipérine*, la *papavérine*, la *narcéine*;

la solution les renferme à l'état d'alcaloïdes libres et non à celui de sulfates. Le chloroforme peut encore dissoudre des traces de codéine, de narcotine, de vératrine, d'ésérine, d'aconitine, de brucine, de cinchonine (peut-être ne sont-ce que des impuretés de ces corps qui se dissolvent) et de berbérine. Le chloroforme enlève aux solutions alcalines tous les alcaloïdes cités plus haut, et en outre : la strychnine, la brucine, la quinine, la cinchonine, l'émétine, l'atropine, l'hyoscyamine, l'ésérine, l'aconitine, la vératrine, la morphine (très lentement et incomplètement), la codéine, la thébaine, la conicine, la nicotine, la berbérine et la narcéine ¹.

Plusieurs combinaisons organiques non azotées, qui sont des poisons ou entrent dans la composition de certains médicaments ou aliments, peuvent aussi être isolées à l'aide des dissolvants dont il vient d'être question. On peut, par exemple, enlever à une solution acide avec l'éther de pétrole : l'acide salicylique et la capsicine ; avec la benzine : la cubébine, la digitaline, la cantharidine, la colocynthine, l'élatérine, la caryophylline, l'absinthine, la ményanthine, l'aloétine, la quassine, la cascarilline, l'éricoline, la gratioline, la populine, la santonine, etc. Le chloroforme absorbe, indépendamment des substances que l'on vient de nommer, la picrotoxine, la syringine, la saponine (la githagine), la sénégine, la smilacine. Enfin, la salicine peut être enlevée par l'alcool amylique à une solution acide ou alcaline.

En général, ces substances non alcaloïdiques peuvent être enlevées plus facilement ou au moins aussi facilement que les alcaloïdes à leur solution acide, ce que l'on peut mettre à profit pour leur distinction et leur séparation de ces derniers.

Avant de donner, en me basant sur les faits précédents, la marche à suivre pour la détermination des poisons, je dois étudier d'abord les réactions qui permettent non seulement de reconnaître la nature alcaloïdique d'un corps, mais encore

¹ Cela a été aussi constaté en 1872 par Nowak (*Ber. d. Acad. d. Wissensch. in Wien*, p. 126). Des communications antérieurement faites par moi sur ce sujet lui étaient-elles complètement inconnues et est-ce par hasard qu'il a traité les alcaloïdes presque exactement dans le même ordre que moi?

de reconnaître chacun des corps que nous avons à traiter ici. Nous aurons aussi l'occasion de parler de quelques autres méthodes de séparation et de quelques réactions de substances non alcaloïdiques appartenant à cette classe.

§ 159. **Réactifs employés pour caractériser les alcaloïdes.** — On a déjà dit précédemment que la plupart des corps appartenant à ce groupe renferment de l'azote. On peut constater la présence de cet élément en calcinant une petite quantité de la matière desséchée avec du sodium; le résidu est dissous avec précaution dans un peu d'eau; on ajoute au liquide filtré quelques gouttes d'un mélange de sels ferreux et ferrique et de l'acide chlorhydrique. L'azote s'est transformé par la calcination en cyanure de sodium, et il se forme aux dépens de ce dernier un précipité de bleu de Prusse. Je ne recommanderai pas cette réaction, qui exige une certaine quantité de matière et qui est la même pour tous les corps azotés.

Le caractère tiré de la *basicité* n'est pas plus décisif, parce que, d'une part, il existe des combinaisons organiques non vénéneuses, ne renfermant pas d'azote, qui sont très basiques (bases éthyléniques), et que, d'autre part, comme on l'a déjà dit, quelques-uns des composés dont nous avons à nous occuper ici sont peu ou pas du tout basiques (colchicine).

On connaît un certain nombre de réactifs dont l'action sur une série plus ou moins grande d'alcaloïdes permet de mettre en évidence la nature alcaloïde de la substance examinée. Je vais indiquer ici les plus importants.

1. *Acide phosphomolybdique.* — De Vry avait proposé le premier l'emploi de ce réactif, mais c'est *Sonnenschein*¹ qui a étudié d'une manière détaillée la manière dont ce sel se comporte avec les divers alcaloïdes. L'acide phosphomolybdique est employé sous forme de phosphomolybdate de sodium en solution acide². La réaction ressemble beaucoup

¹ *Ueber ein neues Reagens auf Alkaloïde.* Berlin, 1837. E. Kühne, *Annal. d. Chem. u. Pharm.*, t. CIV.

² Le réactif se prépare de la manière suivante : la solution azotique de molybdate d'ammonium est précipitée par la solution azotique de phosphate de sodium; le précipité est lavé après vingt-quatre heures et

à celle qui a lieu avec les sels ammoniacaux. On dissout la substance à essayer dans de l'acide azotique, chlorhydrique ou sulfurique étendus, et on ajoute quelques gouttes du réactif. D'après *Sonnenschein*, sont précipités : la *morphine*, la *narcotine*, la *quinine*, la *cinchonine*, la *codéine*, la *strychnine*, la *brucine*, la *vératrine*, la *jervine*, l'*aconitine*, l'*émétine*, la *caféine*, la *théobromine*, la *solanine*, l'*atropine* (*daturine*), la *colchicine*, la *delphinoïdine*, la *berbérine*, la *conicine*, la *nicotine*, la *pipérine*. Les précipités se forment au bout de peu de temps, ils sont amorphes et généralement jaunâtres ; ceux de la narcotine, de la codéine et de la pipérine sont d'un brun jaunâtre ; celui de la brucine ocreux ; celui de la solanine jaune citron ; ceux de la quinine, de la cinchonine, de la strychnine sont blanc jaunâtre ; celui de la delphinine est gris jaunâtre et celui de la berbérine jaune sale. Quelques-uns de ces précipités (*strychnine*, *morphine*, etc.) peuvent être employés ultérieurement pour produire les réactions de coloration (*Struve*). Un grand nombre de précipités des alcaloïdes se colore en bleu ou en vert lorsqu'on les laisse en contact avec le liquide, ce qui tient à la réduction de l'acide molybdique, par l'alcaloïde lui-même ou les corps qui l'accompagnent. L'ammoniaque dissout un certain nombre de ces précipités ; la couleur de la solution est *bleue* avec la berbérine, la bebéerine, la conicine, *verte* pour la brucine et la codéine ; les solutions deviennent incolores par la chaleur, sauf celle de la brucine, qui devient brune, et celle de la codéine, qui passe à l'orangé. Le précipité de quinoïdine humecté avec de la potasse se colore en bleu de Prusse ¹. L'alcool, l'éther, les acides minéraux étendus (l'acide phosphorique excepté) ne dissolvent pas ces précipités à froid ; mais ils sont dissous par l'acide chlorhydrique concentré et à l'ébullition par les acides azotique, acétique, oxalique et tartrique. Ils sont aussi dissous par les alcalis et leurs carbonates, borates et phosphates ; la chaux, la baryte et les

redissous dans une solution de soude ; on évapore à siccité et on calcine jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque. Le résidu refroidi est dissous dans l'eau et l'on ajoute petit à petit de l'acide azotique pour redissoudre le précipité qui s'est formé en premier lieu.

¹ *Pharm. Zeitsch. f. Russland*, 1^{re} année.

oxydes de plomb et d'argent les décomposent en mettant l'alcaloïde en liberté. La réaction est très sensible; on a obtenu un précipité dans 1 c. c. de liquide qui ne renfermait que 71 millièmes de milligramme de strychnine. Un certain nombre de dérivés ammoniacaux précipitent par le même réactif; ce sont l'aniline, la quinoline, la sinamine, les éthyl-méthylamylamines, etc.; la digitaline et l'elléborine, qui ne sont pas des alcaloïdes, sont également précipitées. Le précipité de digitaline, chauffé dans le liquide où il a pris naissance, se colore, d'après *Trapp*, en vert foncé et devient bleu foncé par l'addition d'ammoniaque; *Trapp* a vu ce précipité se produire avec 6 dixièmes de milligramme de digitaline. L'urée, l'acide urique, l'acide hippurique et l'asparagine ne sont pas précipités.

On a proposé¹ pour isoler l'alcaloïde des solutions aqueuses contenant en même temps d'autres substances organiques et inorganiques de le précipiter par l'acide phosphomolybdique, puis de le séparer du précipité au moyen de la baryte caustique et de le dissoudre dans l'alcool; mais je ne pense pas que cette méthode soit susceptible d'une application générale, car le précipité de plusieurs bases végétales n'a pas une stabilité suffisante, pour ne pas pouvoir subir au bout d'un temps plus ou moins long des décompositions secondaires, qui portent non seulement sur l'acide molybdique, mais encore sur l'alcaloïde.

2. *Acide métatungstique*. — On l'emploie à l'état libre ou sous forme de sel de soude ou de phosphotungstate de sodium; c'est *Scheibler*² qui a proposé l'emploi de ce réactif, qui se comporte à peu de chose près comme le précédent; les précipités sont en général moins solubles et moins stables, de sorte qu'il me paraît inutile de le substituer au phosphomolybdate de sodium. D'après *Scheibler*, on peut reconnaître 3 dix-millièmes de milligramme de strychnine, car le liquide devient opalescent; avec 15 millièmes, il se produit des flocons que l'on peut séparer par le filtre.

3. *Acide phosphoantimonique* ou réactif de *Schulze*³. —

¹ Mayer, *OEst. Zeitsch. f. Pharm.*, t. II, p. 232.

² *Arch. f. Pharm.*, t. LIX, et *Erdm., Journ. f. pr. Chemie*, t. LXXX, p. 211.

³ *Annal. d. Chem.*, t. CXIX, p. 177. On prépare ce réactif en ajou-

On dissout l'alcaloïde dans une solution acidulée par de l'acide sulfurique. Les précipités obtenus avec les alcaloïdes sont amorphes et d'ordinaire blancs; celui de brucine rougit quand on le chauffe et se dissout en prenant une belle couleur de vin rouge; en continuant l'action de la chaleur, la couleur rouge disparaît et fait place à un précipité blanc. Cette réaction se produit encore avec un liquide étendu au 1/10000. On a étudié l'action de ce réactif sur les alcaloïdes suivants; j'indiquerai en même temps sa limite de sensibilité: *strychnine*, trouble avec un liquide au 1/25000, précipité floconneux blanc dans les solutions au 1/500; *quinine*, *cinchonine* et *vératrine*, solutions au 1/15000, opalescence, flocons blancs dans celles au millième; *caféine*, pas de réaction dans les solutions au millième; *théobromine*, léger trouble dans une solution au millième; *pipérine*, trouble jaune dans des solutions très étendues; *atropine*, les solutions au millième abandonnent un précipité blanc, qui se dissout en partie quand on le chauffe, mais qui se reprécipite bientôt presque en totalité, la réaction est encore assez nette avec une solution diluée aux 5 millièmes; *aconitine*, *narcotine* et *codéine*; précipité blanc dans la solution au millième; *morphine*, pas de réaction avec la solution au millième; *nicotine*, trouble très faible dans une solution au 1/250; *conicine*, opalescence dans une solution de même concentration; *digitaline*, trouble très faible dans les solutions au 1/1000; le précipité disparaît au premier abord quand on le chauffe, mais il se redépose alors plus abondamment. On peut dire d'une manière générale que ce réactif est bien moins sensible que l'acide phosphomolybdique; il n'a d'importance réelle que pour la recherche de l'*atropine*.

4. *Iodure double de mercure et de potassium*. — L'emploi de ce réactif a été préconisé par *Planta* et *Delfs*, *Cossa* et *Carpené*¹. Les solutions aqueuses de la plupart des sels des

tant goutte à goutte à une solution assez concentrée de phosphate de sodium du perchlorure d'antimoine; 3 parties du premier sel pour 1 du second sont des proportions convenables.

¹ Mayer emploie la solution suivante: chlorure mercurique 13,546 gr.; iodure de potassium 49,8; eau q. s. pour faire 1 litre (*Pharm. Zeitsch. f. Russland*, 2^e année, p. 502).

alcaloïdes (sulfates ou chlorhydrates) donnent des précipités blancs ou jaunâtres, amorphes ou cristallins; un certain nombre de précipités, amorphes au début, prennent avec le temps (24-48 heures) une structure cristalline. Le précipité, d'après mon observation, ne devient jamais cristallin avec les alcaloïdes suivants : narcotine, thébaine, narcéine, émétine, delphinine, bebéerine. Les solutions étendues de caféine, de théobromine, de solanine, de digitaline, de colchicine ne sont pas précipitées. Le réactif se comporte d'une manière très caractéristique avec la *conicine* et la *nicotine*; le précipité, blanc d'abord, se réunit bientôt sous forme d'une masse poisseuse qui adhère aux parois du vase; il arrive fréquemment qu'après 24-36 heures le précipité se métamorphose en cristaux visibles à l'œil nu (quelquefois de 1 cent. de longueur); aucun autre alcaloïde ne se comporte ainsi. *Mayer* a déterminé la limite de la sensibilité de ce réactif pour les alcaloïdes suivants :

<i>Morphine</i> ,	est encore précipitée dans les solut. diluées au	1/2500
<i>Strychnine</i> ,	id.	id. 1/150000
<i>Brucine, quinidine, narcotine</i> ,	id.	id. 1/50000
<i>Quinine</i> ,	id.	id. 1/125000
<i>Cinchonine</i> ,	id.	id. 1/75000
<i>Atropine</i> ,	id.	id. 1/7000
<i>Nicotine</i> ,	id.	id. 1/25000
<i>Conicine</i> ,	id.	id. 1/800

Je ne crois pas devoir recommander l'emploi de ce réactif pour isoler les alcaloïdes des matières organiques. *Mayer* affirme, il est vrai, que les corps étrangers n'entravent pas la précipitation, mais il est cependant obligé de convenir que l'ammoniaque, l'alcool et l'acide acétique peuvent un peu modifier la réaction; je suis sûr que le nombre de ces derniers corps est plus considérable encore ¹. Le précipité n'est du reste stable qu'avec quelques alcaloïdes; très souvent il jaunit ou brunit très vite par suite de la mise en liberté de l'iode qui s'évapore; on doit toujours craindre dans un cas

¹ Voy. Dragendorff, *Chemische Werthbestimmung starkwirkender Drogen*. Saint-Petersbourg, 1874, et *Chemische Analyse von Pflanzen und Pflanzentheilen*, Gottingue, 1882.

semblable que l'alcaloïde lui-même ne participe à cette décomposition et ne soit modifié au point qu'on ne puisse plus le caractériser.

Mayer a proposé l'emploi d'une solution titrée de ce réactif pour doser les alcaloïdes à l'aide d'une méthode volumétrique. D'après les expériences de *Mayer* et celles que j'ai faites ultérieurement, chaque cent. cube de sa solution correspond à :

1/20000	d'équivalent de	<i>strychnine</i>	=	0,0167	gr.
1/20000	—	<i>brucine</i>	=	0,0233	»
1/60000	—	<i>quinine</i>	=	0,0108	»
1/60000	—	<i>cinchonine</i>	=	0,0102	»
1/60000	—	<i>quinidine</i>	=	0,0120	»
1/20000	—	<i>atropine</i>	=	0,0195	»
1/10000	—	<i>aconitine</i>	=	0,0268	»
1/20000	—	<i>vératrine</i>	=	0,0269	»
1/30000	—	<i>morphine</i>	=	0,0200	»
1/20000	—	<i>narcotine</i>	=	0,0213	»
1/40000	—	<i>nicotine</i>	=	0,00405	»
1/20000	—	<i>conicine</i>	=	0,00125	»

Comme il est nécessaire avec chaque alcaloïde de faire subir à la méthode quelques modifications, dont la description m'entraînerait trop loin, je renverrai à mon ouvrage cité précédemment (*Chemische Werthbestimmung, etc.*).

Delfs, qui prépare son réactif en dissolvant l'iodure rouge de mercure dans de l'iodure de potassium, a obtenu des résultats un peu différents; d'après lui, une solution acide de caféine est précipitée à l'état amorphe; après quelque temps, le précipité devient cristallin; ce caractère n'appartiendrait qu'à la caféine ¹.

De Vry et Valsér ², en se servant du réactif de *Delfs*, ont obtenu avec les alcaloïdes des précipités jaunes blanchâtres, qui sont solubles dans l'alcool ou l'éther lorsque l'alcaloïde lui-même y est soluble; d'après eux, la caféine et la théobromine ne seraient pas précipitées.

5. *Iodure double de bismuth et de potassium* ³. — Ce

¹ *N. Jahrb. f. Pharm.*, t. II, p. 31.

² *Zeitsch. f. anal. Chem.*, t. II, p. 79.

³ *Pharm. Zeits. f. Russland*. Année V. Je dissous à chaud l'iodure

composé est, d'après mes essais, un réactif d'une grande sensibilité. On dissout l'alcaloïde dans de l'eau aiguisée d'acide sulfurique (4 gouttes d'acide concentré pour 10 c. c. d'eau); une petite quantité d'alcool n'entrave pas la réaction, mais il n'en est pas de même d'un excès d'alcool, d'éther, ou d'une trace d'alcool amylique. La plupart des alcaloïdes donnent des précipités rouge orangé amorphes. La *narcéine*, la *théobromine*, la *vératrine*, la *digitaline* et la *solanine* ne produisent qu'un léger trouble dans les solutions étendues; les solutions concentrées précipitent; le précipité de théobromine est cristallin. Les précipités s'agglutinent d'abord un peu quand on les chauffe, se dissolvent en partie par une ébullition prolongée, mais se déposent de nouveau par le refroidissement. L'ammoniaque, les alcalis et leurs carbonates décomposent le précipité; il se dépose de l'hydroxyde ou du carbonate de bismuth blancs. Ce réactif ne se prête pas à la séparation des alcaloïdes des matières organiques, car les précipités sont encore moins stables que ceux produits par les précédents. Sa sensibilité pour la plupart des alcaloïdes est au moins égale à celle de l'iodure de mercure et de potassium et dépasse fréquemment celle du réactif phosphomolybdique. J'ai obtenu les résultats suivants en opérant toujours sur 10 c. c. d'une solution (acidulée par 4 gouttes d'acide sulfurique) renfermant des proportions variables d'alcaloïde : le liquide se trouble faiblement, quand il renferme $1/50000$ de gramme de *strychnine*, $1/25000$ de *brucine*, $1/16000$ d'*atropine*, $1/5000$ de *morphine*; il se trouble abondamment, quand il tient en dissolution $1/25000$ de gramme de *strychnine*; on obtient des précipités avec les solutions qui renferment $1/10000$ de gramme de *brucine* ou d'*atropine* et $1/2500$ de *morphine*. La *quinine* produit encore un trouble sensible, quand elle est étendue au $1/50000$. Le réactif ne précipite pas les corps azotés suivants : urée, acide hippurique, acide urique, créatine, créatinine et asparagine.

de bismuth dans une solution concentrée d'iodure de potassium, et j'y ajoute ensuite autant d'iodure de potassium qu'il m'en a fallu pour obtenir la solution. On peut aussi obtenir cette solution en triturant ensemble du magistère de bismuth, de l'iodure de potassium et de l'eau et ajoutant un peu d'acide sulfurique étendu.

6. *Iodure double de cadmium et de potassium*. — Suivant *Marmé*, qui recommande l'emploi de ce réactif ¹, les alcaloïdes les plus importants sont précipités par l'iodure de cadmium et de potassium, et la strychnine et la quinine le seraient même d'une solution diluée au 1/10000. Les *glucosides* (comme l'amygdaline, la salicine, la phloridzine, l'esculine, la saponine, la cyclamine, l'ononine, la digitaline, la glycyrrhizine, la colocynthine, l'elléborine), l'*asparagine*, l'*allantoïne*, l'*alloxane*, la *cystine*, la *guanine*, l'*urée*, la *créatine*, la *créatinine*, la *leucine*, la *xanthine*, la *taurine*, la *caféine* et les *sels ammoniacaux* ne sont pas précipités. Les précipités se dissolvent dans l'alcool et dans un excès du précipitant, et ne sont guère plus stables que les précipités mercuriques et bismuthiques. Les résultats de *Marmé* sont exacts; je les ai contrôlés et j'ai obtenu la réaction avec la plupart des alcaloïdes dilués au 1/10000; la vératrine, l'atropine et la narcéine ne précipitent que dans des solutions plus concentrées. Je n'ai pas obtenu de précipités avec les solutions étendues de théobromine, de solanine et de colchicine. Ces précipités, incolores au premier abord, prennent peu à peu une teinte jaune; le précipité de berbérine cependant est jaune au moment de sa formation, et celui de sanguinarine rouge. Presque tous amorphes au début, ces précipités ont une grande tendance à passer à l'état cristallin; ce dernier caractère n'appartient pas aux précipités de berbérine, de narcotine, de delphinine, d'aconitine, de thébaine, de cocaïne, de sanguinarine, de pipérine et de conicine. Le précipité de nicotine cristallise aussi bien que le précipité mercurique; celui de morphine se transforme en aiguilles soyeuses, celui de codéine en tables quadrangulaires, et ceux de cinchonidine et de papavérine ² en un feutrage de cristaux très longs et très fins. On a aussi proposé d'employer ce réactif pour le dosage des alcaloïdes.

Quelques alcaloïdes précipitent également avec l'*iodure double de zinc et de potassium*; j'ai obtenu des précipités dans des solutions dont la dilution variait de 1/3000 à 1/6000,

¹ *Zeitsch. f. rat. Med.*, 1867; le réactif se prépare comme le précédent.

² Voy. Schroff, *Apothek. Jahrg.*, t. IX, p. 148.

avec la *strychnine*, la *brucine*, la *quinine*, la *quinidine*, la *codéine* et la *papavérine*; les précipités étaient cristallisés au premier moment ou le devinrent très rapidement; blancs au moment de leur formation, ils ne tardent pas à prendre une teinte jaune. La *quinidine* fournit immédiatement un précipité jaune cristallisé et dichroïque; la *berbérine*, au contraire, donne un précipité qui reste amorphe. Les alcaloïdes suivants ne donnent que des précipités insignifiants qui paraissent être dus à la décomposition du réactif lui-même et non à la précipitation de l'alcaloïde; ce sont : la *cinchonine*, la *cinchonidine*, la *narcotine*, la *vératrine*, l'*atropine* et la *thébaïne*. La *morphine*, la *nicotine*, la *conicine* et la *caféine* ne précipitent pas. La *narcéine* laisse déposer peu à peu de longs cristaux très ténus qui se colorent en bleu après vingt-quatre heures. Ce même réactif est également très utile pour reconnaître la *codéine*; la cristallisation qu'on obtient est assez abondante pour que l'on puisse retourner le verre dans lequel elle s'est produite, sans que le liquide s'écoule.

On peut retirer facilement l'alcaloïde de tous ces précipités bismuthiques, cadmiques, etc., à l'aide d'un alcali ou de la baryte qui le met en liberté; il peut ensuite être séparé, du moins en partie, à l'aide d'un dissolvant approprié.

7. *Platino-cyanure de potassium*. — L'emploi de ce réactif a été proposé à la fois par *Schwarzenbach* et par *Delfs*¹. Le premier a obtenu avec la *morphine* et la *strychnine* un précipité blanc cristallisé; la *quinine* n'a laissé déposer qu'un précipité blanc amorphe. *Delfs*, au contraire, n'obtient pas de précipité dans les solutions de *quinine* et de *cinchonidine*, mais bien dans celles de *cinchonine* et de *quinidine*. Les précipités sont cristallins; celui de *cinchonine* se résout quand on le chauffe avec précaution en un liquide violet. La *brucine* donne de même un précipité cristallin. Généralement tous ces précipités se dissolvent, quand on les chauffe, et se déposent de nouveau par le refroidissement. Le précipité de *strychnine* est irisé. Les combinaisons manifestent encore les réactions des alcaloïdes².

¹ *Wittstein's Viertelj.*, t. VI. *Zeitschrift f. Chem. u. Pharm.* 1863.

² Avant d'employer ce réactif dans une expertise, il convient d'instituer de nouvelles expériences. — Relativement aux réactions des alca-

8. *Cyanure double d'argent et de potassium* ¹. — Le réactif doit être versé en excès dans la solution de l'alcaloïde aussi peu acide que possible; j'ai employé ce précipitant avec des solutions dont la dilution variait de 1/3000 à 1/6000, et j'ai obtenu des précipités dont quelques-uns étaient cristallins. Voici quels sont les caractères des alcaloïdes examinés. *Strychnine* : précipité cristallisant lentement sous forme de cristaux aiguillés incolores; *brucine* : pas de précipité au premier abord, puis dépôt cristallin incolore; *quinine*, *quinidine*, *cinchonine*, *cinchonidine* : précipités blancs caséeux, se contractant et présentant des traces de cristallisation après vingt-quatre heures environ; *vératrine*, *berbérine* : précipités amorphes ne se modifiant pas; *morphine*, *codéine* : précipitation cristalline incomplète ne se produisant qu'au bout de quelques heures; *narcotine* et *papavérine* : précipités amorphes, se formant immédiatement; celui de narcotine se gélatinise peu à peu, mais tous les deux deviennent cristallins à la longue; *solanine* : précipité amorphe tardant à se produire.

Le *cyanure double de cuivre et de potassium* ² précipite de même quelques alcaloïdes, mais sa sensibilité n'est pas très grande. Le sulfate de *morphine* au 1/200 abandonne lentement un précipité cristallin; les solutions de même concentration de *cinchonine*, de *quinine* et de *strychnine* précipitent immédiatement; la *brucine* ne laisse déposer que quelques cristaux; l'*atropine* et la *conicine* ne précipitent pas.

Les *ferro et ferricyanure de potassium*, le *sulfocyanure de potassium*, le *nitroprussiate de sodium*, donnent également des précipités difficilement solubles avec quelques alcaloïdes ³; j'en reparlerai à propos des alcaloïdes, pour lesquels cette réaction présente quelque avantage.

9. Le *chlorure platinique* précipite les solutions des alca-

loïdes du quinquina, voy. aussi Van der Burg in Fresenius, *Zeitsch. f. anal. Chem.*, t. IV, p. 273.

¹ Je prépare ce réactif, dont la conservation n'est pas facile, au moment même de m'en servir, en mélangeant une solution d'azotate d'argent avec un grand excès d'une solution de cyanure de potassium pur.

² Préparé en mélangeant une solution de sulfate de cuivre avec un excès de solution de cyanure de potassium.

³ Voy. aussi *Zeitschr. des österreich. Apothekervereins*, t. VII, p. 142.

loïdes en gris, blanc jaunâtre ou jaune; le sel ne doit pas renfermer d'excès d'acide; il se comporte de la manière suivante avec les solutions d'alcaloïdes dilués au 1/3000 :

Strychnine, brucine, curarine : Précipités jaunes, prenant peu à peu l'aspect cristallin et insolubles à froid dans l'acide chlorhydrique. *Quinine et quinidine* : Précipités presque blancs, insolubles dans l'acide chlorhydrique froid. *Cinchonine* : Précipité jaune citrin, restant amorphe et insoluble dans l'acide chlorhydrique froid. *Caféine* : Pas de précipité au début; au bout de deux heures, cristaux feutrés, presque blancs, insolubles à froid dans l'acide chlorhydrique. *Théobromine* (la solution doit être acide) : Opalescence au début, puis dépôt de flocons bruns. *Émétine* : Précipité blanc jaunâtre. *Berbérine* : Précipité jaune, soluble à froid dans l'acide chlorhydrique. *Atropine, aconitine et vératrine* : Ne sont pas précipitées à cet état de dilution ¹. *Ésérine (physostigmine)* : Pas de précipité. *Morphine* : Léger trouble qui augmente lentement; après 24 heures, précipité cristallin, insoluble à froid dans l'acide chlorhydrique. *Narcotine, codéine* : Pas de précipité. *Papavérine* : Précipité blanc, soluble à froid dans l'acide chlorhydrique. *Thébaïne* : Précipité jaune citrin, devenant cristallin après quelque temps. *Narcéine* : Pas de précipité au début; après une 1/2 heure, on voit se former des cristaux jaunes visibles à l'œil nu. *Nicotine* : Précipité presque blanc, soluble dans l'acide chlorhydrique. *Conicine* : Pas de précipité (précipité jaune après addition d'alcool ou d'éther). *Colchicine* : Se comporte comme la morphine. *Delphinine* : Légère opalescence, puis dépôt de flocons gris jaunâtres, solubles dans l'acide chlorhydrique. *Solanine, digitale* : Pas de précipités. *Bébéérine* : précipité jaune orangé, amorphe et ne se dissolvant pas dans l'acide chlorhydrique froid. Les précipités fournis par quelques alcaloïdes avec le chlorure platinique prennent, lorsqu'on les chauffe dans le

¹ Ce qui évidemment ne veut pas dire que quelques alcaloïdes, par exemple l'atropine, ne sont pas précipités lorsqu'ils sont en solutions très concentrées. J'ai surtout en vue, dans les indications que je donne ici, de fournir une mesure de la sensibilité de la réaction. Les commentateurs ont souvent le défaut de s'attendre à voir ces réactions se produire dans des solutions trop étendues et d'employer la substance à des expériences qui ne peuvent pas être considérées comme caractéristiques.

liquide où ils se sont produits, une coloration caractéristique (violette avec l'aspidospermine).

Ce réactif, pas plus que les précédents, ne peut que rarement servir à isoler les alcaloïdes des matières étrangères; il a par contre une valeur assez grande pour en caractériser quelques-uns. Ces précipités peuvent en effet être obtenus facilement exempts de substances étrangères; ils ont une composition constante et ne se décomposent pas spontanément. Ils se transforment par la calcination en platine, dont le poids varie nécessairement avec le poids atomique de l'alcaloïde; ce poids a été déterminé pour les divers alcaloïdes, et l'on peut souvent différencier deux alcaloïdes à l'aide de la pesée du résidu platinique de leurs précipités, surtout dans les cas où cette différence est un peu notable.

100 parties du précipité platinique bien sec laissent par la calcination les résidus suivants de platine métallique :

Strychnine, 18,16 (*Nicholson et Abel*); Brucine, 16,52 (*Varentrapp et Will*); Curarine, 32,65 (*Preyer*); Quinine, 26,26 (*Gerhardt*); Quinidine, 27,38 (*Hesse*) [le précipité doit être desséché à 130°]; Cinchonine, 27,36 (*Hlasiwetz*); Caféine, 24,58 (*Nicholson*); Théobromine, 25,55 (*Keller*); Pipérine, 12,70 (*Northheim*); Berbérine, 18,11 (*Fleitmann*); Morphine, 19,52 (*Liebig*); Narcotine, 15,72-15,95 (*Wertheim*) [15,66 pour l'aconelline de *Smith*]; Codéine, 19,11 (*Anderson*); Narcéine, 14,52 (*Hesse*); Papavérine, 17,82 (*Merck*); Thébaïne, 18,71 (*Anderson*); Delphine, 17,40 (*Erdmann*); Nicotine, 34,25 (*Barral*); Conicine, 29,38 (*Ortigosa*).

On peut essayer de retirer l'alcaloïde de sa combinaison platinique, en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans de l'eau bouillante tenant en suspension le précipité; on évapore et on traite le résidu par un dissolvant approprié à la nature de l'alcaloïde.

L'iodure de platine et de potassium, préparé en mélangeant du chlorure platinique et de l'iodure de potassium jusqu'à ce que le précipité qui se forme disparaisse, a été recommandé par *Selmi* comme réactif des alcaloïdes¹. Il recommande aussi pour le même usage l'iodure double d'or et de potassium.

10. Le chlorure d'or donne avec les alcaloïdes des préci-

¹ *Mem. della Acad. di Bologna*, t. VI, 1875, p. 3.

pités jaunes ou blanchâtres; on l'a essayé avec les solutions suivantes diluées au 1/1000 (aussi neutres que possible), en ayant soin de conserver les précipités à l'abri de la lumière.

Strychnine et *brucine* : Précipités amorphes d'un jaune sale, solubles à froid dans l'acide chlorhydrique. *Quinine*, *quinidine*, *cinchonine*, *émétine* : Précipités amorphes d'un jaune citrin. *Caféine* : Rien au début, précipité cristallin jaune citrin après 10 à 15 heures. *Théobromine* (solution acide) : Rien au début; il se dépose après quelque temps de rares cristaux aiguillés. *Berbérine* : Précipité immédiat d'un bel orangé. *Atropine* : Précipité hyalin d'un beau jaune citrin. *Aconitine* : Précipité jaune citrin qui se réduit après 24 heures. *Vératrine* : Précipité amorphe d'un jaune clair et très abondant. *Ésérine* (*physostigmine*) : Réduit lentement le réactif. *Morphine* : Précipité immédiat et abondant; la couleur jaune citrin se fonce après quelque temps; le précipité est insoluble à froid dans l'acide chlorhydrique. *Narcotine* : Trouble qui disparaît très vite; la solution laisse déposer un corps bleu, et les parois du verre sont dorées après 24 heures. *Codéine* : Ne précipite pas. *Papavérine* : Précipité jaune foncé qui fait voir des traces de cristallisation. *Thébaïne* : Précipité rouge brunâtre très abondant. *Narcéine* : Précipité jaune amorphe se formant immédiatement; après 20 ou 30 heures, on trouve de l'or réduit. *Nicotine* : Pas de précipité; les solutions plus concentrées donnent un précipité jaune rougeâtre qui se dissout avec difficulté dans l'acide chlorhydrique. *Conicine* : Léger trouble qui augmente lentement; le précipité se dissout avec difficulté dans l'acide chlorhydrique. *Colchicine* : Le liquide reste clair, puis se trouble et laisse déposer des flocons bruns après une 1/2 heure; après vingt-quatre heures, on trouve de l'or réduit. *Solanine* (solution acide) : Pas de précipité. *Digitaline* : Rien au début; précipité jaune cristallin à la longue. *Delphinine* : Précipité amorphe jaune citrin. *Berbérine* : Précipité jaune foncé, en partie soluble dans l'acide chlorhydrique froid. Quelques-uns des précipités que forment les alcaloïdes avec le chlorure d'or se décomposent lorsqu'on les chauffe dans le liquide où ils ont pris naissance et colorent alors ce dernier d'une manière très caractéristique (avec la quebrachine, la couleur est rouge

ou brun rouge; avec la péréirine, rouge magnifique; avec la quinamine et la paytine, rouge).

Les précipités auriques partagent avec les précipités platiniques l'avantage d'avoir une composition invariable et peuvent comme eux servir à déterminer la nature d'un alcaloïde.

100 parties de précipité bien desséché laissent par la calcination les résidus d'or suivants :

Strychnine, 29,15 (*Nicholson et Abel*); Quinidine, 40,04 (*Hesse*); Caféine, 37,02 (*Nicholson*); Berbérine, 29,16 (*Perrins*); Atropine, 31,37 (*Planta*).

L'alcaloïde peut être retiré du précipité aurique, à l'aide de l'hydrogène sulfuré, en procédant comme nous l'avons indiqué pour le composé platinique.

Le *chlorure d'iridium* (mêlé de chlorure de sodium) précipite, d'après *Planta*¹, un grand nombre d'alcaloïdes (mais pas la morphine); les *chlorures de palladium* agissent de la même manière.

11. Le *sublimé corrosif* se comporte de la manière suivante avec des solutions renfermant 1/500 d'alcaloïde :

Strychnine : Précipité amorphe devenant cristallin. *Brucine, quinine, quinidine* et *cinchonine* : Précipités amorphes, solubles à froid dans l'acide chlorhydrique; les solutions concentrées de brucine donnent seules un précipité, qui a une tendance à devenir cristallin; le précipité de quinine se dissout dans le chlorure d'ammonium. *Éméline* : Léger trouble. *Caféine* : Cristaux aiguillés très longs se formant après quelque temps, solubles à froid dans l'acide chlorhydrique. *Théobromine* : Trouble insignifiant. *Berbérine* : Précipité jaune amorphe très abondant, que l'acide chlorhydrique bouillant ne dissout qu'incomplètement. *Atropine* : Trouble léger qui augmente peu à peu; l'acide chlorhydrique redissout partiellement le précipité. *Aconitine* : Comme la strychnine. *Vératrine* : Précipité amorphe qui ne se forme qu'après un temps très long; il est soluble dans l'acide chlorhydrique. *Morphine* : Pas de précipité. *Narcotine* et *codéine* : Trouble très faible, qui augmente peu à peu et ne devient cristallin qu'après 24 heures. *Papavérine* et *thébaïne* : Précipités jaunâtres, se formant lentement et se dissolvant rapi-

¹ *Das Verhalt. der wicht. Alkal. g. Reag.*, Heidelberg, 1846.

dement dans l'acide chlorhydrique froid. *Narcéine* : Pas de précipité. *Nicotine* et *conicine* : Comme pour la strychnine; le précipité de nicotine se dissout passagèrement dans le chlorure d'ammonium. *Colchicine* : Pas de précipité. *Delphinine* : Trouble blanchâtre, puis précipité amorphe soluble dans l'acide chlorhydrique bouillant. *Solanine* : Pas de précipité. *Bébéerine* : Précipité amorphe jaunâtre, soluble dans l'acide chlorhydrique froid. Le précipité mercurique peut être décomposé par l'hydrogène sulfuré et l'alcaloïde isolé comme du précipité platinique ou par décomposition avec du sulfate d'argent ou de la baryte.

12. Le *bichromate de potassium* en solution concentrée se comporte de la manière suivante avec les solutions des alcaloïdes au 1/500.

Strychnine : Précipité jaune devenant cristallin; l'acide sulfurique concentré colore les cristaux en bleu violet magnifique. *Brucine* : Précipité composé d'aiguilles souvent visibles à l'œil nu, mais ne se formant que très lentement (nous verrons plus tard quel est leur aspect au microscope). *Quinine*, *quinidine*, *cinchonine* et *émétine* : Les solutions ne se troublent que lentement et laissent déposer un précipité jaune amorphe. Les solutions neutres et plus concentrées précipitent immédiatement, et le précipité devient cristallin, du moins pour la quinine et la quinidine. *Caféine* : Pas de précipité. *Théobromine* (solutions acides) : Précipité amorphe qui ne se forme qu'au bout d'un certain temps. *Berberine* : Précipité jaune amorphe. *Atropine*, *aconitine*, *véatrine*, *morphine*, *narcotine*, *codéine*, *papavérine* et *thébaïne* : Le précipité ne se forme qu'à la longue et n'a pas une grande tendance à passer à l'état cristallin. *Narcéine* (solutions acides) : Le précipité se forme à la longue et se dépose en cristaux visibles à l'œil nu (les solutions neutres ne sont pas précipitées). *Nicotine*, *conicine*, *colchicine* et *delphine* : Se comportent comme l'atropine. *Solanine* : Pas de précipité. *Bébéerine* : Précipité immédiat de flocons qui restent amorphes.

13. *Acide picrique*. — J'ai étudié l'action des solutions concentrées de cet acide sur les solutions concentrées des alcaloïdes, de leurs sulfates et de leurs chlorures. Les précipités sont jaunes et acquièrent très vite l'aspect cristallin s'ils ne l'ont pas au moment même de leur formation. Les

précipités de brucine, d'atropine et de strychnine sont très caractéristiques ¹.

Les solutions au 1/500 se comportent de la manière suivante avec la solution concentrée de cet acide :

Ne sont *pas* précipitées : la *caféine*, la *théobromine*, l'*atropine* ², l'*aconitine*, la *morphine*, la *codéine*, la *conicine*, la *colchicine*, la *solanine*, la *digitaline*.

La *nicotine* ne se trouble que passagèrement ; les solutions parfaitement neutres donnent un précipité jaune cristallin (feutrage de longues aiguilles).

La *quinine*, l'*émétine*, la *vératrine*, la *narcotine*, la *thébaïne*, la *delphinine* et la *bébéérine* précipitent, mais le précipité reste amorphe. Les précipités suivants, au contraire, passent à l'état cristallin : *strychnine*, *brucine*, *quinidine*, *cinchonine*, *berbéérine* (orangé), *papavérine* et *narcéine*.

14. Le *tannin* ³ précipite très bien un grand nombre d'alcaloïdes ; les précipités sont incolores ou jaunes, mais ne sont guère caractéristiques, parce que ce réactif précipite un grand nombre d'autres substances qui ne sont nullement toxiques. On s'est servi quelquefois de cette substance pour précipiter les alcaloïdes mélangés avec d'autres corps. On emploie dans ce but avec avantage des solutions aqueuses neutres ou pas trop acides. Le précipité est filtré, mêlé encore humide à de l'oxyde de plomb et desséché ; l'alcool ou un autre dissolvant enlèvent l'alcaloïde. Le tannin se comporte de la manière suivante avec les alcaloïdes en solution au 3/1000.

Strychnine et *brucine* : Précipités blancs abondants, solubles dans l'acide chlorhydrique. *Curarine* : Précipité jaunâtre, soluble dans l'acide chlorhydrique. *Quinine*, *quinidine*, *cinchonine* : Précipités blancs jaunâtres solubles à chaud dans l'acide chlorhydrique ; la solution se trouble par le refroidissement. *Caféine* : Trouble se formant lentement et se com-

¹ Consultez pour leur aspect au microscope : Helwig, *Der Mikroskop in der Toxicologie*, Mayence, Zabern., 1865.

² Il est bien entendu que des solutions plus concentrées peuvent précipiter ; cela est le cas notamment pour l'atropine (après vingt-quatre heures) et l'aconitine. Voy. aussi *Arch. f. Pharm.*, t. XXIV, p. 204, et *Hager's Centralhalle*, 1869, p. 131.

³ Solution aqueuse de tannin fraîchement préparée, et non teinture de noix de galle.

portant comme les précipités précédents avec l'acide chlorhydrique. *Théobromine* : Léger trouble après vingt-quatre heures; l'acide éclaircit le liquide. *Berbérine* : Léger trouble, qui augmente par l'addition d'acide, disparaît à l'ébullition et reparaît par le refroidissement. *Atropine* : Précipité blanc abondant, soluble dans l'acide chlorhydrique. *Ésérine* (*physostigmine*) : Précipité rougeâtre, soluble dans l'acide chlorhydrique. *Aconitine* : Trouble passager, mais se produisant de nouveau; l'acide chlorhydrique à froid augmente le précipité; la chaleur le redissout et le liquide se trouble de nouveau par le refroidissement. *Vératrine* : Précipité floconneux après vingt-quatre heures, se dissolvant à chaud dans l'acide chlorhydrique et reparaissant à froid. *Morphine* : Trouble très faible à la longue, qui disparaît immédiatement dans l'acide chlorhydrique, même à froid. *Narcotine* : Comme l'aconitine. *Codéine* : Trouble blanc abondant, qui disparaît à froid dans l'acide chlorhydrique. *Papavérine* et *thébaïne* : Précipité jaune soluble dans l'acide chlorhydrique bouillant et se déposant par le refroidissement. *Narcéine* : Trouble blanchâtre. *Nicotine* et *conicine* : Comme la quinine. *Colchicine* : Trouble peu abondant, qui ne se forme que lentement et disparaît à froid par l'acide chlorhydrique. *Delphinine* : Trouble blanc abondant, soluble partiellement dans l'acide chlorhydrique chaud. *Solanine* : Précipité floconneux peu abondant après vingt-quatre heures; l'acide chlorhydrique augmente passagèrement le précipité, qui se redissout à chaud et reparaît par le refroidissement. *Bébéérine* : Comme la quinine.

15. L'*iodure de potassium ioduré* et la *teinture d'iode* (les solutions d'iode dans l'acide iodhydrique agissent encore mieux que ces derniers avec quelques alcaloïdes) donnent généralement des précipités bruns ¹. Les solutions aqueuses de la concentration indiquée se comportent de la manière suivante :

Précipités couleur kermès avec la *strychnine*, la *brucine*, la

¹ R. Wagner a proposé l'emploi de ces réactifs (Fresenius, *Zeitsch. f. anal. Ch.*, t. IV) pour isoler les alcaloïdes, mais je crains de recommander cette méthode, parce que l'iode mis en liberté par des réactions secondaires peut décomposer les alcaloïdes eux-mêmes.

quinidine, la *cinchonine* (voy. aussi § 185), la *berbérine*, l'*aconitine*, la *véatrine*, la *morphine*, la *narcotine*, la *codéine*, la *papavérine*, la *thébaïne*, la *conicine*, la *colchicine*, la *delphinine*, la *bébéérine*. Précipités rouge brun avec la *quinine*, l'*atropine* et la *nicotine*. (La nicotine parfaitement pure donne un précipité jaune, qui prend la couleur kermès quand on ajoute un excès du précipitant.) Précipité brun foncé sale avec la *caféine*. Précipité brun qui jaunit et devient cristallin avec la *narcéine*. Trouble très faible dans les solutions acides de *théobromine*, cristaux dans les solutions concentrées. Trouble passager avec la *digitaline*. Pas de précipité avec les solutions acides de *solanine* (voy. § 283).

Les précipités sont insolubles à froid dans l'acide chlorhydrique étendu, mais un certain nombre d'entre eux passent ensuite à l'état cristallin. *Hilger* s'est basé sur ce caractère pour reconnaître quelques alcaloïdes ¹.

Les solutions alcooliques des alcaloïdes ne sont d'ordinaire pas modifiées par la teinture alcoolique d'iode. La *berbérine* fait exception ; sa solution alcoolique abandonne *immédiatement un précipité cristallin jaune brunâtre* ; si l'on ajoute à cette solution alcoolique une solution aqueuse d'iodure iodé, on obtient un précipité cristallisé feutré, vert lorsqu'on a employé peu de réactif et jaune brunâtre quand on en a mis un excès ; il se forme suivant les cas un iodure ou un biiodure de berbérine. Ce précipité, examiné à la lumière polarisée, se comporte comme le précipité vert d'hydroquinone ². La *delphine* donne *immédiatement un précipité amorphe* ; la *brucine* et la *papavérine* ne sont précipitées que très lentement à l'état brun cristallisé.

Si l'on fait agir le réactif *très dilué* sur l'alcaloïde solide, il produit quelquefois des colorations caractéristiques (avec la *narcéine*, la coloration est bleue ; avec la *cocaïne*, la *chéliodone*, etc., elle est violette).

La potasse peut servir à retirer l'alcaloïde de quelques-uns de ces précipités ; pour d'autres, on aurait à redouter une décomposition profonde.

¹ *Ueb. d. Verh. der Jods mit d. Pflanzenalkaloïden*. Würzburg, Stuber, 1869, et Bauer, in *Arch. f. Pharm.*, 1874.

² Fresenius, *Zeitsch. f. anal. Chem.*, t. II, p. 79.

16. Le *bromure de potassium bromé*, préparé comme l'iodure de potassium iodé, est pour la plupart des alcaloïdes un réactif très sensible, qui donne dans les solutions très étendues des précipités jaunâtres généralement amorphes. Avec quelques alcaloïdes (berbérine), il produit, outre les précipités, des colorations caractéristiques.

17. Le *sulfo-antimoniate de sodium et d'antimoine*, qui donne avec un grand nombre d'alcaloïdes des précipités jaunes, a été recommandé par *Palm*, qui a aussi proposé le *chlorure de plomb* comme réactif des alcaloïdes ¹.

18. *Acide sulfurique concentré pur* ². Cet acide dissout un grand nombre d'alcaloïdes en les transformant en des liquides colorés; la présence d'une petite quantité d'acide azotique ou des acides molybdique, vanadique, sélénique ou iodique favorise souvent la coloration. L'acide sulfurique pur colore la *vératrine*, la *curarine*, la *pipérine*, la *sanguinarine*.

L'*acide azotique concentré* employé seul donne aussi des colorations avec un grand nombre d'alcaloïdes. Il colore la codéine, la narcotine, la papavérine, la brucine, la pipérine, la morphine, la porphyrine (rouge de sang foncé), la colchicine, la péréirine, l'aspidospermine, etc.

Je vais indiquer les réactions que j'ai obtenues avec un certain nombre d'alcaloïdes et laisser au lecteur le soin de les comparer avec les résultats obtenus par *Guy*, *Erdmann* et d'autres.

a. Acide sulfurique concentré. Les essais furent faits de la manière suivante : 2 milligrammes d'alcaloïde furent évaporés à siccité dans un verre de montre placé sous une cloche à l'abri de la poussière; le résidu fut traité par 0,25 c. c. d'acide sulfurique à la température ordinaire. On observa les phénomènes suivants :

Strychnine : ne se colore pas même après 24 heures. *Brucine* : coloration rose très faible ³. *Curarine* : couleur rouge

¹ *Zeitsch. f. anal. Chem.*, t. XXII, p. 224 (1883).

² Il est important de s'assurer que l'acide sulfurique ne renferme plus de traces de composés rutilants, car souvent les réactions qu'on a indiquées pour certains alcaloïdes ne réussissent pas avec l'acide complètement purifié.

³ Je pense que cette légère coloration était due à une trace d'acide

très belle, passant au rouge violet, puis pâlissant après 5 à 6 heures. *Quinine* : incolore, même après 24 heures. *Quinidine* : coloration légèrement jaunâtre. *Cinchonine, caféine, théobromine* : pas de coloration, même après 24 heures. *Pipérine* : couleur jaune clair, qui passe au brun foncé et devient vert brunâtre après 20 heures. *Berbérine* : solution d'un vert olive sale, qui s'éclaircit après 15 à 20 heures. *Oxyacanthine* : solution jaune, puis rouge vineux. *Hydrastine* : incolore. *Atropine* : solution incolore (une légère coloration rouge qui ne se produit qu'après 15 heures doit être attribuée à une impureté). *Aconitine* : couleur jaun brunâtre clair, passant d'abord au violet, puis à la couleur brune chevreuil après 24 heures. *Vératrine* : solution jaune qui, après 5 minutes, passe à l'orangé, puis au rouge sanguin, et au bout d'une 1/2 heure au rouge carmin le plus vif; la couleur persiste longtemps. *Morphine* : le liquide reste incolore, même après 15 à 20 heures. *Narcotine* : la solution n'est pas modifiée au premier moment; elle devient jaune clair après quelques instants; au bout de dix minutes, la teinte est rouge jaunâtre; après 15 heures, coloration framboisée très claire, dont l'intensité augmente pendant quelques jours. *Codéine* : solution incolore encore après 20 heures. *Papavérine* : se dissout sans coloration (voy. § 234). *Thébaïne* : couleur rouge sanguin, qui passe à l'orangé. *Narcéine* : coloration grise passant au rouge sanguin. *Nicotine, conicine* : les solutions ne se colorent pas. *Colchicine* : couleur jaune intense qui persiste longtemps. *Delphinine* : rouge; la couleur persiste pendant au moins 18 heures. *Solanine* : couleur rouge clair, passant au brun clair après 20 heures. *Bébéérine* : couleur vert olive sale, s'éclaircissant après 15 à 20 heures. *Chélidonine* : solution vert pâle, passant ensuite au brun rouge et au brun violet. *Sanguinarine* : solution violet bleu clair, puis verte. Je dois faire remarquer qu'il y a un grand nombre de corps, qui ne sont pas des alcaloïdes, mais des glucosides, qui sont également colorés par l'acide sulfurique. Ainsi, par exem-

azotique que je n'ai pas pu éliminer. Lorsque la solution de brucine était mise en contact avec cet acide sulfurique (méthode de Kersting pour la recherche de l'acide azotique), on n'apercevait pas la zone rouge entre les surfaces de contact des deux liquides.

ple, la *salicine*, la *colocynthine*, l'*élatérine*, la *convolvuline*, la *jalapine*, l'*amygdaline*, la *populine*, la *phloridzine* se colorent en rouge; la *sénéguine*, la *smilacine*, l'*hespérine*, la *limonine* se colorent en jaune rougeâtre; la *saponine*, la *syringine* et la *ligustrine* prennent une teinte violette. (L'acide chlorhydrique concentré dissout la syringine avec une couleur rouge carmin. La solution est décolorée par l'ébullition.) La *digitaline* se dissout avec une couleur brun verdâtre, la *digitaléine* avec une couleur rougeâtre, l'*elléboréine* est dissoute immédiatement avec une couleur rouge carmin magnifique, la *capsicine* et le *quassine* avec une couleur brune, la *caryophylline* avec une couleur jaune orangé, la *casçarilline* avec une couleur rouge brun, l'*absinthine* avec une couleur brune, passant peu à peu au violet, la *gratioline* prend une couleur orangée, puis brune et enfin rouge sur les bords; la *picrotoxine* se colore en jaune, la *convallarine* en jaune, en rouge brun, puis en violet, la *crocine* en bleu.

b. L'acide sulfurique concentré du commerce et rectifié, c'est-à-dire un acide renfermant toujours des composés nitreux en quantité plus ou moins notables, a donné, dans les mêmes conditions, des réactions identiques à celles obtenues avec l'acide pur. La *berbérine* donna à la longue une coloration plus intense. La *morphine* prit une teinte jaunâtre après 10 minutes, qui devint gris jaunâtre après 10 ou 15 heures. La *narcotine* se colora d'abord en jaune gomme-gutte, puis en rouge; après 15 heures, la teinte était violette. La *codéine* présenta au début la même réaction qu'avec l'acide sulfurique pur; après 15 heures, la solution devint gris bleuâtre, et bleu pur après quelques jours. La *thébaïne* prit immédiatement une couleur rouge oignon; après 14 heures, cette couleur vira au jaune gomme-gutte.

c. L'acide sulfurique concentré additionné d'un peu d'acide azotique a été employé comme réactif de coloration des alcaloïdes par *Erdmann*¹. On nomme *réactif d'Erdmann* de l'acide sulfurique concentré qui renferme par 20 grammes 10 gouttes d'une solution aqueuse contenant 6 gouttes par cent d'acide azotique de 1,25 de densité. Ce réactif donna avec presque tous les alcaloïdes les réactions de l'acide sul-

¹ *Annal. d. Chem. u. Pharm.*, t. CXX, p. 188.

furique pur. Les cristaux de *brucine* se colorèrent immédiatement en rouge et se transformèrent en un liquide d'un rouge très foncé. La teinte rouge de la *morphine* fut plus prononcée; elle devient plus tard vert jaunâtre. La *thébaïne* se colora en jaune rouge après 15 ou 18 heures. La *narcéine*, d'abord colorée en jaune intense, passa au brun, puis à l'orangé foncé après 15 à 18 heures. La *chélidonine* fut dissoute avec une couleur verte, la *colchicine* avec une couleur bleue.

d. L'acide sulfurique concentré et chaud donne des réactions caractéristiques avec un certain nombre d'alcaloïdes ¹. Les solutions de *morphine* chauffées à 150° deviennent d'un rouge clair, puis elles se colorent en violet et en vert sale lorsqu'on continue l'action de la chaleur. La solution de *narcotine* passe à l'orangé puis au rouge; il se forme ensuite des bandes violettes; lorsque l'acide commence à s'évaporer, le liquide a pris une teinte rouge grenat (*Husemann*). La solution de *codéine* devient vert brunâtre foncé à 160°, rouge par le refroidissement et d'un bleu très franc quand on s'est servi du réactif d'*Erdmann* (voy. plus loin). La solution de *papavérine* devient bleu foncé. Celle de *thébaïne*, chauffée à 150°, se fonce et passe au vert olive; celle de *papavérine* devient bleu foncé. La *digitaline*, chauffée avec de l'acide sulfurique étendu ou de l'acide chlorhydrique, répand l'odeur caractéristique des infusions d'herbe de digitale. Pour l'aconitine, voyez § 217.

L'*atropine* passe au brun; si l'on interrompt l'action de la chaleur et que l'on ajoute un peu d'eau, on perçoit une forte odeur de *Prunus padus* (voy. § 208). J'indiquerai la réaction que présente la *solanine* au § 283. Il vaut mieux, quand on fait ces essais, dissoudre l'alcaloïde dans de l'acide sulfurique étendu, et évaporer le mélange pour concentrer l'acide (cette modification est surtout très utile pour la *narcotine*, la *codéine*, la *papavérine*, la *narcéine* et la *curarine*).

e. Réactif de Fröhde ². On obtient ce réactif en dissol-

¹ Voy. *Husemann, Annal. de Ch. u. Ph.*, t. CXXVII, p. 305, et *Dra-gendorff, Pharm. Zeits. f. Russl.*, 2^e année, p. 459.

² *Arch. f. Pharm.*, t. CLXXVI. — Buckingham recommande d'employer au lieu du sel de soude le sel ammoniacal.

vant par c. c. d'acide sulfurique concentré un milligramme de molybdate de sodium. *Fröhde* a proposé ce réactif spécialement pour la recherche de la *morphine*; j'en ai étendu l'emploi à quelques autres alcaloïdes et j'ai obtenu les résultats suivants : La *strychnine* reste incolore, la *brucine* devient rouge, puis passe rapidement au jaune et se décolore après vingt-quatre heures. L'*aspidospermine* ne se colore pas. La *quebrachine* et la *géissospermine* prennent une belle couleur bleue. La *péreurine* reste presque incolore, ainsi que la *gelsémine*. Les cristaux de *quinine* deviennent très rapidement verts, puis se décolorent; la solution verdit après une heure et ne se modifie plus dans les vingt-quatre heures suivantes. Il en est de même de la *quinidine*. La *cinchonine*, la *caféine*, la *théobromine* se comportent comme la *strychnine*. La *pipérine* devient rouge de sang, puis brune, puis presque noire; après vingt-quatre heures, il s'est produit une solution brune qui renferme des flocons noirs. L'*émétine* donne une solution brune, qui devient bleue lorsqu'on y ajoute de l'acide chlorhydrique concentré (*Podwyssozki*). La *berbérine* donne une solution vert brunâtre, qui passe ensuite au violet et au brun. L'*hydrastine* devient verte; l'*oxyacanthine* violet foncé, puis rapidement vert brun et brune. La *sanguinarine* se colore en violet rougeâtre; la *chélidonine* en vert, vert bleu, puis en bleu et enfin en vert noirâtre. L'*atropine* se comporte comme la *strychnine*. L'*aconitine* donne une solution jaune brunâtre qui se décolore. *Vératrine* : solution jaune gutte, passant au rouge cerise et persistant pendant vingt-quatre heures. *Morphine* : couleur rouge violet magnifique; le liquide devient vert, puis vert brunâtre, puis jaune. *Narcotine* : solution verte passant rapidement au vert brunâtre, puis au jaune et enfin au rouge. *Codéine* : solution d'un vert sale, puis d'une teinte bleu royal; après vingt-quatre heures, la teinte devient jaune pâle. *Papavérine* : solution verte, passant au bleu, puis au violet et au rouge cerise. *Thébaïne* : solution orangée qui se décolore après vingt-quatre heures. *Narcéine* : couleur brune, qui passe successivement au vert, au rouge, puis au bleu. *Nicotine* : couleur jaune virant à la longue au rouge. *Conicine* : couleur jaune clair. *Colchicine* : couleur jaune passant au vert jaunâtre, puis redevenant jaune après vingt-quatre heures. *Solanine* : couleur rouge cerise, passant

au brun rougeâtre, puis au jaune vert et laissant déposer après vingt-quatre heures des flocons noirs. *Digitaline* : couleur orangée foncée, passant rapidement au rouge cerise, puis au brun foncé après une demi-heure ; après vingt-quatre heures, la solution, devenue vert jaunâtre, renferme des flocons noirs. *Delphinoïdine* : couleur brun rouge, puis brun sale. *Bébéérine* : couleur vert brunâtre s'éclaircissant après une demi-heure et devenant jaune après vingt-quatre heures. Quelques *glucosides* sont également colorés d'une manière très caractéristique par le réactif de *Fröhde* ; je citerai : La *salicine*, qui se colore en violet magnifique ; cette couleur passe au rouge cerise et persiste très longtemps ; ce dernier caractère distingue ce corps de la morphine. La *colocynthine* se colore en rouge cerise très vif au bout d'une demi-heure et prend plus tard une couleur de noix. La *phloridzine* se colore immédiatement en bleu royal ; cette couleur est très fugace. L'*ononine* acquiert une teinte rouge très nette, qui persiste quelque temps. L'*élatérine* se colore en jaune ou en verdâtre, la *populine* en violet et la *syringine* en rouge sanguin, qui vire au violet ¹.

f. Solution de vanadate d'ammonium dans l'acide sulfurique mono ou bihydraté (1 : 200). Ce réactif a été indiqué par *Mandelin*. La solution dans l'acide monohydraté donne les réactions suivantes : *Strychnine* : coloration bleu violet, violet bleu, violette, puis cinabre ; le mélange devient rose lorsqu'on y ajoute de l'eau et conserve cette coloration pendant longtemps. La *brucine* se colore passagèrement en rouge jaune et rouge orangé ; la *quinine*, la *quinidine*, la *cinchonine*, la *cinchonidine*, la *caféine*, la *théobromine* ne subissent aucune altération caractéristique ; l'*émétine* devient brune ; la *pipérine*, rouge de sang, puis presque noire ; la *berbérine*, violet bleu, puis violet rouge et brun rouge (elle devient plus claire avec la solution dans l'acide sulfurique bihydraté) ; l'*hydrastine*, rouge carmin, mais la couleur n'est que passagère. L'*atropine* et l'*hyoscyamine*, la *jaborine* et la *pilocarpine* ne donnent pas de colorations caractéristiques. La *vératrine* donne à peu près la même réaction qu'avec l'acide sulfu-

¹ Buckingham a fait quelques communications sur le même objet (*Amerik. Journ. of Pharm.*, 1873, p. 149).

rique pur; la *morphine* devient rougeâtre, puis bleu violet; la *narcotine*, rouge cinabre, puis rouge carmin; la *codéine* vert bleu ou bleue; la *papavérine*, vert bleu, puis bleue; la *thébaïne*, rouge orangé; la *narcéine*, violette, puis rouge orangé; la *colchicine* et la *colchicéine* vert bleu, puis brunes. La *coni-cine*, la *nicotine* et la *spartéine* ne donnent pas de colorations caractéristiques. La *delphinoidine* est colorée en brun rouge ou brun; la *solanine* et la *solanidine* en jaune orangé, puis en rouge cerise et en violet (la *solanidine* devient ensuite brun verdâtre, tandis que la coloration violette avec la solution dans l'acide bihydraté est plus durable). Nous montrerons plus loin que quelques glucosides, etc., peuvent aussi être reconnus avec ce réactif.

En employant simultanément l'*acide sulfurique concentré* et le sucre, on obtient également avec plusieurs alcaloïdes des réactions colorées caractéristiques. Mais comme pour produire cette réaction on ne doit pas procéder de la même manière avec les différents poisons, nous en parlerons à propos de chacun d'eux.

g. Acide azotique à 1,4 de densité ¹. J'ai traité comme je l'ai indiqué en parlant de l'acide sulfurique les mêmes quantités d'alcaloïdes par 8 ou 10 gouttes d'acide azotique et j'ai observé les réactions suivantes : *Strychnine* : solution jaune clair se fonçant peu à peu. *Brucine* : se colore en rouge, se dissout et prend une teinte orangée au bout de quelques instants. *Curarine* : couleur pourpre. *Quinine*, *quinidine*, *cinchonine*, *caféine* et *théobromine* : solutions incolores. *Émétine* : solution orangée qui s'éclaircit. *Pipérine* : couleur orangée; l'alcaloïde se dissout lentement en un liquide jaune verdâtre. *Berberine* : solution brune très foncée. *Atropine* : les cristaux se colorent en brun; la solution est incolore. *Aconitine* et *vératrine* : solution d'un jaune très faible qui ne se modifie plus. *Morphine* : solution orangée qui s'éclaircit et passe au jaune clair. *Narcotine* : solution jaune qui se décolore. *Codéine* : solution jaune. *Papavérine* : solution jaune qui passe à l'orangé foncé. *Thébaïne* et *narcéine* : solution jaune comme la codéine. *Nicotine* : solution faiblement

¹ La concentration de l'acide doit être observée exactement, parce que les acides de densités différentes donnent des résultats un peu différents.

jaunâtre; une proportion d'alcaloïde plus forte (1/2 goutte) donne à la solution une teinte violette, qui passe au rouge sanguin et se décolore finalement. *Conicine* : solution incolore ou jaune quand il y a beaucoup d'alcaloïde; la solution se décolore toujours; l'acide azotique fumant produit une teinte bleuâtre qui passe à l'orangé. *Colchicine* : belle couleur violette qui passe au brun, puis au jaune. L'acide fumant donne une couleur dont la teinte varie du violet à l'indigo. La solution brune devient jaune quand on l'étend d'eau et rouge lorsqu'on la neutralise par la potasse. *Solanine* : solution incolore qui se colore finalement en bleu magnifique. *Digitaline* : solution faiblement brune. *Delphinoidine* : solution légèrement jaunâtre. *Bébérine* : solution brune. *Cascarilline* et *caryophylline* : solution violet rouge.

Toutes ces réactions n'ont que peu d'importance; on remarque que les phénomènes de coloration de la brucine et de la colchicine sont plus nettes lorsqu'on ajoute une petite quantité d'acide azotique ou de salpêtre à la solution sulfurique.

h. Une quantité d'alcaloïde égale à celle employée dans les expériences précédentes et dissoute dans l'acide sulfurique concentré, puis traitée après quinze ou dix-huit heures¹ par un peu d'acide azotique concentré ou mieux un peu de salpêtre pulvérisé, donne les réactions suivantes : *Strychnine* : ne se modifie pas. *Brucine* : couleur rose, orangée, puis jaune; les vapeurs seules de l'acide suffisent pour produire le phénomène; en approchant de la surface du liquide une baguette imprégnée d'acide fumant et soufflant la vapeur sur la capsule, on peut reproduire à diverses reprises la couleur rouge. *Quinine*, *quinidine*, *cinchonine*, *caféine* et *théobromine* : ne sont pas colorées. *Cubébine* : couleur violette qui passe au brun. *Berbérine* : la solution vert olive présente des stries violettes et devient orangé. *Atropine* : pas de modification. *Aconitine* : la solution rouge brun passe au jaune clair. *Vératrine* : couleur rouge cerise foncé qui s'éclaircit. *Morphine* : la solution rougeâtre passe au bleu violet, puis au rouge foncé et enfin à l'orangé; une solution

¹ Les solutions fraîchement préparées donnent quelquefois d'autres réactions. Pour la morphine et la narcotine, les réactions se produisent aussi lorsqu'on a chauffé avec l'acide sulfurique.

chauffée à 150° ou pendant une 1/2 heure à 100° se colore encore en rouge quand on l'a laissée refroidir et qu'on y ajoute des quantités très faibles d'acide azotique. Il vaut mieux employer, pour produire la réaction de la morphine, de l'acide azotique étendu ou quelques grains d'azotate de potasse ; les hypochlorites, les chlorates et le chlore peuvent être substitués à l'acide azotique. Le perchlorure de fer colore la solution chauffée à 150° en rouge foncé, puis en violet et enfin en vert sale. *Narcotine* : on doit examiner de préférence la solution que l'on a obtenue en chauffant pendant quelque temps à 150°. La couleur rouge passe rapidement au brun, puis au jaune clair et enfin au jaune rougeâtre. L'hypochlorite de soude la colore en cramoisi ; le perchlorure de fer en violet, qui passe au rouge cerise. *Codéine* : la solution bleuâtre devient rouge cerise, puis rouge sanguin et enfin orangée ; chauffée à 150° et traitée par de l'acide azotique, elle prend par le refroidissement une couleur rouge de sang. *Papavérine* : la solution ne reste violette que pendant un temps très court ; elle passe à l'orangé, puis au jaune sale. *Thébaïne* : la solution jaune devient orangée, puis jaune clair ; le chlorure ferrique ne la modifie pas. *Narcéine* : la solution jaune devient passagèrement violette, elle passe ensuite au rose et se décolore rapidement. La *chélidonine* devient verte, puis bleue. *Nicotine*, *conicine* : ne sont pas modifiées. *Colchicine* : solution jaune qui passe au violet, puis au bleu et enfin à la couleur de noix. *Solanine*, *digitaline* : solutions d'un jaune faible. *Delphinoïdine* : la couleur s'éclaircit un peu. *Bébéérine* : n'est pas modifiée. Le réactif colore également quelques *glucosides* non azotés ; ainsi *Kromayer* a obtenu une coloration bleue avec la *syringine* et la *ligustrine*.

i. Lorsqu'on expose sous une cloche la solution sulfurique de la *digitaline* à l'action des *vapeurs de brome*, elle prend une belle couleur violette caractéristique. Cette réaction donne les résultats suivants avec les autres alcaloïdes : *Strychnine* et *brucine* : coloration brune au bord, devenant brun jaunâtre après vingt-quatre heures. *Quinine* et *cinchonine* : coloration jaunâtre sur les bords. *Caféine* : les bords se colorent en orangé. *Théobromine* : n'est pas modifiée. *Berbérine*, *atropine* : colorations jaunes sur les bords. *Aconitine* : coloration

tion rouge brunâtre tardant à se produire et devenant brune après vingt-quatre heures. *Vératrine* : coloration rouge cerise ou violette, se conservant pendant vingt-quatre heures. *Morphine* : se décolore bientôt. *Narcotine* : coloration brune passant lentement au rouge cerise. *Codéine* : solution incolore devenant bleue après vingt-quatre heures. *Papavérine* : la solution décolorée devient brune sur les bords. *Thébaïne* : couleur rouge de sang passant à l'orangé. *Narcéine*, *nicotine*, *conicine* : pas de coloration. *Colchicine* : solution brune, orangée sur les bords. *Solanine* : couleur brune. *Digitaline* : couleur violette. *Delphinoidine* : couleur rouge de sang clair, puis brune. *Bébéérine* : couleur rouge sale, persistant pendant vingt-quatre heures.

j. *Otto* a fait remarquer que la réaction est beaucoup plus belle lorsqu'on traite la solution sulfurique directement par une solution d'eau bromée. Je préfère verser dans la solution sulfurique quelques gouttes du mélange de bromure et de bromate que l'on obtient en dissolvant du brome dans de la potasse. Les solutions de la *digitaline* et de la *digitaléine* deviennent ainsi d'un pourpre très clair et ne se décolorent qu'après quelques jours. La *vératrine* (solution récemment préparée), additionnée goutte à goutte de son volume d'eau bromée, se colore immédiatement en pourpre. La *solanine* et la *codéine* donnent dans les mêmes conditions d'abord des stries rouges, puis une coloration uniforme qui persiste assez longtemps; la solution de *solanine* finit par se troubler et abandonner des flocons bruns; la *delphinoidine* se colore en rouge très fugace; la *brucine* se comporte comme avec l'acide azotique. *L'aconitine*, la *colchicine*, la *narcotine*, la *morphine* et la *thébaïne* ne présentent pas de réactions caractéristiques; la solution sulfurique de *narcéine*, qui est colorée, se décolore par l'addition d'eau bromée; la solution sulfurique de *physostigmine* prend avec l'eau bromée une coloration rouge brun très persistante; il se produit, au contraire, un précipité d'un beau jaune quand on verse la solution sulfurique dans de l'eau bromée.

k. Les solutions sulfuriques des alcaloïdes, abandonnées à elles-mêmes pendant quinze à dix-huit heures (voy. *a*), manifestent souvent des réactions très intéressantes, lorsqu'on les étend avec de l'eau distillée (4 volumes).

La *cubébine*, l'*aconitine*, la *codéine*, la *papavérine* et la *thébaïne* sont incolores; la *pipérine* donne une solution brune et la *berbérine* laisse déposer des flocons jaunes. La solution de *morphine* devient brun clair; celle de *narcotine* d'un brun clair un peu rouge; celle de la *narcéine* rouge cerise sale; la *delphinoidine* prend une teinte d'un rouge clair sale.

La couleur des solutions de *brucine* et de *colchicine* n'est pas modifiée. En neutralisant les liquides acidulés dilués par de l'ammoniaque, on a constaté que la couleur de la solution neutralisée n'était pas toujours la même que celle de la solution traitée par un excès d'ammoniaque. La *brucine* se colore en rouge, en rouge jaunâtre dans un excès; la *pipérine* et la *berbérine* laissent déposer des flocons bruns, les précipités se redissolvent dans un excès d'ammoniaque; la *vératrine* précipite des flocons bruns qui se dissolvent avec une teinte jaune dans un excès de réactif; la *morphine* se colore en brun et un excès d'ammoniaque fait passer la couleur au jaune; la *narcotine* se comporte comme la *berbérine*; la solution de *thébaïne* se trouble et devient jaune par un excès; la *narcéine* laisse déposer des flocons jaune brunâtre; un excès de réactif les redissout et produit un liquide jaune; la *colchicine* donne un liquide brun (rouge brunâtre avec un excès); la *solanine* et la *delphinoidine* restent incolores. Je reviendrai en détail sur quelques-unes de ces réactions en faisant l'histoire de chaque alcaloïde.

1. On a aussi obtenu des réactions caractéristiques en faisant agir sur les différents alcaloïdes le *chlorure de zinc*, le *trichlorure d'antimoine* et quelques autres combinaisons. *Ezumpelitz*¹ verse sur l'alcaloïde une solution de chlorure de zinc, puis il évapore l'eau au bain-marie et il obtient les colorations suivantes : *Strychnine*, rouge rose; *thébaïne*, *berbérine* et *quinine*, jaune; *narcéine*, vert olive; *vératrine*, rouge, tandis que les substances non alcaloïdiques sont colorées : la *digitaline* en brun châtaigne, la *salicine* en violet rouge, la *santonine* en violet bleu, la *cubébine* en rouge carmin².

Dans ces dernières années, on a fréquemment essayé de

¹ *Ch. Centrbl.*, 1881, p. 710.

² *Voy. Kock, Arch. f. Pharm.*, t. XIX (1881), p. 258; *Meyer, ibid.*, t. XIII (1878), p. 413.

rendre encore plus nettes les réactions colorées en se servant du *spectroscope* et surtout du *microspectroscope*. Ce procédé de diagnose mérite certainement d'être recommandé; on pourrait, outre l'expérience avec l'alcaloïde séparé lors de la recherche chimico-légale, faire un essai de contrôle pour l'alcaloïde pur. Seulement il ne faut pas oublier que fréquemment, dans ces expériences, les alcaloïdes, etc., ne sont pas séparés dans un état de pureté complète et que les impuretés peuvent à l'occasion modifier les réactions.

Nous avons déjà vu dans les paragraphes précédents que les alcaloïdes libres présentaient des différences très notables à l'égard des divers dissolvants; l'expert devra connaître ces particularités qui lui permettront souvent de séparer quelques-uns de ces corps, soit immédiatement, soit lorsqu'ils ont déjà subi une première précipitation. En voici quelques exemples : L'alcool amylique enlève, je suppose, à une solution qui n'a pas été traitée par la benzine, à la fois de la strychnine et de la morphine; rien n'empêchera de séparer ces deux alcaloïdes par une solution bouillante de benzine qui ne dissout que la strychnine. L'alcool absolu pourra servir à séparer la brucine de la strychnine; l'éther absolu enlèvera à la cinchonine toute la quinine; l'eau chaude, d'après *Kubly*, dissout la narcéine et laisse la morphine. Un mélange plus complexe, tel que le suivant : narcotine, codéine, papavérine et thébaine, peut être séparé par l'action unique des dissolvants; l'alcool amylique froid enlève la codéine; l'eau acidulée faiblement par de l'acide acétique (10 c. c. cubes ne doivent renfermer que 15 à 20 gouttes d'acide acétique) dissout la papavérine et la thébaine et laisse la narcotine inattaquée.

L'expert doit également se familiariser avec les réactions que présentent les sels des alcaloïdes quand on les traite par des bases minérales employées en excès. Un certain nombre d'alcaloïdes insolubles ou peu solubles sont précipités de leurs solutions salines par des bases plus fortes, mais se redissolvent dans un excès; c'est ainsi que se comporte la morphine avec la potasse, la soude et l'ammoniaque; cette dernière solution perd son ammoniaque par l'évaporation et laisse déposer l'alcaloïde à l'état cristallin. La narcotine est au contraire précipitée complètement par la potasse. Les car-

bonates acides alcalins peuvent également précipiter de leurs solutions un certain nombre d'alcaloïdes; la narcotine, par exemple, est précipitée et la strychnine ne l'est pas; il se forme sans doute dans ce dernier cas un bicarbonate d'alcaloïde soluble; les solutions dans le bicarbonate se décomposent lentement quand on les chauffe, et nous verrons que *Janssen* a mis à profit cette propriété pour rechercher la strychnine (voy. § 167).

Fresenius a imaginé une méthode de séparation des alcaloïdes (et de la salicine), basée sur les particularités que ces corps présentent dans leurs précipitations. Elle se trouve exposée en détail dans son *Traité d'analyse qualitative*; elle ne me paraît guère plus utile que celle de *Kletzinsky*¹, avec laquelle elle présente beaucoup d'analogies, et je crois pouvoir me permettre de les passer toutes deux sous silence.

On a à diverses reprises cherché à mettre à profit pour la recherche des alcaloïdes leurs propriétés physiques. C'est *Bouchardat*² qui a proposé le premier l'emploi de la *lumière polarisée*; *Buignet* a repris plus tard l'étude de la même question³. La toxicologie, malheureusement, ne peut tirer aucun parti de ces travaux, car elle ne dispose souvent que de quantités insignifiantes de manière toxique. L'examen des précipités alcaloïdiques au microscope polarisant, proposé par *Helwig* et par moi, fournirait peut-être des résultats plus pratiques.

La *fluorescence* n'appartient qu'aux solutions de quelques alcaloïdes; elle permet de distinguer, par exemple, la quinine et la quinidine de la cinchonine. La chlorogénine de *Hesse* possède ce caractère au suprême degré.

Helwig et d'autres ont constaté qu'un certain nombre d'alcaloïdes pouvaient être *sublimés*; ils ont étudié la forme et reproduit l'aspect microscopique de ces divers sublimés. Ces expériences sont encore bien incomplètes; mais elles ouvrent une voie nouvelle qui peut conduire à de très bons résultats.

Helwig a réussi à sublimer la *vératrine*, la *solanine*, la *mor-*

¹ *Mitheil. v. d. Gebs. der rein u. ang. Chemie*, 1865. Voy. aussi *Brunner*, *Arch. f. Pharm.*, t. II (2^e série), p. 348 (1873).

² *Ann. de phys. et de chim.*, 3^e série, t. IX, p. 213.

³ *Journ. de pharm. et de chimie*, t. XX, p. 252.

phine, la *strychnine*, la *brucine*, l'*atropine* et l'*aconitine*. Les sublimés sont cristallins pour les deux premières, granuleux pour la *morphine*, la *strychnine* et la *brucine* et sous forme de gouttelettes pour les trois dernières. Les sublimés de *morphine*, *strychnine* et *brucine* cristallisent quand on les touche avec une baguette imprégnée d'eau; l'ammoniaque agit de la même manière sur ceux de *morphine* et de *strychnine*. Les acides minéraux étendus (azotique, sulfurique et chlorhydrique) transforment les sublimés en sels cristallins, immédiatement pour la *morphine* et la *strychnine*, après quelque temps pour la *brucine*, l'*atropine*, l'*aconitine* et la *solanine*. La solution étendue d'acide chromique agit de la même manière sur la *strychnine* et la *brucine* (j'ai constaté le même fait pour la *narcéine*). La sublimation de la *caféine*, de la *théobromine*, de la *cinchonine*, etc., était connue longtemps avant les travaux de *Helwig*¹.

La *forme cristalline* et la facilité avec laquelle se produit la cristallisation sont des caractères que l'on ne doit pas négliger. Les dissolvants ou les impuretés les modifient bien quelquefois, mais la connaissance exacte de ces faits facilitera souvent nos recherches. Le travail de *Helwig* nous donne de précieux renseignements à cet égard².

§ 160. **Réactions des glucosides.** — Il semble convenable d'indiquer aussi pour les *glucosides*, dont un assez grand nombre sont mentionnés dans ce chapitre, quelques réactions caractéristiques permettant de les reconnaître.

¹ Les travaux suivants sont surtout importants : *Guy, Pharmac. Journ. a. Trans.*, t. VIII, p. 718 ; t. IX, p. 10, 58, 106, 195 et 370. *Waddington, ib.*, t. IX, p. 260 et 409. *Stoddart, ib.*, p. 173. *Brady, ib.*, p. 534. *Ellwood, ib.*, t. X, p. 152. *Sedgwich, Brit. Rev.*, t. LXXXI, p. 262. — J'avais une parfaite connaissance de ces travaux; on n'a, pour s'en assurer, qu'à consulter ma première édition, aussi ne puis-je comprendre le reproche de les oublier que *Kühler* m'a adressé publiquement. Relativement à la température de sublimation de quelques-uns des poisons de ce groupe, voy. *Armstrong, Pharm. Jour. and Trans.*, t. VIII, n° 407, p. 860.

² *Hünefeldt*, 1823; *Anderson*, 1848; *Taylor et Guy*; *Briand et Chaudé, Médecine légale*, Paris, 1858, ont appelé l'attention du toxicologiste sur ces faits bien avant *Helwig*. Nous devons en outre à *Erhard* un travail très complet avec de nombreuses figures; voy. *N. Jahrb. f. Pharm.*, t. XXV, p. 129, 192 et 283, XXVI, p. 9 et 129.

Nous ferons d'abord remarquer que ces corps ont la propriété de se dédoubler, sous l'influence de ferments, de bases ou d'acides, et de telle sorte que du *sucre soit un des produits du dédoublement*. Dans la majorité des cas, ce dédoublement a lieu facilement, si seulement on les chauffe pendant un certain temps à 100° avec de l'acide sulfurique très étendu (4 à 8 p. 100). Pour quelques-uns, il faut employer un acide plus concentré ou un acide en solution alcoolique; pour un petit nombre, des solutions alcalines sont nécessaires.

Comme les glucosides en se dédoublant donnent tous du sucre, ils peuvent remplacer ce dernier dans certaines réactions, par exemple dans celle de *Pettenkofer* pour la recherche des acides biliaires. On pourra donc pour un grand nombre de glucosides (mais pas pour tous) mettre à profit la coloration rouge avec l'acide sulfurique et la combinaison de la soude avec les acides biliaires. Cette coloration, qui ne se produit pas avec l'acide sulfurique seul, a été recommandée par *H. Brunner* pour la digitaline, mais elle a lieu aussi avec l'amygdaline, la salicine, la phloricine, la quercitrine, l'esculine, la glycyrrhizine, mais non avec la picrotoxine, la colchicine, l'atropine, la delphinine, l'aconitine. Du reste, la plupart des glucosides dont nous nous occupons sont cristallins. Relativement à leur solubilité, nous ne pouvons donner que peu d'indications générales, à moins que nous ne disions que la plupart sont difficilement solubles dans l'éther.

§ 161. **Procédé général d'extraction des alcaloïdes.** — Occupons-nous maintenant de la question que nous avons déjà commencé à traiter dans le § 158, et essayons, en nous basant sur les données précédentes, d'instituer un procédé général pour reconnaître les poisons qui peuvent être isolés par agitation avec des dissolvants. Il est bien entendu que ce procédé ne peut être suivi que dans les cas où tout renseignement sur la nature du toxique qu'il s'agit de rechercher fait défaut. Nous indiquerons ultérieurement des méthodes spécialement destinées à la séparation d'un seul ou de plusieurs alcaloïdes, etc.

I. Les matières suspectes, divisées au besoin, sont soumises, comme nous l'avons déjà indiqué, à la digestion avec de l'eau étendue d'acide sulfurique à la température de 40 à 50° au plus; on exprime, on filtre et on renouvelle l'extrac-

tion à deux ou trois reprises différentes, puis on réunit les extraits. Si l'on a à utiliser le résidu de l'essai par distillation, il suffit, après l'avoir pressé et filtré, de le laver plusieurs fois avec de l'eau. Ce traitement avec l'acide de la concentration que nous indiquons ne peut avoir d'influence fâcheuse que sur la solanine, la colchicine, la thébaine et quelques glucosides; la digestion ne doit être faite dans ces derniers cas qu'à la température ordinaire ou avec de l'acide acétique. Cependant, je me suis assuré que la plupart des alcaloïdes, ainsi que la colchicine, la digitaline, etc., ne subissent aucune altération lorsqu'on les chauffe à 100°, si l'on n'a pas ajouté un très grand excès d'acide sulfurique ¹.

La berbérine, la jervine, etc., sont un peu plus solubles dans l'eau pure que dans l'eau acidulée, mais cette circonstance ne présente aucun inconvénient, puisque les quantités de liquide que l'on emploie seront toujours assez fortes pour les dissoudre. On aurait plutôt à craindre que la pipérine, qui est moins soluble dans les liquides acides, restât en partie dans le résidu, où l'on aurait à la rechercher ².

¹ Il est évident que cette dernière condition doit être observée dans toutes les recherches relatives aux alcaloïdes. Mais j'ai pensé qu'il pouvait y avoir parmi les lecteurs de ce livre des personnes n'ayant pas sur ce point toute l'expérience nécessaire. Un toxicologiste italien a avancé, il y a quelques années, que l'acide sulfurique employé dans ma méthode était assez concentré pour qu'il puisse se former aux dépens de la substance soumise à l'essai, si même elle ne renferme pas d'alcaloïdes, des corps alcaloïdiques, mais rien n'indique que je sois tombé dans une pareille erreur.

² J'avais autrefois recommandé pour l'analyse du sang de dessécher d'abord ce dernier, de le pulvériser, et ensuite d'épuiser la poudre avec de l'eau aiguisée d'acide sulfurique. Mais comme la filtration dans le traitement du sang, ainsi que des nerfs et du cerveau, présente souvent des difficultés, je conseille maintenant d'acidifier d'abord nettement le sang avec quelques gouttes d'acide sulfurique étendu, puis, au bout de trois ou quatre heures, d'ajouter 4 à 5 volumes d'alcool, d'agiter fortement avec ce dernier, de laisser macérer pendant douze à vingt-quatre heures et de filtrer. Le liquide filtré est traité comme il est dit plus loin.

On réduit en une bouillie homogène par trituration dans un mortier le cerveau, les nerfs, le foie, ainsi que les matières fécales, puis on traite, comme pour le sang, avec de l'acide sulfurique étendu et 4 à 5 volumes d'alcool. Ce qu'il y a ici de plus important, c'est d'arriver

II. On évapore les extraits jusqu'à consistance légèrement sirupeuse ¹, on mélange le résidu avec 3 ou 4 fois son volume d'alcool; on laisse macérer pendant vingt-quatre heures à 30° environ, et, après refroidissement complet, on filtre pour séparer les matières non dissoutes. On lave le résidu sur le filtre avec de l'alcool à 70°.

III. Du liquide filtré on sépare l'alcool par distillation, on verse le résidu aqueux dans un flacon suffisamment grand, on refroidit, on étend avec de l'eau, si c'est nécessaire, et l'on filtre. Comme le liquide est acide, on le traite à la température ordinaire en l'agitant fréquemment avec de l'éther de pétrole récemment rectifié. (Cette opération peut être faite dans une burette avec robinet de verre.) Lorsque les deux liquides se sont séparés, on décante l'éther de pétrole. Ce dernier contient certaines impuretés (matières colorantes, etc.), qu'il est avantageux d'éliminer par cette voie. Il peut, en outre, avoir absorbé des huiles essentielles, de l'acide picrique, de l'acide carbolique, etc., non enlevés par la distillation, ainsi que de la *pipérine*. On recommence le traitement par l'éther de pétrole tant que celui-ci dissout encore quelque chose et on évapore les extraits sur plusieurs verres de montre.

à disséminer aussi complètement que possible dans l'alcool les matières soumises à l'essai. Le sang lui-même ne donne un résultat certain que lorsqu'il a formé avec l'alcool un coagulum finement granuleux, duquel ce liquide peut être facilement séparé par filtration.

¹ Lorsqu'on a à rechercher des alcaloïdes facilement décomposables, comme la solanine, la thébaïne, la morphine, etc., il peut être plus convenable de ne pas évaporer l'extrait aqueux acide (dans tous les cas on emploie alors une plus grande quantité d'alcool) et de traiter ce dernier immédiatement avec 4 à 5 volumes d'alcool, pour procéder ensuite d'après III. Souvent il est préférable d'analyser comme le sang, le foie, etc., le contenu épais de l'estomac et de l'intestin, c'est-à-dire de ne pas préparer d'extrait aqueux. Pour l'urine, je conseille de supprimer toute évaporation, tout traitement par l'alcool, et de procéder directement à l'agitation, d'abord avec le liquide rendu nettement acide avec de l'acide sulfurique étendu, puis sursaturé par l'ammoniaque.

Résidu provenant de l'agitation de la solution acide avec l'éther de pétrole :

1. Il est *cristallisé*.

a. Jaune et difficilement volatil.

α. Les cristaux se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré ; la solution, d'abord brun rouge clair, devient plus tard brune, puis brun verdâtre. — *Pipérine* (§ 495).

β. La solution sulfurique reste jaune ; le mélange de potasse et de cyanure de potassium donne à chaud une coloration rouge de sang. — *Acide picrique*¹ (§ 596).

b. Il est incolore et difficilement volatil.

α. Le perchlorure de fer le colore en bleu. — *Acide salicylique* (§ 608).

β. Le perchlorure de fer donne un précipité couleur isabelle. — *Acide benzoïque* (§ 608).

c. Il est incolore, facilement volatil et très odorant. — *Camphre* et corps analogues (§ 48).

2. Il est *amorphe*.

a. Il est *solide*.

α. L'acide sulfurique concentré le colore en violet, cette couleur vire au vert bleuâtre. — *Principes de la racine d'ellébore* (§ 277, note).

β. L'acide sulfurique le colore en jaune ; la couleur passe au brun chevreuil après avoir passé par le rouge violet. — *Principes de l'aconit et produit de décomposition de l'aconitine commerciale* (§ 216).

b. Il est mou, a une saveur brûlante et est rubéfiant. — *Capsicine* (§ 326).

3. Il est *liquide*.

a. Fortement odorant. — *Huiles essentielles, acide phénique, etc.* (§ 46 et § 62).

b. Fortement vésicant. — *Cardol* (§ 324).

¹ Le jaune d'aniline et l'acide styphnique se comportent de la même manière (voy. § 285). Ce dernier se colore en brun avec le cyanure de potassium et la solution de potasse.

On pourra, de cette façon, isoler en totalité les corps désignés en 1 b, 2 et 3, tandis que cela n'est pas possible pour la pipérine, l'acide salicylique et l'acide picrique, et il peut même arriver que l'éther de pétrole ne dissolve rien de ces substances.

IV. Le liquide aqueux est maintenant agité de la même manière avec de la benzine, la benzine décantée est évaporée. Si dans le résidu d'évaporation on reconnaît la présence d'un alcaloïde, de la *caféine* notamment, on traite plusieurs fois la solution aqueuse avec de nouvelles quantités de benzine, jusqu'à ce qu'un échantillon du dernier extrait benzinique ne laisse plus de résidu à l'évaporation. On réunit les extraits, on filtre ¹, on répartit le liquide filtré sur plusieurs verres de montre et l'on évapore.

Il faut veiller avec soin que la benzine que l'on soumet à l'évaporation ne soit pas mélangée avec une petite quantité du liquide aqueux avec lequel on l'a agitée.

Le résidu laissé par la benzine peut renfermer les corps suivants : *caféine*, *colchicéine*, *geissospermine*, *cubébine*, *digitaline*, *cantharidine*, *colocynthine*, *élatérine*, *caryophylline*, *absinthine*, *casçarilline*, *populine*, *santonine*; et des traces de *vératrine*, de *delphinoïdine*, d'*hydrastine*.

Après le traitement précédent par l'éther de pétrole, il peut rester encore un peu de pipérine, d'acide salicylique et d'acide picrique.

¹ On se plaint souvent que lorsqu'on agite avec de l'éther de pétrole, de la benzine, du chloroforme, etc., les liquides deviennent tellement gélatineux qu'ils ne filtrent pas. Dans ce cas, on peut parer à cet inconvénient en faisant couler sur un filtre sec la gelée séparée autant que possible de l'eau et abandonner ensuite la gelée à elle-même après avoir recouvert le filtre avec une plaque de verre. En général, il passe encore un peu d'eau à travers le filtre, tandis que la gelée reste encore solide sur ce dernier. Mais il arrive alors, parfois au bout de une ou deux heures, parfois au bout d'un temps plus long, un moment où l'on peut, en pressant avec une baguette de verre, faire sortir, de la gelée dans le filtre, de la benzine, etc., parfaitement limpide et fluide, qui alors passe facilement à travers le filtre.

En répétant ce traitement avec la baguette de verre, on finit par réduire peu à peu la gelée à une quantité très minime et par faire passer la benzine, etc., limpide par le bec de l'entonnoir. Quelquefois le traitement avec quelques gouttes d'alcool absolu rend l'opération plus rapide, mais cela n'est pas nécessaire, et, dans quelques cas, on doit même l'éviter.

Résidu provenant de l'agitation de la solution acide avec la benzine.

1. Il est *cristallin*.

a. *Cristaux incolores et distincts*.

α. L'acide sulfurique dissout les cristaux aiguillés en donnant un liquide incolore ; évaporés avec de l'eau de chlore, ils laissent un résidu qui donne, avec l'ammoniaque, la réaction de la murexide. — *Caféine* (§ 192).

β. L'acide sulfurique, ainsi que la solution de potasse, ne colore pas les cristaux rhombiques ; dissous dans l'huile et appliqués sur la peau, ils produisent un effet vésicant. — *Cantharidine* (§ 312).

γ. L'acide sulfurique laisse les cristaux incolores ; la solution alcoolique de potasse les dissout en jaune, et la solution évaporée se colore peu à peu en violet rouge. Ils sont quelquefois vésicants. — *Anémone* (§ 323).

δ. L'acide sulfurique ne colore pas les cristaux écaillés au premier moment ; ils rougissent plus tard, ne sont pas rubéfiants et se colorent passagèrement en rouge sous l'influence d'une solution alcoolique de potasse. — *Santonine* (§ 309).

ε. L'acide sulfurique colore en orangé les cristaux agglomérés en sphérules, et les dissout. L'acide azotique colore cette solution passagèrement en violet. — *Caryophylline*, voy. § 326 et 235.

ζ. L'acide sulfurique colore les cristaux en noir ; la solution devient rouge. — *Cubébine* (§ 169).

η. La solution étendue de perchlorure de fer colore en brun un précipité de cristaux à reflet vert. — *Hydroquinone* (§ 608).

θ. La solution de perchlorure de fer colore en vert. — *Pyrocatechine* (§ 608).

ι. Les solutions de perchlorure de fer et de chlorure de chaux colorent en violet. — *Résorcine* (§ 608).

κ. *Acide salicylique*, voy. III, b, α.

b. *Cristaux colorés en jaune pâle ou foncé*.

α. *Pipérine*, voy. III, b, 1, a, α.

- β. *Acide picrique* (*ibid.*, β).
- γ. La lessive de potasse donne une solution couleur pourpre. — *Aloetine* (§ 327).
- δ. L'acide sulfurique dissout en jaune, la solution devient, par addition d'acide azotique, très rapidement bleue et violette. — *Colchicéine* (§ 279).
- c. *Cristaux incolores, mais peu distincts.*
- α. L'acide sulfurique les dissout en brun verdâtre; le brome colore en rouge cette dissolution, qui devient verte quand on y ajoute de l'eau. La substance ralentit les battements du cœur d'une grenouille. — *Digitaline* (§ 292).
- β. L'acide sulfurique donne une solution orangée, puis brune et enfin violet rouge. L'acide azotique dissout en jaune et l'eau sépare une gelée de cette dissolution. L'acide sulfurique et le brome ne colorent pas en rouge. — *Gratioline* (§ 302).
- γ. La solution sulfurique est rouge brunâtre; le brome y fait apparaître quelquefois des stries violettes; la substance n'agit pas sur la circulation. — *Cascarilline* (§ 326).

2. Le résidu est amorphe.

a. Il est incolore ou jaune pâle.

- α. L'acide sulfurique le dissout en produisant une coloration jaune qui passe ensuite au rouge; le réactif de *Fröhde* ne le colore pas en violet. — *Élatérine* (§ 328).
- β. La solution sulfurique est rouge; le réactif de *Fröhde* colore en rouge violet; le tannin ne précipite pas. — *Populine* (§ 195, Rem.).
- γ. Solution sulfurique d'un rouge vif; coloration rouge cerise avec le réactif de *Fröhde*; le tannin précipite en blanc jaunâtre. — *Colocynthine* et *colocynthéine* (§ 328).
- δ. L'acide sulfurique se colore lentement en rouge; le tannin ne précipite pas. — *Principes retirés du piment* (§ 326 et 235).
- ε. L'acide sulfurique colore en brunâtre, le réactif de *Fröhde* en bleu. — *Geissospermine* (§ 173).

- b. *Résidu jaune*. L'acide sulfurique le dissout, mais laisse précipiter une poudre violette; la potasse le colore en rouge, le sulfure d'ammonium, à froid, en violet et en bleu indigo à chaud. — *Acide chrysamique* (§ 600 et 286).
- c. *Résidu verdâtre*, amer, se dissolvant en brun dans l'acide sulfurique concentré; le réactif de *Fröhde* le colore d'abord en brun; cette coloration passe au vert, bleu violet et violet; le changement de coloration commence près des bords. — *Principes retirés du vermouth et de l'absinthe* (§ 325).
- d. *Résidu huileux*, vésicant. — *Anémonol et renonculol* (§ 322).

On doit aussi placer ici la *quassine*, la *ményanthine*, l'*éricoline*, la *daphnine*, la *enicine*, etc., dont il sera parlé dans le § 331.

Je dois ajouter que quelques-unes des substances qui viennent d'être mentionnées ne sont pas faciles à extraire complètement de leur solution aqueuse.

V. La solution aqueuse est maintenant agitée avec du *chloroforme*.

Ce dissolvant enlève les composés suivants : la théobromine, la narcéine, la papavérine, la cinchonine, la jervine, l'hydrastine, la myoctonine, la lycaconitine, l'aspidospermine, la quebrachine, la péréirine, la solanidine, la chélidonine, ainsi que la picrotoxine, la syringine, la digitaléine, l'elléborine, la convallamarine, la saponine, la sénégine, la smilacine, l'esculine et l'acide gelsémique. La solution contiendra en outre une certaine quantité des substances que la benzine n'a pas dissoutes en totalité (IV), et de plus des traces de brucine, de narcotine, d'ésérine, de vératrine, de delphinoïdine, de berbérine, d'oxyacanthine, de sanguinarine. Le chloroforme est évaporé à la température ordinaire, après avoir été réparti dans quatre ou cinq verres de montre.

Résidu provenant de l'agitation de la solution acide avec le chloroforme :

1. *Le résidu est cristallisé plus ou moins distinctement.*
 - a. Sa solution sulfurique présente la réaction des alcaloïdes avec l'iodure de potassium ioduré.
 - α. Solution sulfurique incolore; pas de coloration par le chlore et l'ammoniaque. — *Cinchonine* (§ 185).
 - β. Solution sulfurique incolore; le chlore et l'ammoniaque donnent, comme avec la caféine, la réaction de la murexide. — *Théobromine*¹ (§ 193).
 - γ. Solution sulfurique incolore à froid, bleu violet à chaud. — *Papavérine* (§ 242).
 - δ. Solution sulfurique bleue à froid. — *Impuretés contenues dans la papavérine du commerce* (§ 242).
 - ε. Solution gris brunâtre, devenant d'un rouge sang après vingt-quatre heures. L'eau iodée colore le résidu en bleu. — *Narcéine* (§ 244).
 - ζ. La solution incolore dans l'acide sulfurique devient rouge éosine par l'acide sélénique. L'acide sulfovanadique le dissout avec une couleur rouge aurore. — *Hydrastine* (§ 199).
 - η. Solution sulfurique vert bleu, puis brun violet; solution dans l'acide sulfovanadique vert émeraude, puis bleue. — *Chélidonine* (§ 250).
 - θ. Solution dans l'acide sulfovanadique rouge carmin, l'acide sulfurique alcoolisé se colore en un beau rouge en élevant légèrement la température. — *Solanidine* (§ 283).
 - b. La solution sulfurique ne présente pas la réaction des alcaloïdes.
 - α. La solution dans l'eau alcaline offre une fluorescence bleue; l'eau de chlore dissout avec une couleur rouge. — *Esculine et acide gelsémique* (§ 169).
 - β. Solution sulfurique d'un beau jaune; le résidu mélangé avec du salpêtre, puis humecté par de l'acide sulfurique et enfin additionné d'une solution concentrée de soude se colore en rouge brique. — *Picrotoxine* (§ 303).

¹ Mais seulement s'il n'y avait pas de caféine dans l'extrait obtenu avec la benzine.

γ. Solution sulfurique d'un rouge magnifique; la substance ralentit l'activité cardiaque de la grenouille. — *Elléborine* (§ 298).

2. *Le résidu est amorphe.*

a. Il n'est pas alcaloïdique, sa solution acétique ralentit l'activité cardiaque de la grenouille ou produit l'anesthésie locale.

aa. Il ne produit pas d'anesthésie locale.

α. Solution sulfurique rouge brunâtre; le brome la colore en pourpre; l'eau reproduit la couleur verte; l'acide chlorhydrique donne une solution vert brunâtre. — *Digitaléine* (§ 290).

β. Solution sulfurique jaune, puis rouge brunâtre; cette solution vire au violet en absorbant de l'eau; l'acide chlorhydrique colore le résidu en rouge quand on chauffe. — *Convallamarine* (§ 297).

bb. Il produit l'anesthésie locale.

α. Solution sulfurique brune; elle devient violette quand elle attire l'humidité atmosphérique et reste encore colorée en violet, même quand on lui ajoute le double de son volume d'eau. — *Saponine* (§ 299).

β. Solution sulfurique jaune; l'eau agit comme avec la saponine. Ce corps est moins actif que le précédent; il se dépose avec une couleur jaune de sa solution chloroformique. — *Sénéguine* (§ 300).

γ. Solution sulfurique brune devenant rouge par l'addition d'eau; ce principe est peu actif. — *Smilacine* (§ 301).

b. Il n'est pas alcaloïdique et agit comme le curare: ralentissement de la respiration, etc.

α. Soluble dans l'éther absolu. — *Lycaconitine* (§ 219).

β. Insoluble dans l'éther absolu. — *Myoctonine* (§ 219).

c. Chauffé avec de l'acide sulfurique étendu (1 : 8) et une trace de chlorate de potassium, il se colore en rouge.

α. Le chlorure de platine précipite la solution dans l'eau acidulée et le mélange se colore en violet foncé lorsqu'on le chauffe. — *Aspidospermine* (§ 173).

β. Le chlorure de platine précipite; le précipité de-

- vient seulement brun lorsqu'on chauffe, tandis que le chauffage avec du chlorure d'or produit une coloration rouge. — *Péreibine* (§ 173).
- γ. Il ne se produit pas de coloration rouge avec le chlorure de platine ou le chlorure d'or. — *Brucine* (traces).
- d. Le réactif de *Fröhde* dissout en rouge ou en violet bleu, l'acide sulfovanadique en violet bleu, puis en bleu noir ou brun.
- α. L'acide sulfurique et le bichromate ne colorent pas en bleu. — *Sanguinarine* (§ 250).
- β. L'acide sulfurique et le bichromate colorent en bleu, puis en violet. — *Quebrachine* (§ 173).
- γ. *Geissospermine*, voy. IV, 2, a, ε (§ 173).
- e. La solution n'influe pas sur l'activité cardiaque, elle n'est pas alcaloïdique; coloration bleue par l'acide sulfurique, rouge cerise foncé par le réactif de *Fröhde*; la solution chlorhydrique est rouge et se décolore par l'ébullition. — *Syringine* (§ 222).
- f. Le résidu est jaune, il se dissout dans l'acide sulfurique avec une couleur jaune intense; avec le salpêtre, la solution devient bleue, puis verte et brune. — *Colchicine* (§ 278).
- g. L'acide sulfurique donne une solution jaune, qui devient peu à peu rouge. — *Colocynthine* (§ 328).

VI. On enlève au liquide aqueux le reste du chloroforme qu'il renferme en l'agitant de nouveau avec de l'éther de pétrole; on le neutralise ensuite avec de l'ammoniaque.

J'ai, il est vrai, observé que l'émétine et quelques autres alcaloïdes en solution aqueuse peuvent être décomposés partiellement par l'ammoniaque, mais des expériences de contrôle m'ont montré que l'on peut obtenir des réactions très satisfaisantes, même avec la solution ammoniacale de très petites quantités d'émétine.

VII. On agite la solution aqueuse ammoniacale avec de l'éther de pétrole.

J'avais d'abord recommandé de faire ce traitement à la température de 40° et de décantier rapidement l'éther de pé-

trole encore chaud, espérant enlever par ce liquide la brucine, la strychnine, l'émétine, la quinine, la vératrine, etc. Des essais postérieurs m'ont fait voir que l'élimination complète de ces alcaloïdes par l'éther de pétrole était non seulement très difficile, mais souvent impossible. Comme je ne puis pas éviter le traitement par l'éther de pétrole à cause des alcaloïdes volatils, je recommande d'agiter à *froid* et de ne pas se hâter de faire la décantation. On n'enlève alors que de petites quantités des alcaloïdes solides à la température ordinaire : strychnine, etc., et la majeure partie reste dans le liquide aqueux pour le traitement ultérieur par la benzine.

Le résidu peut renfermer des alcaloïdes volatils; on s'en assure en évaporant une partie de l'éther de pétrole sur deux verres de montre, après avoir ajouté dans l'un de l'acide chlorhydrique étheré et rien dans l'autre. Dès que l'éther de pétrole est volatilisé, on observe si dans le premier verre il reste des cristaux ou une matière amorphe et dans le second une masse fluide odorante, qui indiqueraient la présence d'alcaloïdes volatils. Si sur les deux verres de montre on trouvait une masse solide, inodore, ce serait l'indice de l'absence d'alcaloïdes volatils et de la présence d'alcaloïdes fixes : strychnine, quebrachine, aspidospermine, péréirine, oxyacanthine, aconitine, émétine, vératrine, etc.

Résidu provenant de l'agitation de la solution ammoniacale avec l'éther de pétrole.

1. Résidu solide et cristallisé.

a. Les cristaux se volatilisent difficilement.

aa. Solution sulfurique incolore.

α. Le chromate de potassium colore le résidu en bleu fugace, puis en rouge. — *Strychnine* (§ 168).

β. Le chromate ne colore pas en bleu; le chlore et l'ammoniaque produisent une coloration verte (dalléiochine). — *Quinine*¹ (§ 182).

γ. L'iodure de potassium produit dans la solution très étendue un précipité cristallin. L'acide sulfurique fumant et la solution alcoolique de potasse ne don-

¹ Les cristaux ne sont pas toujours très nets.

nent pas la réaction colorée qui sera indiquée en δ . — *Aconitine* (§ 216).

δ . Comme l'aconitine; mais, après évaporation d'une solution dans l'acide azotique fumant avec de la potasse alcoolique, belle coloration rouge violet. — *Népaline* (§ 218).

ϵ . *Delphinine* (§ 220).

ζ . Le perchlorure de fer colore en brun foncé; l'acide sulfurique fait passer la couleur au rouge pourpre. — *Kairine* (§ 272).

η . L'acide sulfurique dissout en jaune, et la solution prend peu à peu une belle couleur rouge foncé. — *Sabadilline* (§ 223).

θ . Les cristaux se volatilisent facilement. — *Conhydrine* (§ 256).

2. Résidu solide et amorphe.

α . Solution sulfurique presque incolore, rouge, puis orangée lorsque l'acide renferme des traces d'acide azotique. — *Brucine* (§ 172).

β . *Aspidospermine* } voy. V, 2,

γ . *Péréirine* } c, α et β .

δ . Solution sulfurique jaune passant au rouge foncé. — *Vératrine* (§ 222).

ϵ . Solution sulfurique incolore; le réactif de *Fröhde* donne une coloration brune, l'acide chlorhydrique concentré rend cette solution bleue. — *Émétine* (§ 201).

ζ . L'acide sulfurique concentré dissout en rouge jaune; en chauffant, la couleur devient rouge pourpre. L'acide sulfurique trihydraté et le peroxyde de plomb colorent en vert d'herbe, l'acide sulfurique et le bichromate en bleu ou violet bleu. — *Gelsémine* (§ 169).

η . *Quebrachine*, voy. V, 2, d , β .

θ . L'acide sulfurique dissout en jaune, ensuite en rouge vineux, le réactif de *Fröhde* dissout en violet foncé. — *Oxyacanthine* (§ 200).

ι . Le perchlorure de fer colore en vert émeraude foncé. — *Thalline* (§ 272).

3. Résidu fluide et odorant.

a. Évaporé avec de l'acide chlorhydrique étheré, il laisse des cristaux.

aa. La solution n'est pas précipitée par le chlorure de platine.

α. Les cristaux aiguillés ou prismatiques de la combinaison chlorhydrique ont une action sur la lumière polarisée. — *Conicine et méthylconicine* (§ 255 et 256).

β. Les cristaux sont cubiques ou tétraédriques. — *Alcaloïdes du capsicum* (§ 265).

bb. La solution chlorhydrique est précipitée par le chlorure platinique. — *Sarracénine* (§ 264).

b. Le résidu chlorhydrique est *amorphe*, ou ne cristallise qu'en se décomposant.

aa. La solution aqueuse étendue est précipitée par le chlorure de platine.

α. Le sel, traité immédiatement par le réactif de *Fröhde*, donne, après deux minutes, une coloration violet foncé qui diminue peu à peu d'intensité. — *Lobéline* (§ 259).

β. Le sel a une odeur de nicotine et ne devient rouge pâle par le réactif de *Fröhde* qu'après vingt-quatre heures. — *Nicotine* (§ 254).

γ. Le sel est inodore; la base libre a une faible odeur d'aniline. — *Spartéine* (§ 260).

δ. Le précipité jaune avec l'acide picrique est soluble dans l'alcool et dans la solution de potasse, dans cette dernière avec une coloration rouge. — *Quinoline* (§ 271).

cc. Le chlorure de platine ne précipite pas les solutions étendues.

α. La solution dans l'éther de pétrole ne se trouble pas par l'addition d'une solution d'acide picrique dans l'éther de pétrole; elle abandonne par l'évaporation des cristaux (lames triangulaires). — *Triméthylamine* (§ 29 et 261).

β. La solution dans l'éther de pétrole, traitée de la même manière, abandonne par l'évaporation des cristaux mousseux; elle bleuit par l'hypochlorite

de chaux et par le mélange de bichromate et d'acide sulfurique. — *Aniline* (§ 266).

γ. L'alcaloïde a une odeur de triméthylamine, mais n'est pas coloré par l'hypochlorite de chaux et le mélange de bichromate et d'acide sulfurique. — *Alcaloïde volatil du piment* (§ 256, note).

δ. *Picoline* (§ 273).

VIII. La solution aqueuse ammoniacale est agitée avec de la *benzine*.

La benzine enlève les alcaloïdes suivants : strychnine, méthyl et éthylstrychnine, brucine, émétine, quinine, quinidine, cinchonine, atropine, hyoscyamine, ésérine, népaline, geissospermine, lycaconitine, myoctonine, delphinoïdine, sanguinarine, taxine, delphinine, vératrine, sabatine, sabbadilline, codéine, thébaïne, narcotine, pilocarpine.

Résidu provenant de l'agitation de la solution ammoniacale avec la benzine.

1. *Résidu presque toujours cristallisé.*

a. Solution sulfurique incolore, qui ne se colore pas à la longue, ni par l'acide azotique.

aa. Il dilate la pupille des chats.

α. Le chlorure platinique ne précipite pas la solution aqueuse. Le résidu de l'évaporation d'une solution dans un peu d'acide fumant est coloré en violet par la potasse alcoolique. — *Atropine* (§ 208) et

β. *Hyoscyamine* (§ 209).

bb. Il ne dilate pas la pupille.

α. La solution sulfurique bleuit par le bichromate.

αα. Le résidu provoque le tétanos chez les grenouilles. — *Strychnine* (§ 168).

ββ. Le résidu ralentit la respiration des grenouilles. — *Éthyl et méthylstrychnine* (§ 168).

β. La solution sulfurique ne bleuit pas par le bichromate.

αα. La solution sulfurique aqueuse est fluorescente et donne la réaction de la dalléochine. — *Quinine et quinidine* (§ 182 et 184).

(La quinidine se dissout plus difficilement dans l'éther de pétrole que la quinine.)

ββ. La solution n'est pas fluorescente. — *Cinchonine* (§ 185).

γγ. *Cocaïne* (§ 213).

δδ. Le perchlorure de fer colore en rouge brun; une addition d'acide sulfurique décolore. — *Antipyrine* (§ 272).

b. Solution sulfurique incolore, mais devenant rose ou violet bleuâtre après quelque temps; l'acide azotique la fait passer au rouge de sang ou au brunâtre.

α. La dissolution dans l'acide sulfurique affaibli se colore en rouge de sang foncé quand on chauffe; l'acide azotique la colore en violet quand elle a été refroidie. L'ammoniaque précipite la solution sulfurique aqueuse. — *Narcotine* (§ 237).

β. La solution dans l'acide sulfurique étendu bleuit¹ quand on la chauffe. L'ammoniaque en excès ne précipite pas les solutions aqueuses étendues. — *Codéine* (§ 239).

c. Solution sulfurique jaune.

α. Elle passe au rouge intense. — *Sabadilline* (§ 223).

β. La solution dans l'acide sulfurique concentré devient rouge. Les chlorures d'or, de platine et de mercure ne précipitent pas. — *Taxine* (§ 274).

d. Solution sulfurique rouge brun foncé. — *Thébaïne* (§ 241).

e. Solution sulfurique bleue. — *Impuretés* qui accompagnent la *papavérine* (§ 242).

2. *Résidu presque toujours amorphe.*

a. La solution dans l'acide sulfurique pur est incolore, légèrement rose, ou jaunâtre.

α. L'acide azotique la colore rapidement en rouge, puis en orangé. — *Brucine* (§ 172).

β. Cette solution brunit lentement; la substance devient

¹ Elle devient quelquefois seulement brun verdâtre.

rouge par le chlorure de chaux et contracte la pupille. — *Ésérine* (§ 224).

γ . *Pilocarpine* (§ 227).

b. Solution sulfurique jaune, plus tard rouge (la delphinoïdine se colore plus rapidement en rouge cerise foncé).

α . La solution dans l'acide chlorhydrique rougit quand on la chauffe.

$\alpha\alpha$. Le résidu détermine des vomissements chez les grenouilles et provoque à forte dose le tétanos. — *Vératrine* (§ 222).

$\beta\beta$. Le résidu n'a pas d'action sur les grenouilles. — *Sabatrine* (§ 223).

β . La solution chlorhydrique ne rougit pas à chaud. — *Delphinoïdine* (§ 220).

c. L'acide sulfurique pur dissout. Après évaporation d'une solution dans un peu d'acide azotique fumant, le résidu est coloré en violet rouge par la potasse alcoolique.

La substance, même à petites doses, arrête les battements du cœur et la respiration chez les grenouilles, quelquefois elle dilate la pupille des chats. — *Népaline* (§ 218).

d. L'acide sulfurique dissout en gris brunâtre foncé. Après traitement par l'acide azotique fumant et la potasse alcoolique, résidu brun rouge. — *Myoctonine* et *lycaconitine* (§ 219).

IX. Agitation de la solution aqueuse ammoniacale avec le chloroforme.

Ce dissolvant enlève le reste de la cinchonine et de la papavérine, la cinchonidine, la narcéine, la berbérine et de petites quantités de morphine.

Résidu provenant de l'agitation de la solution ammoniacale avec le chloroforme.

a. Solution sulfurique incolore à froid.

aa. Cette solution se colore légèrement quand on la chauffe.

- α. L'acide azotique colore la solution refroidie en bleu violet ; le résidu se colore en bleu par le chlorure ferrique et en violet par le réactif de *Fröhde*. — *Morphine* (§ 235).
- β. L'acide azotique et le chlorure ferrique ne colorent pas. Le sel de Seignette ne donne pas de précipité avec la solution aqueuse. — *Cinchonine* (§ 185).
- γ. Comme la cinchonine, mais le sel de Seignette précipite. — *Cinchonidine* (§ 186).
- bb. La solution se colore en *bleu violet* quand on la chauffe. — *Papavérine* (§ 242).
- b. Solution sulfurique d'un gris brunâtre ; elle devient rouge de sang après un certain temps. — *Narcéine* (§ 244).
- c. L'acide sulfurique dissout en jaune, puis en vert olive. — *Berbérine* (§ 198).

X. Agitation de la solution aqueuse ammoniacale avec l'alcool amylique.

Ce dissolvant enlève, outre la morphine et la solanine, ainsi que la salicine, le reste de la convallamarine, de la saponine, de la sénégine et de la narcéine.

Résidu provenant de l'agitation de la solution ammoniacale avec l'alcool amylique.

- a. Le réactif de *Fröhde* dissout en violet bleu. — *Morphine* (voy. plus haut).
- b. Solution sulfurique jaune clair rougeâtre, passant au brunâtre ; l'eau iodée colore en brun foncé ; l'acide sulfovanadique dissout en orangé, en rouge cerise et en violet. — *Solanine* (§ 283).
- c. Solution sulfurique gris brunâtre, devenant rouge de sang. — *Narcéine* (voy. plus haut).
- d. Solution sulfurique jaune, puis rouge brunâtre et passant au violet par absorption d'eau.
- α. L'acide chlorhydrique donne une solution rouge à chaud ; le cœur reste inactif pendant la systole. — *Convallamarine* (§ 297).

- β. L'acide chlorhydrique ne donne pas généralement de coloration. — *Saponine* (§ 299).
- γ. Agit comme le corps précédent, mais plus faiblement. — *Sénéguine* (voy. plus haut).
- e. Solution sulfurique d'un rouge foncé; chauffée avec du bichromate de potassium, elle répand l'odeur de l'acide salicylique. — *Salicine* (§ 194, Rem.).

XI. On dessèche le résidu avec du verre pilé, et on l'épuise par le chloroforme.

Le résidu laissé par l'évaporation des premières solutions ralentit la respiration de la grenouille; celui des deuxième et troisième traitements prend, par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique, une teinte bleue, qui passe au rouge et persiste; une autre partie du résidu se colore en rouge par l'acide sulfurique étendu. — *Curarine* (§ 197).

Je viens de résumer la marche que je suis dans les recherches toxicologiques; on voit que je m'efforce de retrouver le plus grand nombre d'alcaloïdes en ne consacrant à cette recherche que des quantités très faibles de matière et quelques réactifs peu nombreux. Je sais que mon procédé ne permet pas d'obtenir dans tous les cas un résultat certain ¹.

Otto a indiqué dans la cinquième édition de son *Instruction sur la recherche des poisons*, un autre procédé qui se rapproche plus de la méthode de *Stas*, modifiée par l'emploi du chloroforme. *Kastorp* ² a aussi décrit une méthode dans laquelle il emploie, outre les autres dissolvants, l'éther acétique. Je donne la préférence à mon procédé, parce qu'il permet de rechercher un plus grand nombre de poisons.

Je dois en outre me prononcer pour la méthode de séparation dans laquelle on emploie l'éther de pétrole, la benzine et le chloroforme, parce que, à l'aide de cette méthode, on extrait la majeure partie des poisons séparables par agitation, sans avoir à craindre d'être induit en erreur par des corps qui réagissent comme des alcaloïdes et qui ne sont que des produits de putréfaction. *Jones* (voy. § 182, note),

¹ *Beitrag zur gerichtlichen Chemie*, p. 294.

² *Jahresb. d. Pharm.*, 1874.

Felletar, *Schwanert* et d'autres ont montré que l'on peut, à l'aide de l'éther, isoler de ces organes de pareilles substances.

§ 162. **Alcaloïdes cadavériques.** — Depuis la publication de la deuxième édition allemande de cet ouvrage, la question des *alcaloïdes cadavériques*, des *ptomaines*, a été traitée tant de fois dans les publications périodiques, qu'il est absolument nécessaire que je m'occupe de cet objet avec quelques détails.

Actuellement, il n'est plus besoin de chercher à démontrer que, sous l'influence de la putréfaction, il se forme des corps amidés qui présentent au moins les réactions générales des alcaloïdes les plus importants et même quelques-unes de leurs réactions spéciales. Grâce aux recherches de *Selmi*, de *Gautier*, de *Brieger*, de *Pouchet*, de *Nencki*, de *Marino-Zuco*, il nous est même possible de citer quelques amides résultant du dédoublement des composés albuminoïdes, comme la choline, la neurine, l'hydrocollidine, la parvoline, l'isophényléthylamine. Il est également tout à fait certain que nous avons affaire, non pas à un seul produit de putréfaction, mais à un très grand nombre, dont la nature varie avec la substance qui entre en putréfaction, avec le temps qui s'est écoulé depuis le commencement de celle-ci et aussi avec d'autres circonstances, comme la température, la teneur en eau, l'accès plus ou moins facile de l'air, etc. Relativement au temps, nous possédons une observation très intéressante due à *Brieger*; ce dernier a vu qu'il se produit dans les premiers moments dans la peptone, la fibrine, la caséine, la substance cérébrale, le foie, la chair musculaire, un corps à réaction alcaloïdique, soluble dans l'éther et l'alcool amylique, insoluble dans la benzine et le chloroforme, qui tue les grenouilles et les lapins après injection sous-cutanée. A mesure que la putréfaction fait des progrès, ce produit disparaît. *Maus* et *Lebon* ont aussi démontré que les liquides en putréfaction sont d'autant plus vénéneux qu'ils sont plus frais. Ce dernier ajoute que l'action vénéneuse des exhalations de substances en décomposition est en raison inverse de la durée de la décomposition.

En présence de ces faits, il est évident qu'à cette question : quand dans nos recherches sommes-nous certain qu'il ne

s'est produit aucune complication par suite de la présence d'alcaloïdes cadavériques, nous ne pourrions répondre exactement que si nous connaissons toutes les substances alcaloïdiques qui se produisent dans le cours de la putréfaction des organes, des aliments, etc.; jusqu'à ce qu'on y soit arrivé, nous devons nous contenter d'expériences *préliminaires*, dans lesquelles nous soumettrons à notre méthode de recherche des portions de cadavre et les aliments les plus importants, en comparant les résultats avec les analyses de mélanges artificiels des principaux alcaloïdes avec des portions de cadavre, etc.

Un pareil travail a été effectué, sur ma demande, par le *Dr Graebner*¹. Dans sa dissertation et dans le rapport² publié par moi, se trouve aussi l'indication des travaux parus sur cet objet jusqu'au commencement de 1882, que je ne reproduirai pas ici³.

Graebner a analysé des portions de cadavres humains, du sang humain, des œufs de poule, des aliments, de l'alcool dans lequel des préparations anatomiques avaient été conservées pendant longtemps; les analyses ont été pratiquées à une époque plus ou moins éloignée du début de la putréfaction, celle-ci s'étant effectuée à l'air libre, ou, au contraire,

¹ *Beitr. zur Kenntniss der Ptomaine*, Diss. Dorpat, 1882. Voy. aussi *Relazione delle esperienze, fatte nel laborat. spec. della Commissione delle R. Univ. di Roma sulla così delle Ptomaine in riguardo alle perizie tossicologiche*, Roma, 1885.

² *Pharm. Zeitsch. f. Russland*, année 1885.

³ On peut encore renvoyer aux travaux suivants : *Ber. d. d. ch. Ges.*, t. XIV, p. 274 (H. Spica); *Ch. Ctrbl.*, 1881, p. 472 (Brouardel et E. Boutmy), 1882, p. 312 (Arm. Gautier), 1883, p. 712, et 1884, p. 975 (H. Maas), 1884, p. 126 et p. 791 (Gabriel Pouchet et Arnold); *Union pharm.*, 1883, p. 216 (M. L. Garnier); *Pharm. Centrbl.*, 1882, p. 317 (Schlagdenhauffen et Garnier); *Ztsch. der allg. Oestr. Apoth. Ver.*, t. XX, n° 9 (Beckurts); *Americ. Journ. of Pharm.*, 1882, p. 222 (Power); *Arch. für Pharm.*, 1883, p. 401, 435, 481, 1884, p. 520 (Arnold, Husemann); *Comptes rendus*, t. XCIV, p. 1598 (Gautier et Etard); *Gaz. chimica*, t. XII, p. 511, t. XIII, p. 11, et *Zeitsch. f. anal. Chem.*, t. XXIII, p. 287 (Coppola); *Ber der Oberb. Ges. für Natur. und Heilkunde*, t. XXII, p. 339 (Gaethgens); *Ztsch. f. physiol. Chem.*, t. VII, Heft 3 (Brieger); *Répert. de Pharm.*, t. X, p. 415 (Lebon); *Journ. de pharm. et de chim.*, série 5, t. IX, p. 251, 1883 (Pouchet); *Ber. d. d. ch. Ges.*, 1884, p. 2741 (Brieger), 1885, p. 86 (Rochlisch).

l'accès de l'air étant rendu difficile par l'enveloppement dans du sable, etc. J'ai résumé en leur temps comme il suit les résultats de ces travaux : A l'aide de ma méthode, du moins en employant quelques-uns des dissolvants recommandés par moi, on peut isoler des alcaloïdes cadavériques, mais — si seulement, comme je l'ai déjà recommandé autrefois et aussi pour d'autres raisons, on réduit autant que possible l'emploi de l'alcool amylique — le danger d'isoler avec un alcaloïde végétal vénéneux qui peut être présent une quantité d'alcaloïde cadavérique telle que ce dernier rende impossible la reconnaissance du premier est beaucoup moindre que lorsqu'on agite avec de l'éther. On pourrait, au contraire, prouver que si seulement on connaît pour une base végétale de bonnes réactions chimiques spéciales, si même celle-ci a été isolée avec des alcaloïdes cadavériques d'après ma méthode, la recherche du premier est possible et que les ptomaines n'empêcheront de reconnaître l'alcaloïde végétal que si des réactions spéciales font défaut, comme pour la cinchonine, par exemple. Enfin, il a été démontré qu'une fois l'agitation terminée on peut enlever à la benzine, au chloroforme, à l'alcool amylique la majeure partie des alcaloïdes cadavériques par 5 ou 6 lavages à l'eau distillée.

Graebner a trouvé, après avoir agité de petites quantités de vératrine et de strychnine avec de la benzine, que ces alcaloïdes, après le lavage à l'eau, restent dans la solution benzénique et qu'après l'évaporation de celle-ci on peut obtenir les réactions avec une grande netteté; il a constaté le même fait pour la morphine, après agitation avec du chloroforme et de l'alcool amylique. J'ai fait faire à *M. Bickenwald* des expériences analogues avec un certain nombre des alcaloïdes les plus importants, et il a vu qu'en général quelques poisons non azotés qui doivent être traités par les dissolvants dans une liqueur acide, comme la cantharidine, la santonine, etc., supportent mieux le lavage que les alcaloïdes (narcéine, etc.), traités en solution acide, et qu'au contraire avec les solutions chloroformiques et benzéniques des bases végétales azotées, préparées avec des liqueurs alcalines, le lavage peut être poussé beaucoup plus loin. A la suite de lavages répétés, les solutions de brucine, de véra-

trine, préparées avec des liquides alcalins, ne contenaient plus d'alcaloïdes ¹.

Indiquons maintenant avec quelques détails les résultats obtenus avec les différentes solutions.

L'*éther de pétrole* n'enlève rien aux extraits aqueux acides, ce qui pourrait donner lieu à une confusion avec des alcaloïdes et les substances amères, etc., insolubles dans ce liquide; mais, comme aux extraits rendus ammoniacaux il n'enlève presque jamais que des traces d'une substance à *réaction alcaloïdique*, cette circonstance peut être regardée comme un puissant secours pour l'emploi de l'*éther de pétrole* recommandé par moi pour la séparation des *alcaloïdes volatils*. On sait que dans les analyses chimico-légales ce sont précisément les ptomaines qui ont le plus souvent conduit à admettre l'existence d'un alcaloïde volatil, — conicine, nicotine, — quand même un pareil corps était absent; on sait aussi que *Selmi* signale les ptomaines comme les substances les plus faciles à confondre avec la conicine.

Lorsqu'on évaporait avec de l'acide chlorhydrique ou un mélange d'*éther* et d'acide chlorhydrique les solutions obtenues avec l'*éther de pétrole*, il arrivait bien quelquefois qu'il restait des masses cristallines, — combinaisons chlorhydi-

¹ Des solutions contenant chacune 1 et 5 milligr. dans 20 c. c. d'eau acidulée ont été agitées deux fois avec 10 c. c. de benzine ou de chloroforme, etc. Ces liqueurs benzéniques et chloroformiques, réunies après décantation, furent ensuite agitées 5 fois avec 4 à 5 vol. d'eau. On trouva alors dans la *solution benzénique* de la cantharidine, de la santonine, mais on ne put découvrir avec certitude la digitaline et la caféine; dans la *solution chloroformique*, on reconnut sûrement la digitaléine et peut-être la saponine, mais d'une manière incertaine la colchicine, la théobromine, la narcéine, la picrotoxine.

Des solutions rendues ammoniacales de chacune 1 milligr. dans 20 c. c. d'eau on put isoler avec certitude à l'aide d'un traitement analogue: par l'*éther de pétrole*, la conicine, la nicotine; par la *benzine*, l'aniline, la strychnine, la quinine, la vératrine, l'émétine, l'atropine, la narcotine, l'aconitine, la delphinoïdine. On ne put pas découvrir avec certitude dans la solution dans l'*éther de pétrole* la strychnine, la quinine, la vératrine, l'émétine, la brucine, et cette dernière pas même dans la *solution benzénique*.

En général, le lavage prolongé à l'eau des solutions obtenues dans la recherche des alcaloïdes ne doit pas être recommandé, parce qu'il est rarement possible de l'effectuer sans perdre de l'alcaloïde.

ques d'amides de constitution simple; — mais la forme du résidu ou le défaut de réactions alcaloïdiques rendaient impossible une confusion avec la conicine, la nicotine, etc.

Des extraits acides de parties de cadavres, la benzine enlève, il est vrai (et même en proportion encore plus forte que des extraits rendus alcalins), des quantités assez grandes de substances qui brunissent avec l'acide sulfurique, se troublent avec l'iode et réduisent l'acide iodique et le ferri-cyanure de potassium; mais nous devons faire remarquer immédiatement que ces substances ne peuvent presque jamais être isolées en quantité suffisante pour obtenir des réactions avec les chlorures d'or et de platine, l'iodure de potassium et de mercure, l'acide picrique, en un mot avec les réactifs généraux des alcaloïdes les plus sensibles et les plus importants. Par conséquent, le danger d'une confusion avec des poisons végétaux alcaloïdiques n'est pas ici très grand. On peut toutefois se demander si les alcaloïdes cadavériques isolés en même temps que des poisons végétaux ne peuvent pas troubler les réactions spéciales de ces derniers. Pour ce qui regarde les alcaloïdes vrais extraits d'un liquide ammoniacal, on peut bien dire que leur recherche ne présentera pas de difficultés, si l'on observe les précautions indiquées plus haut, et je puis ajouter que *Graebner* s'est assuré d'une manière positive que les alcaloïdes cadavériques ne partagent pas les réactions spéciales des bases végétales mentionnées précédemment. Mais il en est un peu autrement des substances que j'ai indiquées comme pouvant être isolées des solutions acides par la benzine. Le plus grand nombre de ces substances appartient aux corps non azotés, avec lesquels nous ne pouvons rien faire ou peu de chose à l'aide des précipitants des alcaloïdes. Il s'agit donc ici, avant tout, de savoir si les colorations que donnent avec l'acide sulfurique, etc., les produits cadavériques isolés, peuvent être confondues avec les réactions colorées des poisons recherchés, ou si elles peuvent les masquer. A la première partie de la question on peut bien répondre par la négative, et on peut aussi admettre que, relativement à la seconde partie, le danger n'est pas trop grand. Je dois cependant ajouter que, pour chaque cas particulier, la question doit être résolue à l'aide d'autres expériences. J'hésite d'autant plus à exprimer

ici une opinion en m'appuyant sur les expériences de *Graebner*, que je ne puis pas me dissimuler que l'élimination d'alcaloïdes cadavériques par plusieurs lavages à l'eau paraît dangereuse en présence de corps isolés par la benzine de solutions acides. Nous avons déjà dit que quelques substances amères non azotées peuvent, comme des alcaloïdes, être facilement enlevées par ce lavage à la solution benzénique.

Ce qui vient d'être dit pour la benzine peut également s'appliquer au *chloroforme*.

Comme je l'ai déjà fait remarquer, l'*alcool amylique* a, de tous les dissolvants employés dans mon procédé de séparation, le pouvoir absorbant le plus grand pour les alcaloïdes cadavériques. Mais comme parmi les alcaloïdes les plus importants il n'y a à proprement parler que la solanine, la berbérine et la morphine, qui rendent nécessaire l'emploi de ce liquide, l'erreur qui peut en résulter lors de la recherche de ces corps ne doit pas cependant être évaluée trop haut.

En ce qui concerne la solanine, je me réserve de donner ultérieurement les indications nécessaires. Pour la recherche de la morphine, nous devons avant tout rappeler encore que les alcaloïdes cadavériques donnent, avec l'acide iodique et le ferrocyanure de potassium, des réactions analogues à celles de la morphine, mais qu'ils ne se comportent pas de la même manière en présence du perchlorure de fer et que leurs réactions avec le réactif de *Fröhde* et les acides sulfurique et azotique ne peuvent pas être confondues avec celles de la morphine.

Si l'on a agité avec de l'alcool amylique, il ne faut pas manquer de produire les réactions colorées et de faire les expériences physiologiques avant que les dernières portions de l'alcool amylique difficilement volatil se soient évaporées. L'alcool amylique est très souvent retenu opiniâtrément par les substances résineuses qui restent généralement après l'évaporation de ces liquides, de sorte qu'après un long chauffage à 50-60°, il y a encore un reste de ce liquide, qui peut occasionner des erreurs dans les essais avec le réactif de *Fröhde*, etc., ainsi que dans les expériences physiologiques.

Parmi les réactifs à l'aide desquels on peut reconnaître les alcaloïdes cadavériques, l'*iode*, suivant *Graebner*, occupe le premier rang, et il ajoute que l'acide iodhydrique paraît

généralement un peu plus sensible que l'iodure de potassium. Mais comme ce réactif agit non seulement sur les alcaloïdes végétaux et les alcaloïdes cadavériques, mais encore sur un grand nombre d'autres substances, toute sa principale valeur consiste en ce que, lorsqu'il ne précipite pas, il indique que d'autres expériences sont inutiles. L'*acide iodique*, dont l'iode est réduit, et le *mélange de ferricyanure de potassium et de perchlorure de fer*, qui donne lieu à un précipité de bleu de Prusse ¹, l'*acide phosphomolybdique et l'ammoniaque* (coloration bleue), dénotent déjà, par leur réduction, de petites quantités d'alcaloïdes cadavériques; mais nous avons déjà dit précédemment que ces réactions n'appartiennent pas seulement à ces derniers. Graebner a effectué de nombreuses expériences avec l'*azotate de palladium* mélangé de *nitroprussiate de sodium*, recommandé par Trotarelli comme réactif des ptomaines, mais il n'a jamais obtenu que des résultats négatifs.

Avec l'*iodure de mercure et de potassium*, l'*acide tannique*, le *chlorure de platine*, Graebner n'a obtenu de précipités évidents que dans les solutions éthérées et amyliques, et avec l'*acide picrique* seulement dans des cas très rares, même avec les résidus laissés par les solutions benzéniques et chloroformiques. Ces derniers donnèrent un peu plus fréquemment des précipités avec le *chlorure d'or*, qui se produisaient presque toujours dans les résidus des solutions éthérées et amyliques. Quelquefois ces précipités devenaient rapidement violets en se réduisant.

L'*acide sulfurique concentré* colorait généralement en brun les alcaloïdes cadavériques; quelquefois le brun était mélangé de rougeâtre pâle, mais la coloration n'était jamais violette, de sorte qu'on ne peut accorder à cette réaction

¹ Qui était employé depuis longtemps déjà comme réactif de la morphine et qui, en présence de quelques autres alcaloïdes végétaux, agit comme avec les alcaloïdes cadavériques. Graebner a observé par exemple avec la delphinoïdine, la narcéine, la brucine, la sabadilline une coloration bleu foncé, une coloration bleu noirâtre avec la gelsémine, une coloration bleu pâle avec la conicine, la codéine, l'aconitine cristallisée (de même que Tanret). Tanret a vu ces colorations se produire avec l'ésérine, l'hyoscyamine, l'ergotine. Beckurts a aussi publié des observations analogues.

aucune valeur particulière. On peut en dire autant pour le *mélange d'acide sulfurique et de bichromate*, qui, en général, devenait vert brunâtre ou vert pur. L'*acide sulfurique* et le *brome* ne se coloraient que rarement en rougeâtre, le plus souvent en brun (quelquefois en se troublant). L'*acide sulfurique* et le *sucre* occasionnaient parfois dans les solutions amyliques une coloration rouge, qui doit peut-être être attribuée en partie à des produits de décomposition des éléments de la bile et du foie.

L'*acide sulfosélénique*, employé à chaud, colorait quelquefois en rougeâtre les résidus des solutions amyliques, mais cela n'arrivait pas avec l'*acide sulfurique alcoolisé*, qui, par suite, mérite une attention particulière lorsqu'il s'agit de décider si c'est de la solanine qui a été séparée (voy. plus loin).

Le *réactif de Fröhde* se colora en bleu seulement avec quelques résidus des solutions amyliques et éthérées, et une seule fois il prit une coloration violette; il devenait généralement brun ou brun vert avec les résidus des solutions benzéniques et chloroformiques.

On n'a que rarement observé les effets toxiques que produisent sur les grenouilles les alcaloïdes cadavériques qui avaient été extraits par agitation avec l'alcool amylique.

Non seulement il peut se former, dans les objets soumis à l'analyse, par la putréfaction des matières albuminoïdes, etc., des corps à réaction alcaloïdique, mais encore il est possible que les alcaloïdes, administrés comme médicaments, se métamorphosent en produits offrant des réactions tout à fait différentes de celles de la substance aux dépens de laquelle ils ont pris naissance; cette circonstance ne doit pas être perdue de vue.

§ 163. **Pièce de conviction et dosage des alcaloïdes.** — Lorsque, dans une recherche chimico-légale, on a découvert un alcaloïde ou une substance amère, il faut en présenter une portion comme *pièce de conviction*.

La *détermination quantitative* serait certainement de la plus grande utilité dans les empoisonnements par les alcaloïdes, mais elle est irréalisable dans la majeure partie des cas, à cause de la trop petite quantité de toxique que l'on parvient à isoler ou bien parce que le plus souvent on ne possède pas encore de méthodes exactes pour ces sortes de

déterminations. J'indiquerai les cas dans lesquels on peut s'attendre à un résultat tant soit peu exact, en faisant connaître les méthodes qu'il convient de suivre. Lorsqu'on est sûr d'avoir évité toutes les erreurs en séparant l'alcaloïde d'une quantité pesée de la substance, on pourra naturellement déterminer approximativement par pesée la quantité de l'alcaloïde séparé et indiquer le résultat dans le rapport.

PROPRIÉTÉS CARACTÉRISTIQUES DES PRINCIPAUX ALCALOÏDES

ALCALOÏDES DES STRYCHNÉES : STRYCHNINE ET BRUCINE, LEUR DISTINCTION D'AVEC LA GELSÉMINE, LES ALCALOÏDES DU QUEBRACHO ET DU PÉREIRA.

§ 164. **Généralités.** — Ces alcaloïdes sont les principes actifs de différentes drogues de la famille des strychnées et de quelques préparations faites avec ces drogues. Parmi les produits contenant de la strychnine et de la brucine que le public peut se procurer facilement dans le commerce, je citerai en premier lieu : la *noix vomique* (*Strychnos nuxvomica* L.), qui renferme, d'après mes essais, de 1,167 à 1,121 p. 100 de strychnine et de brucine ¹, puis l'*écorce de fausse angusture* (écorce de l'arbre qui produit la noix vomique), qui contient 2,4 p. 100 de brucine et des traces seulement de strychnine, l'*écorce du strychnos ligustrina*, dans laquelle on ne rencontre également presque rien que de la brucine, etc. La *fève de Saint-Ignace* (*Strychnos Ignatii*, Berg.) renferme 1,39 p. 100 d'un alcaloïde qui est surtout de la strychnine; le *bois de couleuvre* et l'*écorce de la racine du strychnos tieuté* servent à la préparation des poisons dont les Javanais enduisent leurs flèches (*Upas tieuté* ²); on retrouve ces mêmes alcaloïdes dans quelques autres poisons indiens ³.

¹ *Pharm. Zeitsch. f. Russland*, t. IV.

² Mankopf y a signalé de 60 à 62 p. 100 d'alcaloïdes. *Wiener med. Wochens.*, 1862, nos 30 et 31. Voy. *ib.*, la relation d'un empoisonnement dû à l'une de ces flèches.

³ Dans le poison nommé Akazga, voy. *N. Repert. f. Pharm.*, t. XVII, p. 367.

Parmi les préparations pharmaceutiques dont l'activité est due à la strychnine et à la brucine, nous citerons celles que l'on obtient avec la noix vomique : la teinture et les extraits alcooliques et aqueux. On prescrit plus souvent, de nos jours, les alcaloïdes à l'état de pureté parfaite, et plus souvent encore, à cause de leur plus grande solubilité, quelques-uns de leurs sels : le *chlorhydrate*, l'*acétate*, l'*azotate* et le *sulfate de strychnine*. On se sert aussi de la strychnine pour détruire les animaux malfaisants (rats, souris, loups, renards, lions, etc.). On a tenté, en Angleterre notamment, de mettre à profit son amertume si prononcée pour économiser le houblon dans la préparation de la bière, et actuellement on peut constater de temps en temps la présence de la strychnine dans cette boisson.

Depuis quelques années, on observe assez fréquemment des empoisonnements par la strychnine. La brucine seule n'a jamais été employée dans un but criminel; elle est, du reste, bien moins toxique que la strychnine.

§ 165. **Action physiologique de la strychnine.** — La strychnine est certainement l'un des poisons les plus redoutables que nous connaissions; des doses relativement très faibles amènent une mort très rapide, que le toxique ait été administré par la bouche, par l'anus, par la voie hypodermique ou par injection dans le sang. Nous ne connaissons pas exactement le mode d'action de la strychnine, mais nous savons que de l'estomac et de l'intestin elle passe rapidement dans le sang et qu'elle est éliminée partiellement par les urines ¹. Le foie paraît avoir la propriété d'enlever la majeure partie de cet alcaloïde au sang et de le localiser pendant quelque temps; la résorption se fait ensuite peu à peu, et l'élimination s'effectue par les urines. On n'est pas pour cela toujours certain, du moins chez les chiens et les chats, de pouvoir découvrir le poison dans le sang et les organes riches en sang (le foie excepté), si la mort a eu lieu peu de temps après son administration.

¹ Si l'on ne peut pas toujours découvrir le poison, cela est certainement dû fréquemment à la méthode employée pour la séparation et quelquefois aussi à ce que l'urine est soumise à l'analyse trop tôt ou trop tard. Je dois faire cette objection notamment au travail de Cloetta. Voy. *Virchow's Archiv. f. path. Anat.*, t. XXXV, p. 369.

Dans des recherches faites sous ma direction par *G. P. Masing*, on a obtenu tantôt un résultat positif tantôt un résultat négatif. Il administra à des chiens des doses journalières d'alcaloïde assez fortes, mais insuffisantes cependant pour amener une mort rapide; l'urine de ces animaux ne renfermait pas d'alcaloïde pendant les premières heures; mais plus tard, même lorsqu'on eut cessé l'administration du poison, on trouva dans cette excrétion pendant plusieurs jours des quantités appréciables de strychnine. *P. v. Rautenfeld*, en effectuant, sur ma demande, des expériences avec l'urine d'hommes auxquels on administra pendant longtemps de l'azotate de strychnine à dose médicinale, a trouvé qu'une heure seulement après l'ingestion de 2 milligr. l'urine contenait assez de strychnine pour fournir les réactions chimiques de cet alcaloïde, mais il est aussi arrivé plusieurs fois qu'après l'administration de 3 milligr. il n'était pas éliminé par l'urine, dans les trois premières heures, assez d'alcaloïde pour que l'on pût obtenir les réactions physiologiques sur la *Rana temporaria*. L'urine éliminée par le second malade dans les vingt-quatre heures suivantes renfermait toutefois une quantité assez grande de strychnine pour produire le tétanos au bout de six minutes. A la suite de l'administration d'une seule dose de 3 milligr., l'urine de deux malades demeura si riche en strychnine pendant les soixante premières heures que l'alcaloïde séparé de l'urine éliminée dans les dernières heures produisait encore le tétanos chez les grenouilles. Chez un malade auquel on administra pendant quelque temps deux fois par jour 1 milligr. de strychnine, — en tout 6 milligr., — l'urine resta encore pendant trente à trente-six heures après la dernière dose assez riche en strychnine pour que celle-ci pût être décelée à l'aide des réactifs chimiques. A la suite de l'ingestion de plusieurs doses de 2 à 3 milligr., on put, pendant cinq à six jours, trouver de la strychnine dans l'urine, du moins des traces. Suivant *Plugge*, il est probable que la strychnine se décompose, peut-être s'oxyde, partiellement du moins, dans l'organisme; mais dans les expériences effectuées par *Rautenfeld* on n'a trouvé aucun corps correspondant au produit d'oxydation dont parle *Plugge*; ces expériences montrent, toutefois, que, dans l'urine de l'homme, on peut

isoler à l'état pur presque 50 p. 100 de la strychnine administrée à doses médicales. La strychnine se retrouva dans le foie, même lorsque l'animal avait vécu plusieurs jours après son ingestion. Nos résultats concordent avec ceux que *Husemann* avait obtenus antérieurement. L'analyse chimique du foie devra donc *toujours* être entreprise, lorsqu'on soupçonne un empoisonnement par la strychnine. *Hérath* a réussi à isoler ce toxique du foie, du sang, du cœur et de l'urine. D'autres personnes en ont constaté la présence dans le lait d'animaux intoxiqués. *Gay* ¹ a isolé la strychnine de quelques parties spéciales du système nerveux, comme la moelle allongée, le pont de Varole, etc., et j'en ai moi-même plus tard décelé la présence dans ces mêmes organes aussi bien chez l'homme que chez les animaux ².

Chez des chiens et des chats morts au bout d'une demi-heure environ, empoisonnés par la strychnine, j'ai pu constater la présence du toxique dans toute la moitié supérieure de l'intestin grêle.

Il ne fut pas toujours possible de retrouver la strychnine dans le foie et dans le sang d'un animal qui périt très rapidement à la suite d'une injection sous-cutanée d'acétate. Cette question mérite cependant d'attirer l'attention des observateurs, car nous avons vu que certaines flèches sont empoisonnées par une préparation à base de strychnine.

Les crampes tétaniques, que l'on observe toujours après l'ingestion de fortes doses de strychnine, indiquent que cet alcaloïde irrite le système nerveux et principalement les nerfs qui animent les muscles volontaires. L'autopsie n'a pas encore révélé de lésions constantes; le cœur, les gros vaisseaux, les poumons, les méninges et la moelle sont gorgés de sang; la rigidité cadavérique se produit très vite (comme dans le choléra), mais tous ces symptômes peuvent se présenter

¹ *Med. Centrabl.*, 1866.

² *Beitr. z. gericht. Chem.*, p. 185. Voy. aussi *Masing*, *Beitr. z. gericht. chem. Nachweis des Strychnins und Veratrins*, Diss. Dorpat, 1868; *Pander*, *Beitr. z. gericht. chem. Nachweis des Brucins*, etc., Dissert. Dorpat, 1871; *Plugge*, *Arch. f. Pharm.*, t. XXI, p. 621 (1883); *Kratter*, *Wiener med. Wochensch.*, 1882, n^{os} 8, 9 et 10; *Rautenfeld*, *Ueber die Ausscheidung des Strychnins*, Dissert. Dorpat, 1884; *Dragendorff*, *Pharm. Ztsch. f. Russland*, 1884.

dans d'autres cas. La brucine se comporte comme la strychnine, mais elle est bien moins énergique; on peut consulter à cet égard les travaux d'Abée et de Falk¹. Elle se localise dans les mêmes organes que la strychnine.

§ 166. **Séparation de la strychnine.** — On peut se servir, pour la *séparation de la strychnine*, soit du procédé de Stas, soit de celui d'Erdmann-Uslar. Lorsqu'on fait usage du premier procédé, il ne faut pas oublier que la strychnine n'est pas très soluble dans l'éther, surtout lorsqu'elle est passée de l'état amorphe à l'état cristallisé. Je recommande tout spécialement l'emploi de la benzine pour la séparation de la strychnine. A l'aide de la méthode recommandée par moi dans le § 161, j'ai pu retrouver 0,00005 gr. de strychnine dans 100 c. c. d'urine. Le chloroforme peut être employé également avec avantage; l'éther de pétrole ne dissout pas facilement l'alkaloïde, mais on peut néanmoins s'en servir pour séparer la strychnine d'autres alkaloïdes qui sont solubles comme elle dans le chloroforme, la benzine, l'alcool amylique et l'éther.

§ 167. **Méthodes de Janssen, de Graham et Hofmann, etc.** — Janssen² a modifié récemment le procédé de Stas pour la recherche de la strychnine. La matière est finement divisée, mise en contact avec le double de son volume d'alcool, additionnée de 2 grammes d'acide tartrique (l'auteur ne dit pas si cette quantité est toujours suffisante) et chauffée à 70°. Le liquide refroidi est filtré et évaporé à une basse température; on enlève mécaniquement les corps gras et albuminoïdes qui se séparent petit à petit, et l'on évapore à siccité. On fait digérer le résidu desséché, pendant vingt-quatre heures, avec de l'alcool absolu, on filtre et on évapore. Le résidu de l'évaporation est redissous dans 25 à 30 c.c. d'eau distillée; on y ajoute 2 grammes de carbonate de sodium finement pulvérisé et l'on filtre très rapidement, s'il se forme un dépôt de corps étrangers. La strychnine reste en solution à la faveur de l'acide carbonique; mais elle se précipite quand on chauffe, dès que ce gaz se volati-

¹ *Ueber den Einfluss des Brucins auf den thierischen Organismus*, Marburg, 1864; et *Zeitsch. f. ger. Med.*, 1875, n° 2.

² *Zeitschrift. f. anal. Chemie*, t. IV, p. 48.

lise. Le dépôt est recueilli sur un filtre de papier suédois, et redissous sur le filtre dans de l'eau aiguisée au 1/200 par de l'acide sulfurique; le liquide filtré est neutralisé par le carbonate de potassium et agité avec six fois son volume d'éther. Le résidu étheré est soumis à l'examen des réactifs spéciaux. Ce procédé ne mérite pas d'être recommandé ¹.

Graham et Hofmann ² ont proposé la méthode suivante pour rechercher la strychnine dans la bière. *Macadam* ³ et d'autres auteurs l'ont étendue à la recherche d'un certain nombre d'autres alcaloïdes contenus dans les cadavres. On commence, si la matière suspecte n'est pas liquide, par faire macérer les parties solides avec de l'eau aiguisée d'acide oxalique; le liquide filtré est porté à l'ébullition et filtré; on lui incorpore ensuite du charbon de sang (30 grammes pour un litre de liquide) et l'on secoue de temps en temps pendant douze à vingt-quatre heures, puis on filtre. Le charbon est lavé à deux reprises différentes avec de l'eau; on le transvase ensuite dans une fiole contenant de 120 à 130 c. c. d'alcool à 90° et l'on fait bouillir pendant une demi-heure; la fiole est fermée par un bouchon traversé par un tube assez long pour que les vapeurs se condensent et retombent. On filtre bouillant; le liquide alcoolique est évaporé, repris par un peu d'eau alcalinisée avec de la potasse et agité avec de l'éther. La solution étherée abandonne l'alcaloïde dans un état de pureté assez grand pour que l'on puisse essayer sans nouvelle purification toutes les réactions de coloration. Comme on le voit, cette méthode repose sur la propriété que possède le charbon animal d'enlever l'alcaloïde et ses sels à leurs solutions aqueuses et de l'abandonner ensuite à l'alcool bouillant. Elle convient très bien pour la recherche de la strychnine, mais elle ne donne pas d'aussi bons résul-

¹ Voy., à ce sujet, *Pharm. Zeitsch. f. Russland*, t. V, p. 85.

² *Annal. d. Chem. u. Pharm.*, t. LXXXIII, p. 39. On prépare le charbon nécessaire en desséchant du sang et en l'incinérant à une très basse température; le résidu trituré est épuisé par de l'eau bouillante, puis par de l'acide chlorhydrique moyennement concentré et ensuite par de l'eau. Le résidu desséché est chauffé au rouge sombre dans un creuset hermétiquement fermé; la poudre doit être introduite immédiatement dans un flacon bien bouché.

³ *Pharmaceut. Journ. and. Trans.*, t. XVI, p. 120 et 160.

tats pour celle de la plupart des autres alcaloïdes. En outre, l'absorption de la strychnine est plus ou moins complète, suivant que le liquide à traiter par le charbon animal contient plus ou moins de matières étrangères (acide libre, etc.), et suivant que le charbon a été préparé à une température plus ou moins élevée. Pour ces raisons, un commençant surtout fera bien de ne pas suivre ce procédé.

Je ne dirai rien des procédés qui consistent à isoler la strychnine à l'aide de l'hydrate d'oxyde de plomb, du sous-acétate de plomb, du sublimé corrosif et de quelques autres solutions métalliques.

§ 168. **Caractères chimiques de la strychnine.** — L'alcaloïde a été isolé; il reste à démontrer que ce corps est bien de la strychnine.

La *strychnine* se dépose facilement à l'état cristallisé de ses solutions dans l'alcool, l'éther, l'alcool amylique, le chloroforme, la benzine et l'éther de pétrole; les cristaux appartiennent au système rhomboédrique (prismes quadrangulaires à pointements très divers). Elle est blanche et inaltérable au contact de l'air. L'eau en dissout très peu; 6667 d'eau froide et 2500 d'eau bouillante dissolvent une partie de strychnine (*Pelletier*)¹; l'ammoniaque libre et la potasse caustique ne modifient pas cette solubilité. *Merck* a constaté que la strychnine était insoluble dans l'alcool absolu; l'alcool à 0,936 de densité en dissout à froid 0,415 p. 100, celui de 0,863 à froid, 0,833 p. 100 (10 p. 100 quand on chauffe) (*Wittstein*), et celui à 0,815, 0,936 p. 100 (*Dragendorff*). L'éther du commerce n'en dissout que 0,08 p. 100; elle est même complètement insoluble dans l'éther absolu. L'alcool amylique en dissout 0,55 et la benzine 0,607 p. 100 à la température ordinaire. Le chloroforme en dissout 14,3 d'après *Schlimpert* et 20 p. 100 d'après *Pettenkofer*; la glycérine en dissout 0,33 p. 100 d'après *Cap* et *Garrot*. La solution alcoolique de strychnine pure dévie la lumière polarisée à droite; les solutions acides possèdent un pouvoir rotatoire beaucoup moindre. Toutes les solutions de strychnine ont

¹ A moins d'une mention spéciale, la strychnine dont il est question ici et dans les indications suivantes est l'alcaloïde *cristallisé*, tel qu'on le rencontre ordinairement.

une saveur amère caractéristique, que l'on perçoit encore facilement en goûtant la solution aqueuse diluée au centième ¹. Sa dissolution alcoolique bleuit fortement le papier de tournesol. Nous avons déjà dit que la strychnine pouvait être sublimée; si l'on chauffe trop brusquement, elle se charbonne en se boursouflant beaucoup.

Les acides sulfurique, azotique et chlorhydrique étendus, les solutions aqueuses d'acide oxalique, tartrique, etc., dissolvent très bien la strychnine et la transforment en sels neutres. Les solutions sont précipitées par l'ammoniaque (lentement), par la potasse et par la soude à l'état cristallisé; l'ammoniaque en excès redissout le précipité, mais la strychnine ne tardant pas à passer à la modification cristalline se précipite sous forme de cristaux. Une solution acidulée de strychnine, neutralisée à froid par une solution de carbonates ou de bicarbonates alcalins, ne précipite pas; la strychnine reste dissoute à la faveur de l'acide carbonique et ne se précipite que par l'ébullition (§ 167). Les sels de strychnine dont l'acide n'est pas coloré sont incolores. L'*azotate* se dissout dans 50 parties d'eau froide et 2 d'eau bouillante; le *sulfate* exige 10 parties d'eau; l'*acétate* et le *chlorhydrate* sont encore plus solubles.

Il me reste à passer en revue les divers réactifs que l'on peut employer pour caractériser la strychnine.

Le *chlorure platinique* donne dans les solutions de strychnine un précipité blanc jaunâtre, à peine soluble dans l'eau et dans l'éther et difficilement soluble dans l'alcool bouillant. La solution alcoolique bouillante laisse déposer la combinaison sous forme de masses cristallines qui ont l'aspect de l'or mussif. Cette réaction se produit encore dans les solutions *au millième*. Le précipité produit par le *chlorure aurique* est également peu soluble dans l'eau et dans l'éther, très soluble au contraire dans l'alcool; il se dépose de cette dernière solution sous forme de cristaux d'un jaune orangé. Ce réactif précipite encore les solutions *au dix-millième*.

¹ D'après quelques auteurs, 1/420000 de strychnine communiquerait encore à l'eau une saveur amère perceptible. Hérapath reconnaît à ses caractères chimiques la strychnine dans 6 milligrammes d'une solution au 1/7000.

L'*acide picrique* donne encore un précipité cristallin vert jaunâtre dans une solution qui, par goutte, ne renferme que 1/20000 de gramme d'alcaloïde. L'*acide tannique*, d'après de Vry et Burg, précipite des solutions ne renfermant qu'un vingt-cinq-millième de gramme.

L'*iodure de potassium iodé* (ou la teinture d'iode) produit, dans les solutions aqueuses et alcooliques de chlorhydrate de strychnine, un précipité couleur kermès. Le précipité est soluble dans de l'alcool bouillant; cette solution abandonne par le refroidissement des cristaux prismatiques colorés en rouge brun, qui sont bi-réfringents. Ce réactif précipite des solutions qui ne renferment que 12 dix-millièmes de milligramme d'alcaloïde.

Le *bichromate de potassium* (au 1/200) colore en jaune les solutions de strychnine acidulées par l'acide sulfurique, et en précipite immédiatement des cristaux aiguillés (non des prismes) d'un jaune d'or. Cette réaction se produit également d'une manière très nette avec la strychnine sublimée ou le résidu de l'évaporation de la solution aqueuse. Elle est très sensible et réussit encore avec des liquides qui ne contiennent que deux centièmes de milligramme d'alcaloïde. L'*acide sulfurique concentré* dissout les cristaux et les colore en bleu foncé.

C'est là la *réaction caractéristique* de la strychnine ¹. La coloration bleue se manifeste également, quand on introduit une parcelle de bichromate dans une solution sulfurique refroidie. La couleur est très fugace, elle passe au violet, puis au rouge cerise et disparaît rapidement. Lorsqu'on a à sa disposition une certaine quantité d'alcaloïde et qu'on n'a pas à craindre que l'acide sulfurique se dilue par trop, on peut se servir d'une solution de bichromate de potassium que l'on introduit, goutte à goutte, à l'aide d'une baguette de verre dans la solution aqueuse de strychnine. L'emploi du sel solide est toujours à recommander, lorsqu'on ne possède qu'une quantité très faible de toxique; on en introduit

¹ J'indiquerai d'abord à propos de chaque alcaloïde sa réaction caractéristique; les autres réactions que je décrirai ne doivent être essayées que lorsque la première a été tentée et que l'on a encore assez de matière à sa disposition.

un fragment gros comme la tête d'une épingle dans la solution sulfurique, et, en remuant les surfaces, on voit de temps en temps se produire des stries colorées en bleu. On a proposé de remplacer le bichromate par le prussiate rouge, le peroxyde de plomb ¹, les acides hypermanganique, chlorique, iodique et leurs sels, le permanganate de potasse; toutes ces substitutions ne présentent aucun avantage ². Il faut employer, pour ces essais, l'alcaloïde libre ou le sulfate, parce qu'un excès d'acide azotique ou chlorhydrique peut entraver la réaction; pour le même motif, l'hypermanganate de potassium doit être exempt de chlorure. Une très bonne manière de faire cet essai est la suivante : le résidu laissé par la solution de l'alcaloïde dans un verre de montre est mis en contact avec une solution aqueuse très étendue de bichromate; on décante le liquide, on dessèche les cristaux avec un morceau de papier à filtre, et on arrose le tout avec de l'acide sulfurique concentré (*Otto*). Je préfère maintenant à ce dernier l'acide trihydroté ($\text{SO}_4\text{H}^2 + 2\text{H}_2\text{O}$). La réaction se produit, il est vrai, un peu plus lentement, mais l'acide de cette concentration ne colore pas un certain nombre de substances étrangères qui pourraient l'être par un acide plus concentré et masquer la réaction principale. La réaction avec l'acide sulfurique et le bichromate de potassium peut ainsi être effectuée sur le phosphomolybdate de strychnine. Le *bioxyde de manganèse* produit une coloration rouge jaunâtre très foncée, qui persiste assez longtemps, lorsqu'on ajoute goutte à goutte 4 à 6 fois le volume d'eau distillée. La solution devient violet pourpre, lorsqu'on la neutralise exactement par de l'ammoniaque; sursaturée, elle devient jaune. L'*acide iodique* colore en rouge fugace; cette couleur passe rapidement au rouge brun, qui persiste très longtemps. *Letheby* propose de décomposer la strychnine en solution sulfurique par l'électricité; le liquide est placé dans une capsule de platine qui communique avec le pôle positif d'une pile; on y introduit un fil de platine en communica-

¹ Dans ce cas, il est bon d'ajouter à l'acide sulfurique 1 p. 100 d'acide azotique concentré.

² Wenzell, *Vtjschrift f. Pharm.*, t. XX, p. 201, recommande l'emploi de l'hypermanganate comme plus sensible; mais je ne suis pas du même avis et je préfère toujours celui du bichromate.

tion avec le pôle négatif de la pile, qui ne doit pas être très puissante; un élément de *Bunsen* suffit. Le liquide devient rouge pourpre. Cet essai ne doit être entrepris que lorsqu'on a assez de matière à sa disposition; la réaction du bichromate et de l'acide sulfurique suffit dans tous les cas. *De Vrij* et *Burg* ont retrouvé ainsi un millième de milligramme d'alcaloïde (*Jordan* et *Hérath* n'en ont retrouvé que 12 dix-millièmes de milligramme); d'après mes propres essais, la sensibilité indiquée par *De Vrij* et *Burg* est encore plus grande.

Il me reste à parler d'un nouveau réactif d'oxydation des alcaloïdes, dû à *Sonnenschein*: je veux parler de l'oxyde de cérium¹. Ce réactif, mis en présence de la solution sulfurique concentrée de strychnine, produit la même réaction que le bichromate; mais la coloration bleue est bien plus stable; elle vire lentement au rouge cerise et persiste à cet état pendant plusieurs jours. Cette réaction réussit encore avec un millième de milligramme d'alcaloïde. *Sonnenschein* considère son réactif comme plus sensible que le bichromate, mais je dois faire remarquer que, ainsi qu'il est dit plus haut, on a obtenu aussi avec ce dernier la coloration bleue avec la quantité d'alcaloïde indiquée par *Sonnenschein*.

Cet oxyde ne réagit pas seulement sur la strychnine, mais encore sur quelques autres solutions sulfuriques d'alcaloïdes:

La brucine se colore en orangé, puis en jaune;

La morphine, en couleur olive, puis en brun;

La narcotine, en couleur cerise brunâtre foncée, qui vire au rouge cerise franc;

La codéine, en vert olive, puis en brun;

La quinine, en jaune pâle;

La vératrine, en brun rougeâtre;

L'atropine, en jaune brunâtre (teintes fausses);

La solanine, en jaune, puis en brun;

L'émétine, en brun;

La colchicine, en vert, puis en brun sale;

L'aniline se colore en bleu; la coloration commence aux bords. (L'acide sulfurique trihydraté et l'oxyde de cérium communiquent immédiatement au mélange une couleur

¹ *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, t. III, p. 633.

violette qui persiste pendant quelques heures; on obtient encore une couleur violette très faible avec de l'acide concentré [SO^4H^2] étendu au huitième.)

La conicine se colore en jaune clair;

La pipérine, en brun foncé, qui paraît presque noir;

Avec la cinchonine et la théine, le mélange reste incolore, d'après *Sonnenschein* ¹.

L'acide trihydraté produit de même, avec l'oxyde de cérium, la réaction caractéristique de la strychnine; la curarine, au contraire, ne s'est colorée que lentement en bleu, et la teinte n'a pas viré au rouge. Ce dernier alcaloïde ne se colore, du reste, pas en bleu par le bichromate.

Nous devons également donner ici quelques indications particulières sur la réaction avec l'acide sulfovanadique dont il a été déjà parlé précédemment (§ 159, *f*). Le passage du bleu au violet bleu et au rouge a lieu beaucoup plus lentement qu'avec l'acide sulfurique et le bichromate, et l'on peut considérer comme un autre avantage la coloration rouge qui, après la disparition de la réaction proprement dite, peut être produite par addition d'eau. Un millième de milligramme de strychnine pure donne encore très nettement la coloration bleue, etc., avec le réactif préparé avec l'acide sulfurique monhydraté. La coloration obtenue par *Rautenfeld* avec de la strychnine isolée de cadavres était parfois encore plus nette avec le réactif fait avec l'acide bihydraté.

J'indiquerai, en parlant de l'aniline (§ 272), la manière de différencier ce corps d'avec la strychnine. Les combinaisons *méthyl* et *éthylstrychnine*, qui possèdent les mêmes réactions chimiques que la strychnine, n'en ont pas les propriétés toxiques redoutables; on pourrait donc avoir à craindre, dans certains cas, des confusions regrettables, si l'on soumettait à des essais physiologiques le composé qu'on a isolé ². La réaction du bichromate n'est pas entravée par la

¹ C'est-à-dire qu'il ne subit pas de changement, car la solution dans l'acide sulfurique est rouge brunâtre.

² Ces deux dérivés de la strychnine se dissolvent du reste encore plus difficilement qu'elle dans l'éther de pétrole, lorsqu'ils sont contenus dans le liquide aqueux ammoniacal; ils se comportent comme la strychnine vis-à-vis de la benzine, du chloroforme et de l'alcool amylique.

présence de petites quantités d'amidon, de dextrine, d'émétique, d'acide tartrique, de crème de tartre ¹, etc.; le sucre, au contraire, masque la réaction. Les procédés de *Stas*, d'*Erdmann-Uslar* et le mien éliminent, du reste, tous ces corps très facilement, et lorsqu'on a à analyser, par exemple, des poudres, des médicaments, etc., dans lesquels se trouvent ces substances, on peut facilement isoler la strychnine d'après les méthodes indiquées.

On a vu, par suite de méprises fâcheuses, la *santonine* être mélangée de strychnine; j'ai pu retrouver facilement ce dernier corps dans un mélange au 1/30, en consacrant à l'examen un centigramme, qui ne renfermait par suite que 0,00032 gr. d'alcaloïde. La santonine, en suivant nos procédés de séparation, ne pourra jamais accompagner la strychnine.

D'autres alcaloïdes peuvent être mélangés avec la strychnine; je citerai notamment la *brucine*, qui l'accompagne toujours lorsque l'empoisonnement par la strychnine a été provoqué par l'une des drogues contenant les deux alcaloïdes. De très grandes quantités de brucine peuvent masquer la réaction de petites quantités de strychnine; mais cette circonstance ne se présente que rarement, car la noix vomique, la fève de Saint-Ignace et les préparations médicales faites avec ces drogues ne contiennent pas assez de brucine pour que cet effet se produise. La couleur, due au bichromate et à l'acide sulfurique, pourra tout au plus devenir un peu plus rouge; il est du reste facile, pour éviter toute méprise, de séparer ces deux alcaloïdes (voy. § 159 et aussi § 173 et 175).

La présence de la strychnine peut être constatée facilement dans un mélange de *quinine* et de *cinchonine*, lorsque ces deux alcaloïdes ne prédominent pas trop ². Dans les

¹ Voy. Brieger, *Jahrb., f. pr. Pharm.*, t. XX, p. 87. — Erdmann et Marchand, *J. f. pr. Chem.*, t. XXXI, p. 374. — Vogel, *Buchn. Repert.*, t. II, p. 560. — Gorup-Besanez, *Handw. f. Chem.*, t. I, p. 468. — Hagen, *Annal. f. Ch. u. Pharm.*, t. CIII, p. 159.

² Vogel, *loc. cit.*, et Brieger, *loc. cit.* Ce dernier dit que la réaction est troublée. Le premier fait disparaître ces inconvénients en dissolvant au préalable l'alcaloïde dans de l'acide sulfurique, ce qui doit toujours être recommandé.

expériences que *G. P. Masing* a entreprises à ce sujet, 0,025 milligr. de sulfate de strychnine purent être retrouvés dans 20 fois leur poids de sulfate de quinine et 0,004 milligr. de sulfate de strychnine dans 33 fois leur poids de *caféine*. La vératrine n'entrave pas la réaction caractéristique de la strychnine, surtout lorsqu'on se sert de l'acide trihydraté. Pour la recherche de la strychnine à côté de l'*émétine*, voy. § 202.

La *morphine* et la *strychnine* peuvent se rencontrer simultanément dans les liquides de l'estomac, puisque la *morphine* a été proposée comme contre-poison de la *strychnine*. *Worsley*¹ dit que la présence de la *morphine* empêche la réaction du bichromate, mais *Reese*² a fait voir que cet effet ne pouvait se produire que lorsque le mélange renfermait un notable excès de *morphine*. Il a réussi à déceler 1/50000 de gramme dans un mélange à parties égales des deux alcaloïdes; 1/30000 seulement, lorsqu'il y avait, pour 1 de strychnine, 2 de *morphine*; 1/15000, 1/10000, 1/8000, 1/1000 et 1/500, lorsque la proportion de *morphine* devenait le triple, le quadruple, le quintuple, le décuple, le vingtuple de celle de la strychnine. La limite de la sensibilité est plus grande encore, car *G. P. Masing* a pu retrouver 1/5000 dans le mélange de 1 de strychnine et de 10 de *morphine*. On peut, du reste, toujours séparer facilement ces deux alcaloïdes, si ce n'est à l'état de pureté absolue, au moins dans un état qui permette facilement de constater leurs caractères de coloration.

La *curarine* donne avec le bichromate et l'acide sulfurique concentré (mais non avec l'acide trihydraté, voy. plus haut) une coloration analogue à celle produite par la strychnine; il y a cependant quelques petites nuances que je vais signaler et qui permettent d'éviter l'erreur. La coloration due à la *curarine* n'est pas aussi fugace; le changement de couleur du violet au rouge cerise est plus lent, mais la coloration rouge finale persiste pendant quelques heures, parfois même pendant quelques journées. La *curarine* se colore du reste immédiatement par l'acide sulfurique. Les procé-

¹ Canstatt, *Jahrb. f. Pharm.*, t. XX.

² *Pharm. Zeitsch. f. Russland.*, t. I.

dés de *Stas*, d'*Erdmann-Uslar* et le mien séparent, du reste, nettement ces deux alcaloïdes. Nous n'avons donc aucune crainte à avoir à cet égard, dans le cas où la curarine eût été employée comme contre-poison de la strychnine.

Il sera question, à la suite de la brucine, des alcaloïdes du quebracho et du peréira, qui peuvent également donner lieu à une confusion avec les alcaloïdes des strychnées.

§ 169. **Gelsémine; sa distinction d'avec la strychnine; empoisonnement par le gelsemium.** — La recherche de la *gelsémine*, l'alcaloïde contenu dans les racines du *Gelsemium sempervirens*, est effectuée d'après des méthodes et des réactions à peu près semblables à celles employées pour la strychnine. La racine de gelsemium, importée de l'Amérique du Nord, est maintenant fréquemment employée comme médicament et elle a déjà donné lieu à plusieurs empoisonnements. La gelsémine peut aussi être isolée de sa solution ammoniacale par agitation avec l'éther de pétrole, la benzine et le chloroforme, et avec l'acide sulfurique et le bichromate de potassium (ou l'oxyde de cérium) elle donne des réactions qui ressemblent tellement à celles de la strychnine que le résultat d'une analyse chimico-légale faite en vue de la recherche de cette dernière ne pourrait pas être considéré comme probant, si l'on voulait baser la recherche uniquement sur cette méthode de séparation et sur ces réactions. C'est pour cela que j'ai engagé le *D^r E. Schwarz*¹ à entreprendre des expériences, afin d'établir la distinction entre l'empoisonnement par le gelsemium et celui par la strychnine; ces expériences ont donné les résultats suivants :

1^o Comme la strychnine, la gelsémine n'est pas enlevée à ses solutions acides par l'éther de pétrole, la benzine et le chloroforme, qui l'isolent au contraire de ses solutions rendues ammoniacales.

2^o La gelsémine, difficilement soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, dont la réaction est fortement alcaline et qui n'a pas encore été obtenue à l'état cristallisé, se dissout dans l'acide sulfurique concentré en donnant une liqueur rouge jaunâtre ou

¹ *Der forens. chem. Nachw. des Gelsemins*. Diss. Dorpat, 1882. Voy. aussi Dragendorff, *Ph. Zeitsch. f. Russland*, 1882.

brunâtre (la strychnine donne avec SO^4, H^2 une solution incolore). Mélangée avec une solution épaisse de sucre et de l'acide sulfurique, elle se colore en rouge (mais pas la strychnine); chauffée avec de l'acide perchlorique, elle se colore en jaune (la strychnine en brun rougeâtre), mais elle est troublée par l'eau de chlore (même si la solution est diluée au 1/100), comme la strychnine.

3° Après dissolution complète dans l'acide sulfurique concentré, la gelsémine est colorée en rouge et violet (la strychnine d'abord en bleu, puis en violet et rouge) par le bichromate de potassium, en rouge, rouge cerise rosé (la strychnine comme avec le bichromate) par l'oxyde de cérium. Mais, si l'on ne fait qu'humecter avec l'acide sulfurique la gelsémine adhérente au verre de montre, elle réagit comme la strychnine avec le bichromate et l'oxyde de cérium. Si l'on fait agir de l'acide sulfurique trihydraté et du bichromate sur la gelsémine, le mélange devient vert ou vert bleuâtre (la strychnine rouge clair). L'acide sulfurique trihydraté, avec l'oxyde de cérium ou le peroxyde de manganèse ou de plomb, agit de la même manière (voy. aussi § 173). L'acide sulfovanadique colore en pourpre ou en violet rougeâtre.

4° Chez les grenouilles, la gelsémine paralyse d'abord les ganglions centraux sensibles, et ensuite les ganglions moteurs, sans produire de tétanos; chez les animaux à sang chaud, les symptômes se succèdent en sens inverse. 0,5 milligr. produisent déjà, chez la *Rana temporaria*, la paralysie de la respiration; au bout de une heure et demie, même 1 milligr. ne produit pas encore la paralysie du cœur.

5° Les solutions très diluées de gelsémine sont encore précipitées par les réactifs ordinaires. L'iode, le brome, les acides phosphomolybdique et phosphotungstique, l'iodure de mercure et de potassium, l'iodure de bismuth et de potassium donnent encore des précipités avec les solutions de 0,00025 gr. dans 1 c. c. d'eau acidulée, et la plupart des autres réactifs avec 0,001 gr. dans 1 c.c. Des mélanges de ferricyanure de potassium et de perchlorure de fer la gelsémine sépare du bleu de Prusse.

6° Dans les empoisonnements par les racines de gelsé-

mium ou leurs préparations, il ne faut pas oublier que ces produits renferment l'acide *gelsémique*, dont les propriétés offrent beaucoup d'analogie avec celles de l'esculine; l'acide gelsémique est facilement enlevé à sa solution *acide* par le chloroforme, et on le reconnaît aux réactions suivantes : sa solution aqueuse, mélangée avec un peu de potasse, présente une fluorescence bleue très prononcée (en présence d'un peu d'esculéine, la solution est en même temps jaunie par la potasse); elle prend une coloration verte lorsqu'on y ajoute du perchlorure de fer; elle est rougie par l'eau de chlore; sa solution dans l'acide azotique à 1,2 de densité prend une coloration rouge lorsqu'on la traite par un excès de potasse. L'acide gelsémique, qui se rencontre aussi dans la manaca rouge (*Eugenia rubra*), traverse sans altération le corps des grenouilles, comme cela a lieu pour l'esculine. Dans l'urine des animaux qui ont été empoisonnés par le gelsémium sempervirens, on trouve de l'acide gelsémique et quelquefois de la gelsémine, parfois aussi une substance alcaloïdique. — peut-être un produit de décomposition de la gelsémine. On découvre généralement de grandes quantités de gelsémine et d'acide gelsémique dans les matières vomies et dans le contenu de l'estomac et de l'intestin; on ne retrouvera quelquefois que des traces de gelsémine dans le sang, dans le foie et dans d'autres organes. De même que l'esculine, l'acide gelsémique ne semble pas avoir d'action toxique sur les chats et les grenouilles.

§ 170. **Autres réactions de la strychnine.** — On peut aussi soumettre aux réactions suivantes une solution de strychnine dans de l'eau contenant aussi peu que possible d'acide sulfurique.

1. Le ferricyanure de potassium donne un précipité cristallin vert jaunâtre dans les solutions renfermant au moins 1/250 d'alcaloïde. (Le ferrocyanure précipite des prismes carrés, presque incolores dans des solutions au 1/1000.)

2. Le perchlorate de potassium donne un précipité blanc cristallin dans les liqueurs qui renferment plus de 1 pour 100 d'alcaloïde.

3. L'acide periodique donne à chaud une solution d'un rouge foncé, qui abandonne par l'évaporation des cristaux aiguillés rougeâtres.

4. Le sublimé corrosif (mêlé avec un peu de chlorure de sodium) ou le cyanure de mercure donnent naissance à des précipités blancs cristallins dans les solutions au 1/500; le bichromate de potassium ajouté à ce précipité (cette réaction peut se faire au microscope) le colore fortement en jaune; celui de morphine reste incolore.

5. Le sulfocyanure de potassium précipite en blanc cristallin des solutions qui ne renferment que deux centièmes de milligramme.

6. Le nitro-prussiate de sodium (au 1/6) précipite en brun clair cristallisé (*Helwig* dit que la limite de la sensibilité est 1/5000).

7. Le perchlorure de fer donne un précipité brun jaunâtre cristallin, mais peu caractéristique, qui ne se produit plus dès que la solution est diluée au centième.

8. Le chlorure double d'iridium et de potassium (en solution récemment préparée) précipite en brun foncé; le précipité se redissout par l'agitation, mais laisse déposer, après quelque temps, un précipité bien cristallisé; la solution ne doit pas être étendue plus qu'au cinq centième.

9. Le sesquichlorure d'iridium et d'ammonium précipite en blanc; le précipité se dissout par l'ébullition.

10. Le sesquichlorure de rhodium, mêlé de chlorure de potassium, précipite en blanc; le précipité se dissout à chaud et se reprécipite par le refroidissement.

11. Le chlore en excès précipite la strychnine en blanc; le précipité se forme encore dans une solution qui n'en renferme que 2 millièmes de milligramme.

Enfin, il ne faut pas oublier, lorsqu'on a trouvé de la strychnine, d'effectuer sur une grenouille une *expérience physiologique* avec une petite quantité de la substance. Six centièmes de milligramme, injectés sous la peau, détermineraient, d'après *Pickford*¹, de violentes contractions tétaniques. Cet essai doit *toujours* être tenté, surtout si l'on avait lieu de croire que l'on pourrait avoir affaire à de la

¹ Voy. aussi *Falk*, *Vjschr. f. ger. Med.*, 1874, et *Rautenfeld*, qui a découvert que les *Rana esculenta* et *temporaria* offrent une résistance très inégale pour la strychnine. Lorsque ce sera possible, on devra toujours effectuer les expériences physiologiques en vue de la recherche de la strychnine avec la *Rana esculenta*.

méthyl ou de l'éthylstrychnine, à de la gelsémine, de la quebrachine ou de la geissospermine ¹.

Ni la strychnine ni la brucine ne modifient le diamètre de la pupille des animaux supérieurs, lorsqu'on les applique directement; cette dilatation se produit lorsqu'on administre la strychnine à l'intérieur.

Si l'on réussissait à séparer de l'objet soumis à l'essai un des sels ordinaires de la strychnine (acétate, azotate, sulfate), il faudrait se souvenir que ces composés sont plus facilement solubles dans l'eau que l'alcaloïde pur, que du reste ils présentent les réactions indiquées pour l'alcaloïde, et qu'en outre on pourra naturellement reconnaître la nature de l'acide par les réactions employées dans l'analyse inorganique, qui permet de déceler les acides dans les sels de strychnine comme dans ceux des bases minérales ordinaires.

§ 171. **Résistance de la strychnine à la décomposition.**

— La strychnine est certainement un des alcaloïdes qui présente le plus de *résistance à la décomposition*; soumise avec du sucre à la fermentation alcoolique, elle ne se décompose pas. *Macadam* affirme avoir retrouvé l'alcaloïde dans les restes d'animaux empoisonnés trois ans auparavant. *Cloetta, Erdmann et Uslar, Riecker, Heintz* et moi avons confirmé cette grande résistance à la décomposition ².

§ 172. **Brucine.** — La *brucine* (caniramine) peut être séparée, de même que la strychnine, à l'aide des méthodes de *Stas*, d'*Erdmann-Uslar*, d'*Husemann* et de celle indiquée par moi (au moyen de l'éther de pétrole ³ et de la benzine). Elle se distingue de la strychnine par les caractères suivants.

La brucine cristallise de ses solutions aqueuses en prismes

¹ Voy., pour l'action physiologique de la méthylstrychnine, *Schroff, Wiener Aerztl. Wochenblatt*, 1867, et *Brown et Fraser, Jour. f. Anat. Phys.*, t. II, 1868. *Ibid.*, pour les dérivés méthyliques de la brucine, de la codéine, de la morphine, de la nicotine. — Voy. aussi *Compt. rendus*, 1868, et *Faure, Pharmacolog. Studien über schwefelsäure Methylstrychnin*, Dissert. Dorpat, 1880.

² Voy. *Dragendorff, Arch. f. pathol. Anatomie*, 1879.

³ L'éther de pétrole dissout difficilement la brucine; il rend quelquefois des services lorsqu'il n'y a que des traces de cet alcaloïde. La benzine doit, pour cette raison, être préférée.

obliques quadrangulaires, transparents; les cristaux sont efflorescents et renferment 18,5 p. 100 d'eau de cristallisation. Elle cristallise dans l'alcool avec 13,5 p. 100 d'eau de cristallisation. Elle devient anhydre quand on la chauffe à 130° ou qu'on la dessèche dans le vide de la machine pneumatique. La brucine cristallisée fond dans son eau de cristallisation un peu au-dessus de 100°, et se prend en une masse amorphe par le refroidissement. Les solutions dans la benzine, l'alcool absolu et l'alcool amylique laissent généralement déposer l'alcaloïde à l'état amorphe. Une solution de strychnine et de brucine dans la benzine, abandonnée à l'évaporation spontanée, laisse d'abord déposer de la brucine à l'état amorphe sur les bords; la strychnine en cristaux bien formés reste au centre de la capsule. La brucine se dépose à l'état cristallisé par l'évaporation de la solution chloroformique. Chauffée avec précaution (voy. § 159), elle sublime; chauffée au contraire brusquement, elle se décompose comme la strychnine. La brucine effleurie du commerce se dissout dans 850 parties d'eau froide et 500 parties d'eau bouillante (*Pelletier, Caventou-Abl* indiquent d'autres chiffres: 768 parties d'eau froide à 15°). La brucine cristallisée transparente est plus soluble (dans 320 d'eau froide et 150 d'eau bouillante d'après *Dustos*). La saveur des solutions est très amère. L'alcool absolu et celui à 0,936 de densité dissolvent très facilement la brucine d'après *Merck* ¹; le même auteur dit que la brucine est insoluble dans l'éther absolu; la benzine en dissout 1,66 p. 100 d'après mes expériences ²; le chloroforme 56 p. 100 d'après *Pettenkofer* et 14,44 d'après *Schlimpert*; l'alcool amylique la dissout facilement ³, il n'en est pas de même de l'éther de pétrole.

La brucine en solution alcoolique dévie la lumière polarisée à gauche; la déviation est moindre avec les solutions acides. Les acides sulfurique, chlorhydrique, oxalique et

¹ Cap et Garrot disent que l'alcool (densité inconnue) en dissout 66 p. 100.

² J'ai constaté que cette solution de brucine pouvait encore dissoudre 0,806 p. 100 de strychnine, ainsi plus que n'aurait dissous la benzine pure.

³ Voy., pour les solubilités dans les autres dissolvants, Gerhardt, *Chimie organique*, ou Wurtz, *Dictionnaire de chimie*.

tartrique étendus dissolvent la brucine et la transforment en sels blancs généralement cristallisés. La potasse, la soude, leurs carbonates, la magnésie, l'ammoniaque, même la morphine et la strychnine déplacent la brucine de ses sels; les solutions concentrées abandonnent presque toujours l'alcaloïde à l'état amorphe, mais celui-ci ne tarde pas à cristalliser. La manière dont l'ammoniaque se comporte a donné lieu à des indications contradictoires relativement à la solubilité de la brucine dans cet alcali. Si à une solution d'un sel de brucine on ajoute juste assez d'ammoniaque pour que l'acide soit saturé par celle-ci, la brucine se précipite. Si à une solution froide de brucine on ajoute un excès d'ammoniaque, il arrive souvent qu'il ne se forme pas de précipité, parce que, dans ces circonstances, la brucine est dissoute par l'ammoniaque. Si l'on chauffe cette solution pendant longtemps, la brucine se sépare peu à peu en gouttelettes huileuses, qui ne tardent pas à cristalliser. Si l'on abandonne à elle-même, pendant longtemps, la solution ammoniacale de brucine, de façon que l'ammoniaque en excès puisse s'évaporer, de la brucine se sépare à l'état cristallin. — Si à une solution froide de brucine très acide on ajoute du carbonate de soude jusqu'à réaction alcaline, la brucine est, comme la strychnine, maintenue en solution par l'acide carbonique. Si l'on chauffe la solution, la brucine se sépare peu à peu en cristaux nacrés.

Nous savons déjà comment se comporte la brucine avec la plupart des réactifs généraux; je dois cependant ajouter encore quelques mots sur les réactions qu'elle présente avec l'*acide azotique* et avec l'*acide sulfurique mélangé d'acide azotique*, qui sont les meilleurs réactifs que nous possédions pour cet alcaloïde. Je rappellerai d'abord que la belle coloration rouge ne peut être obtenue qu'avec de l'acide sulfurique contenant un peu d'acide azotique. Une confusion avec la vératrine et la salicine est, par suite, impossible (voy. § 194, note 2, et § 222). La réaction réussit très bien lorsqu'on dissout la substance dans l'acide sulfurique trihydraté et qu'on ajoute ensuite un peu d'acide azotique. On a pu retrouver de cette manière un centième de milligramme de brucine contenu dans $1/4$ ou $1/2$ centimètre cube d'acide sulfurique; la présence de la caféine n'entrave

pas la réaction. Des mélanges de 1 centième de milligramme de brucine avec 1 dixième de milligramme de caféine donnent d'une manière très nette la coloration de la brucine, mais la recherche de la caféine par l'eau de chlore et l'ammoniaque ne réussit pas avec des mélanges à parties égales de caféine et de brucine. On peut encore traiter la solution de brucine dans l'acide sulfurique pur par de l'eau bromée. La couleur rouge, que produit l'acide azotique seul (densité de 1,13 à 1,3), vire à l'orangé après un temps très court et passe enfin au jaune. *Cette solution jaune prend une couleur d'un rouge violet très intense par l'addition de chlorure stanneux, de sulfure d'ammonium ou de sulfate de sodium.* On peut déceler par ce moyen un dixième de milligramme de brucine, lorsque sa solution renferme très peu d'acide. *Stanislas Cotton* a observé que la coloration violette passait ultérieurement au vert, mais c'est la conséquence de l'emploi d'un excès de sulfure de sodium. Le vert ne se produit que lorsque l'acide azotique est complètement saturé et qu'il y a un excès de sulfure métallique dans le mélange. Mais cela a lieu également dans le sulfure d'ammonium. La modification de *Cotton* n'est pas applicable dès que le liquide renferme moins de 25 centièmes de milligramme de brucine, parce que le soufre qui se sépare masque les faibles colorations. Pour cette raison, on devra donc aussi employer aussi peu d'acide azotique que possible.

La solution jaune, obtenue par le réactif d'*Erdmann*, se recolore en rouge fugace qui passe au jaune de coing, quand on lui ajoute un petit grain de bioxyde de manganèse; le bioxyde de plomb ne modifie pas la teinte jaune, mais le chromate de potasse la fait passer au vert foncé; la solution jaune étendue de quatre fois son volume d'eau se colore en jaune d'or, quand on la neutralise exactement par l'ammoniaque.

On peut essayer de produire la réaction de l'acide sulfurique et de l'acide azotique dans une solution aqueuse en procédant comme il suit : le liquide additionné de quelques gouttes d'acide azotique est placé dans un verre à pied; on verse de l'acide sulfurique concentré le long des parois, de manière que l'acide tombe au fond sans se mélanger au

liquide; la surface de séparation présentera au bout de peu de temps des zones rouges qui passent à l'orangé et au jaune; en renouvelant avec précaution la surface de séparation, on pourra reproduire un grand nombre de fois cette succession de teintes; $\frac{1}{50}$ de milligramme de brucine suffit.

On peut reconnaître un mélange de strychnine et de brucine, sans les séparer au préalable; on arrose le résidu de l'évaporation avec de l'acide sulfurique trihydraté qui contient un peu d'acide azotique; la coloration rouge qui passe au jaune indique la présence de la brucine; en ajoutant à cette solution sulfurique du bichromate de potassium ou de l'oxyde de cérium, on obtient la coloration bleue caractéristique de la strychnine. 1 et 2 centièmes de milligramme de brucine ont pu être décelés ainsi dans leur mélange avec un dixième de milligramme de strychnine; inversement, la même proportion de strychnine fut reconnue dans son mélange avec le décuple de brucine. Si, d'après *Hager*, on mélange une solution de brucine avec de l'acide sulfurique étendu et du peroxyde de manganèse pulvérisé, il se produit au bout de plusieurs heures une coloration jaune ou rouge de sang. J'ai observé une belle coloration rouge en mélangeant une solution de brucine dans l'acide sulfurique étendu (1 : 8) avec une trace de bichromate de potassium. Dans la solution filtrée, l'acide picrique, mais non le bichromate de potassium, produit un précipité amorphe. Si l'on fait bouillir la liqueur avec de l'acide azotique concentré et si, après refroidissement, on ajoute du protochlorure d'étain, on observe la coloration violette.

Si, d'après *Flückiger*, on chauffe une solution de brucine avec une solution d'azotate de protoxyde de mercure contenant un peu d'acide azotique libre (mais pas assez pour que la coloration rouge se produise à froid), le liquide se colore en beau rouge carmin et peut être conservé ainsi pendant un temps assez long.

Une solution de brucine dans de l'acide sulfurique concentré prend également les teintes rouge, orangée et jaune, lorsqu'on la traite par un peu d'hypermanganate de potassium.

L'acide *phospho-antimonique* donne avec la brucine une réaction caractéristique, qui est la même que celle que pro-

duit le chlore et qui doit être évidemment attribuée à l'excès de chlore, ou de perchlorure d'antimoine, que le réactif renferme toujours.

Le courant de *chlore* colore en rose ou rouge de sang la solution chlorhydrique de brucine, mais ne la précipite pas. Une solution de strychnine *ne se colore pas* dans ces conditions, mais se recouvre d'une écume de strychnine chlorée. L'eau chlorée concentrée colore en rouge clair les solutions concentrées des sels de brucine; l'ammoniaque transforme cette couleur en jaune.

Helwig attache beaucoup d'importance à la réaction de l'*acide chromique* (ou du bichromate); on délaye dans une solution étendue de cet acide le résidu de brucine amorphe fourni par l'évaporation de la solution dans la benzine, l'alcool ou l'alcool amylique; on voit alors (au microscope) se déposer de beaux cristaux prismatiques d'un jaune intense, groupés quelquefois en étoiles et différant complètement par leur forme cristalline de ceux que la strychnine donne dans des conditions identiques. L'aspect de ces cristaux à la lumière polarisée est de toute beauté. La réaction peut aussi se faire avec la brucine sublimée.

Si l'on chauffe la brucine avec de l'acide perchlorique, la solution prend, d'après *Fraude*, une belle couleur rouge (avec la strychnine une couleur madère). On observe une coloration analogue lorsqu'on chauffe avec de l'acide sulfurique étendu (1 : 8) et de *petites* quantités de chlorate de potassium. Mais la brucine partage cette réaction avec l'*aspidospermine*, et aussi un certain nombre de réactions avec la *péréirine* de l'écorce de *geissospermum*. Comme maintenant la *péréirine* dans cette dernière écorce et l'*aspidospermine* dans l'écorce du *quebracho* se trouvent à côté des alcaloïdes *geissospermine* et *quebrachine*, il était nécessaire d'effectuer des recherches exactes sur la distinction des alcaloïdes des strychnées, du *quebracho* et du *péréira*.

C'est ce qui a été fait, sur ma proposition, par le *D^r Czerniewski* ¹.

¹ *Der forens-chem. Nachweis der Quebracho- und Pereiroalkaloïde.* Dissert. Dorpat, 1882. Voy. aussi Dragendorff, in *Pharm. Zeitsch. für Russland*, 1882.

§ 173. **Quebrachine, aspidospermine, geissospermine, péricérine.** — *Czerniewski* et *Schwartz* ont montré que la *quebrachine*, qui, d'après *Hesse*, est difficilement soluble dans l'éther et l'alcool froid, se dissout facilement dans l'alcool bouillant, qu'elle est dissoute par l'acide sulfurique concentré avec une couleur brune, qu'elle prend la même coloration avec l'acide sulfurique et le peroxyde de plomb, qu'elle est colorée en bleu par l'acide sulfurique et le bichromate, ainsi que par le réactif de *Fröhde*, et que dans la réaction du bichromate elle se distingue de la strychnine en ce que les couleurs se succèdent un peu plus lentement avec la *quebrachine*. La *quebrachine* ne donne pas, comme la strychnine, la réaction du bichromate avec l'acide sulfurique trihydraté. De même, la réaction avec l'acide sulfurique et le peroxyde de manganèse, qui est plus belle qu'avec le chromate lorsqu'on emploie l'acide monohydraté, ne réussit pas avec l'acide trihydraté (distinction de la strychnine et de la gelsémine), et les colorations avec l'oxyde de cérium sont moins intenses pour la *quebrachine*. L'azotate de potasse colore en bleu la solution de la *quebrachine* dans l'acide sulfurique concentré, le sucre la colore en rouge (dans les deux cas, la strychnine reste incolore). La distinction importante de la *quebrachine* et de la strychnine à l'aide du réactif de *Fröhde* réussit encore avec 0,0003 gr. Une égale quantité de *quebrachine* en solution dans 1 c. c. d'eau acidulée donne encore avec le chlorure d'or la coloration rouge, mentionnée dans le § 159, 10, réaction qui est également très importante pour la distinction d'avec la strychnine. L'acide sulfovanadique dissout la *quebrachine* en violet, puis en brun, mais la couleur ne vire pas au rouge par addition d'eau.

La *quebrachine* (0,0005 gr.) produit, chez les *grenouilles*, la paralysie des muscles volontaires, le ralentissement ou l'arrêt de la respiration. Par conséquent, lorsque le résultat de la recherche chimique doit être corroboré par des expériences physiologiques, il faudra faire attention à la paralysie des extrémités, aux modifications de la respiration et surtout à l'absence des crampes tétaniques caractéristiques pour la strychnine.

La quebrachine peut de ses solutions aqueuses acidulées être

enlevée par agitation avec le chloroforme et quelquefois en très petite quantité avec la benzine; cette réaction est très importante. En solution ammoniacale, elle se comporte toutefois comme la strychnine avec l'éther de pétrole, la benzine et le chloroforme.

Des expériences effectuées sur des animaux ont montré que la quebrachine traverse l'organisme sans se décomposer, du moins en partie, et qu'elle s'élimine soit par l'urine, soit par les fèces. A la suite de son administration par la bouche, elle doit surtout être recherchée dans les matières vomies, le contenu de l'estomac et de l'intestin, dans le foie et le sang. Elle paraît passer lentement de l'intestin dans le sang ou être éliminée rapidement de ce dernier.

L'*aspidospermine*, qui, d'après *Fraude* et *Hesse*, peut être obtenue en cristaux incolores, est soluble dans 6 000 parties d'eau à 14°, dans 48 parties d'alcool marquant 90° et dans 100 parties d'éther absolu, et elle donne la réaction avec l'acide perchlorique (densité 1,13) mentionnée dans le § 172, ainsi que celle avec le chlorure de platine indiquée dans le § 159; pour sa recherche avec l'acide sulfurique étendu (1 : 8) et le chlorate de potassium, il faut, d'après *Czerniewski*, en ajoutant aussi peu que possible de chlorate, ne chauffer que jusqu'à ce que la coloration rouge commence à paraître, puis laisser reposer à froid. De cette façon, *Czerniewski* a encore obtenu la coloration rouge caractéristique avec 0,0002 gr. Relativement aux spectres des solutions d'*aspidospermine*, de brucine, de strychnine colorées par l'acide perchlorique, voy. *Fraude*, in *Ber. d. d. chem. Ges.*, 1879, p. 1558. — Si sur de l'acide sulfurique concentré on verse une solution d'*aspidospermine* dans l'acide sulfurique étendu (1 : 8), on obtient, d'après *Schwartz*, après addition de quelques grains de chlorate de potassium, une coloration rougeâtre aux surfaces de contact des deux liquides, coloration que l'on observe aussi avec la brucine et la gelsémine. L'*aspidospermine* ne donne pas de réaction colorée avec l'acide sulfurique concentré, avec le réactif de *Fröhde*, avec l'acide sulfosélénique; elle ne se colore qu'en brunâtre avec l'acide sulfurique concentré et le bichromate ou le peroxyde de plomb, en pourpre clair, puis en rouge pourpre avec l'acide sulfovanadique, plus en rouge brique

avec les acides sulfurique et iodique (la brucine de même, la strychnine et la gelsémine plus en rose). Avec le tannin, Czerniewski n'a obtenu de précipité que dans des solutions concentrées; avec l'iodure de potassium, le brome, le bioiodure de potassium et de mercure, l'iodure de potassium et de bismuth il a obtenu des réactions dans les solutions à 1 : 10 000, et avec l'acide phosphotungstique, l'acide picrique, etc., dans des solutions à 1 : 1 000.

L'aspidospermine agit chez les grenouilles (*Rana temporaria*) comme la quebrachine, mais plus faiblement (avec 0,002 gr. l'action n'est que passagère).

L'aspidospermine peut aussi être enlevée par agitation de ses solutions aqueuses *acidulées* avec le chloroforme; en solution ammoniacale, elle se comporte comme la brucine et la strychnine.

Elle paraît se décomposer *peu à peu* dans le corps des animaux (chats), de telle sorte qu'on ne peut plus découvrir dans l'urine et dans les fèces qu'un alcaloïde auquel manquent les réactions les plus importantes de l'aspidospermine. A la suite de son administration par la bouche, on peut généralement la retrouver encore en partie intacte dans l'estomac, l'intestin, et même dans le sang, si la mort est arrivée au bout de peu de temps.

Suivant Hesse, la *geissospermine* est difficilement soluble dans l'eau et l'éther, facilement dans l'alcool; elle donne avec l'acide sulfurique concentré une solution d'abord incolore, puis bleue, avec l'acide sulfurique contenant du peroxyde de fer et le réactif de *Fröhde* une solution bleue immédiatement, avec l'acide azotique une solution rouge pourpre et ensuite orangée; elle est précipitée par les chlorures d'or et de platine, sans donner lieu aux colorations que fournissent la quebrachine et l'aspidospermine. Avec l'acide sulfurique concentré et le bichromate, elle se colore, suivant Czerniewski, comme la strychnine, la quebrachine, etc.

D'après quelques *expériences physiologiques* effectuées par Czerniewski, il est probable que la *geissospermine* produit chez les grenouilles une irritation de la sphère motrice du système nerveux central et la paralysie de la respiration. Czerniewski indique comme différence essentielle entre la strychnine et la *geissospermine* que cette dernière peut être

enlevée de sa solution *acide* par agitation avec la benzine et le chloroforme. De sa solution ammoniacale elle peut être isolée par la benzine et le chloroforme, mais non par l'éther de pétrole. Parmi les réactions colorées mentionnées précédemment, il en est quelques-unes qui peuvent servir pour la distinction de la geissospermine et de la strychnine, tandis que la manière différente dont la geissospermine et la quebrachine se comportent avec le chlorure d'or permet de distinguer ces deux substances (c'est-à-dire lorsque la première ne contient pas de péréirine).

D'après *Hesse*, la *péréirine* est facilement soluble dans l'éther et elle est dissoute par l'acide azotique concentré avec une couleur rouge de sang. *Czerniewski* a trouvé qu'avec le chlorure d'or elle se comporte comme la quebrachine (distinction d'avec la brucine), qu'elle donne avec le chlorure de platine un précipité jaune clair qui devient seulement brunâtre à chaud (distinction d'avec l'aspidospermine), qu'elle ne rougit pas lorsqu'on la chauffe avec une solution d'azotate de mercure et qu'elle ne devient pas violet bleuâtre par l'action de l'acide azotique et du perchlorure d'étain (distinction d'avec la brucine). Du reste, *Czerniewski* a observé que la péréirine réagissait comme la brucine avec l'acide sulfurique, l'acide sulfurique et l'acide azotique (même en solution aqueuse), l'acide sulfurique étendu (1 : 8) et le bichromate.

A la suite de l'emploi de la péréirine chez les *grenouilles*, *Czerniewski* a vu la respiration se ralentir d'abord, puis s'arrêter, sans que les doses administrées aient en même temps produit une excitation de la sphère motrice.

La péréirine en solution *acide*, agitée avec du chloroforme, passa dans ce dissolvant; en solution alcaline, elle fut isolée assez facilement par l'éther de pétrole, ainsi que par la benzine et le chloroforme.

A la suite de l'administration par la bouche d'extraits d'écorce de pereira (chez des chats), on put découvrir de la geissospermine et de la péréirine dans les matières vomies, dans le contenu de l'estomac et de l'intestin, et les quantités trouvées dans les parties supérieures et dans les parties inférieures de l'intestin variaient avec le temps écoulé après l'administration de la substance. On put aussi mettre en

évidence l'un ou l'autre alcaloïde dans le foie, le sang, les poumons; dans l'urine, on trouve surtout de la geissospermine. Il semble que la péréirine se décompose dans le corps plus facilement que la geissospermine.

§ 174. **Autres réactions de la brucine.** — Parmi les autres réactions de la brucine, nous citerons les suivantes :

1. Le ferricyanure de potassium donne un précipité jaune cristallisé, qui, examiné au microscope, se présente sous forme de prismes quadrangulaires.

2. Le sulfoeyanure de potassium, selon la concentration de la solution de brucine, produit un précipité caséux, globulaire ou cristallin, soluble à chaud.

3. Le chlorure double d'iridium et de potassium se comporte comme avec la strychnine; le précipité est cristallisé (prismes à trois pans effilés à leurs deux extrémités).

4. Le mélange de chlorure d'ammonium et de sesquichlorure d'iridium réagit comme avec les sels de strychnine, à la différence près que la solution bouillante du précipité blanc se dépose de nouveau par le refroidissement.

5. Le sel de sodium correspondant donne, d'après *Planta*, un précipité dont la couleur varie du chamois au rouge brun.

6. Le sesquichlorure de rhodium et de sodium se comporte avec la brucine comme avec la strychnine; le précipité blanc se dissout à chaud, mais se reprécipite à l'état cristallin par le refroidissement.

Le précipité jaune d'ocre produit par l'acide phosphomolybdique est encore reconnaissable dans les solutions à 0,1 milligr. par 0,5 c. c. d'eau acidulée par l'acide sulfurique. Il donne la réaction avec l'acide sulfurique et l'acide azotique comme la brucine pure. Il en est de même pour le précipité avec le sulfure d'ammonium.

L'iodure double de potassium et de mercure précipite abondamment dans la solution à 1 : 25 000, faiblement dans celles à 1 : 50 000; cette dernière donnée a été vérifiée par *Meyer*.

L'iodure de potassium et de bismuth donne encore un précipité dans les solutions à 1/5000, l'iodure de potassium et de cadmium dans celles à 1/2000.

L'iodure de potassium iodé précipite encore dans une solu-

tion à 1/50 000, l'acide tannique dans une solution à 1/2000, le chlorure d'or dans une solution à 1/25 000, le chlorure de platine dans une solution à 1/1000.

On a pu retrouver 2 milligrammes de brucine dans 100 c. c. de sang qui avaient été abandonnés pendant plus de trois mois d'été à la putréfaction.

§ 175. **Empoisonnement par les produits des strychnées.** — L'empoisonnement peut être dû à la strychnine, à la brucine ou au mélange de ces deux alcaloïdes tel qu'on le rencontre dans les produits de la famille des strychnées. *Il est donc toujours important, lorsqu'on a signalé la présence de l'un de ces alcaloïdes, de s'assurer de l'absence ou de la présence du second.* La présence simultanée des deux permettrait d'admettre que l'empoisonnement a eu lieu par une des drogues contenant les alcaloïdes ou une préparation pharmaceutique faite avec ces drogues, et l'on devra surtout songer à la noix vomique et à ses préparations, qui sont presque exclusivement employées en médecine.

Si c'est la noix vomique elle-même qui a été employée pour l'empoisonnement, on est presque toujours certain d'en trouver des débris dans la substance soumise à l'essai. La noix vomique se distingue, comme on le sait, par sa consistance cornée et sa forme discoïde. Mais il faut surtout faire attention aux poils glanduleux qui recouvrent toute sa surface. Ces poils sont unicellulaires, ronds, striés longitudinalement, vésiculeux à la base et munis de couches de dépôt réticulées traversées par des fentes hélicoïdales. Ces couches s'amincissent subitement vers la partie supérieure et se recourbent à angle obtus. Les poils sont obtus et arrondis à la pointe; ils sont environ douze fois plus longs que leur base, qui repose verticalement sur l'épiderme de la graine. Sur toute la longueur on aperçoit la continuation des fentes (généralement 10) qui se trouvent sur la base. Ces fentes, parallèles entre elles, sont droites ou en hélice. Sur la section transversale elles apparaissent sous forme de surfaces quadrangulaires à angle obtus.

Les fruits et l'écorce du *Strychnos tieuté* renferment, d'après *Bernelot Mærs*, 1,429 pour 100 de strychnine et bien moins de brucine que la noix vomique.

Si l'on veut séparer la brucine d'avec la strychnine, on peut se baser sur ce que la brucine est plus facilement et plus rapidement dissoute par l'alcool absolu, la benzine, etc. (voy. § 159 et 170).

§ 176. **Dosage de la strychnine et de la brucine.** — Le dosage de la strychnine et de la brucine contenues dans les matières soumises à l'essai ne pourra presque jamais s'effectuer, comme cela a été déjà dit pour les empoisonnements par les alcaloïdes en général, parce que les quantités de toxique que l'on parvient à isoler sont insignifiantes. Si cependant on voulait effectuer un pareil dosage, on pourrait se guider sur les principes que j'ai exposés dans un autre ouvrage ¹. Lorsqu'il ne s'agit que d'un seul des deux alcaloïdes, on peut le dissoudre dans de l'eau acidulée avec de l'acide sulfurique et le doser d'après la méthode volumétrique de *Mayer*. Si l'on a pesé avant le titrage, l'expérience peut servir pour contrôler l'identité de l'alcaloïde, aussi bien pour la strychnine et la brucine que pour un grand nombre d'autres alcaloïdes. Si la quantité d'un alcaloïde a été trouvée par pesée, nous pouvons, connaissant son poids atomique et son action sur le réactif de *Mayer*, calculer combien de ce réactif nous aurons besoin pour le titrage d'une solution sulfurique de l'alcaloïde, dans le cas où ce dernier est réellement celui que nous supposons.

CURARINE

§ 177. **Généralités.** — La *curarine* est la partie active du curare ou urari, employé par les sauvages de l'Amérique du Sud pour empoisonner leurs flèches; la curarine se trouve dans l'écorce du *Strychnos toxifera* (Benth) et les fruits du *Paullinia cururu* (Linn.); c'est de cette écorce principalement que l'on paraît retirer le curare.

Comme ce poison, lorsqu'il est introduit directement dans le sang, tue même à petites doses, nous ne pouvons pas songer à le retrouver dans le sang à la suite d'un meurtre par des flèches empoisonnées. Mais, comme on l'a employé comme médicament et comme antidote de la strychnine, il

¹ *Chem. Werthbestimmung*, etc.

peut se trouver à côté de cette dernière ou bien seul, si on l'a administré dans un cas où l'on croyait avoir affaire à un empoisonnement par la strychnine qui n'existait pas en réalité. A ces divers titres, il mérite d'attirer notre attention. Nous avons déjà dit que la curarine donne la réaction la plus importante de la strychnine, celle avec l'acide sulfurique et le bichromate de potassium.

§ 178. **Séparation de la curarine.** — Il est donc surtout important de savoir si les méthodes de séparation ordinairement employées pour la strychnine isolent ou n'isolent pas aussi la curarine et comment on peut effectuer une séparation de ces deux substances. J'ai institué dans le temps des expériences relatives à ce sujet ¹, et voici les principaux résultats que j'ai obtenus :

1° Une solution sulfurique de curarine n'abandonne pas de traces de cette dernière ni à l'éther, ni à la benzine, ni à l'éther de pétrole; l'alcool amylique, le chloroforme n'en dissolvent que des quantités insignifiantes.

2° Cette solution, neutralisée par de l'ammoniaque ou de la magnésie, n'abandonne également pas de curarine ou seulement des traces aux deux derniers dissolvants.

3° L'alcool marquant 95° dissout, au contraire, toute la curarine, lorsqu'on le fait digérer avec le résidu de la solution précédente, évaporée (après addition de verre pilé), desséchée et pulvérisée.

4° La curarine peut après évaporation de l'extrait alcoolique être enlevée du résidu au moyen de l'eau. Elle se dissout avec facilité dans l'eau distillée.

5° L'alcool enlève de nouveau l'alcaloïde au résidu desséché de la solution aqueuse et quelquefois dans un état de pureté suffisant pour qu'on puisse s'en servir pour effectuer les réactions chimiques et physiologiques nécessaires pour constater l'identité de l'alcaloïde.

On voit d'après les indications précédentes que, en suivant exactement mon procédé de séparation pour la strychnine,

¹ Voy., pour les détails, *Pharm. Zeitsch. f. Russland*, 5^e année, p. 353, *Beitr. z. gerichtl. Chem.*, p. 170, et Koch, *Versuche über die chem. Nachweisbarkeit des Curarins*, Diss. Dorpat, 1870. Des organes d'un animal empoisonné par la strychnine et ensuite traité par le curare j'ai réussi à retirer les deux alcaloïdes et à les séparer l'un de l'autre.

une confusion avec la curarine est impossible. Ces indications montrent, en outre, où et comment on doit rechercher le dernier alcaloïde, dans le cas où il se trouverait en même temps que la strychnine ou seul. L'alcaloïde est fourni par le premier extrait aqueux de la substance, que nous avons d'abord débarrassé, pendant qu'il était acide, des matières muqueuses et albumineuses, etc., au moyen de l'alcool, des matières grasses, des résines et autres impuretés, au moyen de l'alcool amylique, et auquel nous avons enlevé par l'alcool amylique, après l'avoir rendu alcalin, si c'était nécessaire, la strychnine et d'autres alcaloïdes. Je préfère cette méthode à celle de *Roussin* ¹.

Le procédé plus ancien de *Boussingault-Roullin* ² ne me paraît pas non plus aussi exact que le mien. Ces auteurs précipitent la curarine par le tannin; l'acide oxalique en solution aqueuse dissout l'oxalate de curarine; cette solution est évaporée à siccité avec un excès de magnésie, et le résidu est repris par l'alcool, qui dissout la curarine.

Preyer ³ précipite la curarine par le phosphomolybdate de sodium; mais nous savons que ce précipité est peu stable et que l'on court ainsi le risque de perdre une certaine quantité de toxique. Cette crainte est encore justifiée par l'emploi de la baryte dont on se sert pour décomposer le précipité, car cette base décompose la curarine. *Preyer* propose encore de précipiter la curarine par le sublimé corrosif et de décomposer le précipité par l'hydrogène sulfuré. Ce procédé ne mérite pas plus que le précédent d'être recommandé.

Koch et moi, nous croyons qu'il est important de soumettre la curarine à une purification assez complète. Nous procédons de la manière suivante : Le liquide, après qu'on a épuisé sur lui l'action de l'alcool amylique, est neutralisé au besoin par de l'acide sulfurique et évaporé à consistance de sirop; on délaye ce résidu avec le quadruple de son volume d'alcool marquant 95°, et on filtre après vingt-quatre heures. Ce liquide filtré est neutralisé par une solution de

¹ *Annal. d'hyg. publ. et de méd. légale*, t. XXVI, p. 165.

² Voy. Claude Bernard, *Leçons sur les substances toxiques*, Paris, 1857.

³ *Apotheker Jahrgang*, t. V, p. 225.

baryte; on se débarrasse de l'excès de cette base par un courant d'acide carbonique et on évapore le nouveau liquide filtré, après y avoir ajouté du verre pilé. Ce résidu est épuisé à diverses reprises par le chloroforme. Le premier extrait renferme un certain nombre d'impuretés; on peut le consacrer aux expériences physiologiques; les résidus laissés par les extraits chloroformiques suivants sont d'ordinaire assez purs pour qu'on puisse les examiner par les réactifs de coloration.

Nous avons pu retirer de cette manière de la curarine du contenu de l'estomac et des intestins, des fèces, du sang, du foie et d'autres organes sanguins, de l'urine. Nous avons desséché les matières vomies, les fèces et le sang avant le premier traitement par l'eau aiguisée d'acide sulfurique. Nous avons alors précipité par l'eau de baryte, éliminé l'excès de baryte par l'acide carbonique, desséché, épuisé par l'alcool absolu, distillé l'extrait, dissous le résidu dans l'eau, agité plusieurs fois avec l'alcool amylique, jusqu'à élimination de l'urée, enfin desséché et traité par le chloroforme.

*Salomon*¹ s'est occupé en même temps que nous de la recherche de la curarine et de la narcéine; cet auteur se sert, comme dissolvant, de l'acide phénique; il enlève au résidu de l'évaporation que laisse cet acide la curarine à l'aide de l'alcool absolu; j'avoue ne pas comprendre l'utilité de cette modification, et j'hésiterai toujours à me servir comme dissolvant d'un corps qui se décompose aussi facilement que le phénol.

Nous avons pu retrouver, *Koch* et moi, par notre procédé, 3 milligrammes de curarine mélangée à 100 c. c. de sang ou d'urine.

§ 179. **Propriétés de la curarine.** — *Preyer* a réussi le premier à isoler la curarine à l'état cristallisé; il lui attribue les propriétés suivantes :

La curarine cristallise en prismes quadrangulaires, incolores, hygroscopiques, d'une saveur très amère et solubles en toutes proportions dans l'eau et l'alcool; ces solutions bleuissent faiblement le papier de tournesol rougi. L'éther absolu, la benzine, l'essence de térébenthine, le sulfure de

¹ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, t. X, p. 454.

carbone ne la dissolvent pas; l'alcool amylique et le chloroforme en dissolvent, mais bien moins que l'eau et l'alcool. Elle se décompose par la chaleur; ses sels (azotate, sulfate, chlorure et acétate) sont cristallisables.

L'acide *sulfurique concentré* doit la colorer en bleu foncé; je n'ai observé pour ma part qu'une coloration violet pâle, qui se fonça après une heure et demie en passant au rouge; elle devint terne après deux heures et passa au rose vers la cinquième heure; cette dernière coloration persista pendant toute la journée ¹. La réaction se produit très bien avec une solution qui n'en renferme que 6 centièmes de milligramme; elle est surtout très belle quand on chauffe la solution sulfurique au bain-marie. On voit qu'en tout cas cette réaction de coloration est bien différente de celle de la strychnine. Le *réactif d'Erdmann* la colore d'abord en violet brunâtre, puis en violet pur; cette réaction peut servir à distinguer la curarine de la brucine. L'*acide azotique concentré* produit une coloration pourpre (différente de celle de la strychnine); l'acide sulfurique et le bichromate de potassium se comportent comme avec la strychnine; mais la coloration n'est pas fugace (voy. § 170); la limite de la sensibilité de ce réactif est de 12 centièmes de milligramme.

J'ai déjà indiqué la manière dont elle se comporte avec le chlorure de platine, l'acide phosphomolybdique, le tannin, l'iodure double de potassium et de bismuth. La sensibilité des deux premiers réactifs est très grande; le chlorure de platine en précipite encore 6 centièmes de milligramme d'une solution au dix-millième; le sublimé corrosif donne un précipité avec une solution qui ne renferme que 48 centièmes de milligramme.

Le bichromate de potassium (le sel acide) donne un précipité *amorphe*, qui récemment formé est bleui par l'acide sulfurique, mais qui se décompose bientôt lorsqu'on l'abandonne à lui-même (*Flückiger*).

L'iodure double de potassium et de cadmium ne précipite qu'avec les solutions concentrées. Les précipités produits par les chlorures d'or et de platine se décomposent rapidement.

¹ Sachs de son côté n'a observé qu'une coloration rouge. *Annal. d. Chem. u. Phys.*, t. 191, p. 254.

Le cyanure de platine et de potassium donne un précipité jaune qui se dissout à chaud. Le mélange refroidi est un peu trouble et bleu; il s'éclaircit, si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique et devient violet (*Sachs*). *Sachs* a aussi obtenu des précipités avec l'acide picrique, le phosphate et l'arséniate de soude, l'iodate de potassium, le sulfocyanure de potassium, les prussiates jaune et rouge de potasse.

L'eau chlorée ne modifie pas la curarine d'une manière sensible; la solution neutralisée par de l'ammoniaque ne donne pas de précipité coloré par l'addition de ferrocyanure de potassium.

La curarine est principalement caractérisée par ses réactions physiologiques sur les grenouilles et quelques autres animaux. Cette étude a été faite avec le plus grand soin par *Claude Bernard*¹, *Pelikan*², *Kölliker*³, *Bidder et Bohlen-dorff*⁴, etc. Des doses très faibles d'une solution, introduites par la voie hypodermique, paralysent très rapidement le jeu des poumons; le cœur continue à battre; les mouvements péristaltiques de l'intestin persistent; les muscles répondent toujours à l'excitation électrique. La pupille est dilatée dans tous les cas, que la curarine ait été injectée sous la peau ou ingérée par le tube digestif⁵.

¹ *Compt. rendus*, t. XXXI, p. 533.

² *Beiträge zur gerichtl. Medizin*, Würzburg, 1858.

³ *Virchow's Archiv.*, t. X, p. 1.

⁴ *Physiol. Unters. u. die Wirkamk. der amerik. Pfeilgiften*. Thèse, Dorpat, 1865.

⁵ *Remarque I.* Quelques poisons asiatiques employés pour tremper les flèches, l'antiar par exemple (suc laiteux de l'*Antiaris toxicaria*), contiennent une substance non alcaloïdique appartenant aux poisons du cœur, l'antiarine, qui s'y trouve soit seule, soit avec de la strychnine.

L'antiarine, glucoside non azoté, cristallise en écailles inodores et neutres. Elle fond à 225°, se décompose 245°; elle se dissout dans 251 parties d'eau à 22° et dans 27 d'eau bouillante, dans 70 d'alcool et dans 28 d'éther. Elle est soluble dans les acides et les alcalis étendus; l'acide sulfurique concentré et l'acide azotique la dissolvent sans se colorer. Elle ne présente pas de réactions chimiques spéciales. L'antiarine arrête non seulement la respiration, mais encore les battements du cœur. *Voy. Zeitsch. d. allgem. österreich. Apothekervereins*, 1868, p. 92, et *Jahresber. d. Pharmacie*, 1874.

Remarque II. On nomme cynoglossine une substance que Didülün a isolée de la racine du *Cynoglossum officinale*; Buchheim et Loos l'ont

Des expériences effectuées sur des animaux par *Koch* et par moi, il résulte que la curarine, introduite par le tube digestif ou par la voie hypodermique, passe, du moins en partie, inaltérée dans le sang, et est éliminée partiellement par les urines, partiellement par les fèces. Une partie de la curarine introduite par la bouche semble rester dans l'intestin sans être résorbée. La portion qui passe dans le sang est en partie enlevée à ce dernier par le foie. La bile en déverse une partie dans l'intestin, même alors qu'elle a été introduite par voie hypodermique. *Tardieu* et *Bidder* ont reconnu que l'urine des animaux empoisonnés renfermait de la curarine inaltérée; *Tardieu* et *Roussin* ont constaté que l'urine présentait dans ce cas la réaction du sucre. Ce dernier fait a été nié; on attribuait la réduction de la liqueur de *Barreswil* à l'action de la curarine même; je me suis assuré que cette réduction n'avait pas lieu avec la curarine du commerce et que le fait avancé par les chimistes français était hors de doute.

J'ai indiqué au § 170, note, les caractères qui permettent de distinguer la curarine de l'éthyl et de la méthylstrychnine; je rappellerai seulement que ces deux substances ne se colorent pas en rouge par l'action de l'acide sulfurique seul.

retirée également de l'*Echium vulgare* et l'*Anchusa officinalis*. Nous n'avons pas pu, en suivant le procédé d'extraction de la curarine, retirer de la racine de cynoglosse un alcaloïde actif. La cynoglossine n'a pas encore du reste été isolée à l'état de pureté; d'après les deux auteurs cités, elle est précipitée par le tannin et l'acide phosphomolybdique, l'éther l'enlève lentement aux solutions alcalines et l'acide phosphorique en solution aqueuse l'enlève de nouveau à l'éther. Elle est en tout cas bien moins active que la curarine. (Voy. *Didülin, Med. Centrbl.*, 1868, p. 212, et *Buchheim, Die pharmacolog. Gruppe des Curarins*, p. 14.)

Remarque III. La salamandrine est le principe alcaloïdique du venin des salamandres et des crapauds. Elle se dissout facilement dans l'eau, a une réaction alcaline et est précipitée par l'acide phosphomolybdique et le chlorure de platine. Elle paraît être insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Voy., pour plus de détails, *Hoppe-Seyler, Med. chem. Untersuch.*, t. I, p. 85.

ALCALOÏDES DES QUINQUINAS : QUININE, QUINIDINE,
CINCHONINE ET CINCHONIDINE

§ 180 **Généralités.** — Nous allons étudier à la suite des alcaloïdes des strychnées quelques substances alcaloïdiques, qui, au point de vue de leur action, peuvent à peine être considérées comme des poisons dans le sens étroit du mot, mais qui cependant doivent être traitées ici, parce qu'elles sont fréquemment employées en médecine et que le chimiste peut les rencontrer dans une recherche légale. Ces alcaloïdes se trouvent dans les écorces des diverses variétés de quinquinas (quinquinas jaune, gris, royal, etc.) et dans les médicaments préparés avec ces écorces. On les emploie à l'état de *bases* ou de *sels simples* (sulfate, chlorure, phosphate, arséniate, arsénite, acétate, citrate, urate) ou *doubles* (citrate de fer et de quinine, etc.). La richesse des écorces en alcaloïdes varie de 0,5 à 10 p. 100; les écorces jaunes et rouges sont les plus riches en alcaloïdes; la quinine prédomine dans le quinquina jaune ou royal, la cinchonine dans les variétés brunes.

Bien que l'on ait vu quelquefois chez l'homme des accidents fâcheux se produire à la suite de l'administration de doses exagérées de quinine, jusqu'à présent un pareil cas n'a encore été que très rarement l'objet d'une expertise chimique. On pourrait aussi demander au chimiste si un reste de médicament contient ou ne contient pas la quantité de quinine ordonnée par le médecin.

Relativement à l'*action* des alcaloïdes des quinquinas, surtout lorsqu'ils ont été employés à haute dose, nous renvoyons aux traités de toxicologie. Voy. aussi *Arch. f. Physiol.*, t. II, p. 295, *ibid.*, p. 200, et t. III, p. 93.

Les deux derniers mémoires cités sont dus à *Kerner*. Ils traitent des méthodes de recherche de la *quinine*, de sa résorption et de ses voies d'élimination, et aussi de la détermination quantitative de cet alcaloïde. Suivant *Kerner*, la quinine arrivée dans le sang s'y diffuse rapidement, mais subit une transformation chimique. Le composé qui prend naissance (hydroxylquinine) possède encore les réactions

de la quinine avec l'eau chlorée et l'ammoniaque, l'eau chlorée et le ferrocyanure de potassium; il est fluorescent, mais n'a plus de saveur amère, et possède quelques autres caractères. Les 90 p. 100 de la quinine sont éliminés par les urines; les fèces n'en renferment que des quantités très faibles. *C. Johansson* a réfuté l'ancienne erreur qui consistait à admettre que la quinine administrée en lavements n'était pas absorbée.

J'ai étudié, avec ce dernier, la diffusion de la *cinchonine* dans l'économie ¹. Nos expériences démontrent que la cinchonine manifeste des propriétés physiologiques plus prononcées que la quinine; sa résorption, sa diffusion et son élimination se font à peu de chose près comme pour cette dernière. Elle est également transformée dans le sang en un nouvel alcaloïde, qui n'a pas de saveur amère, se dissout facilement dans l'eau pure et plus difficilement dans l'eau acidulée; ces dernières solutions peuvent être précipitées en partie par l'addition d'eau. La cinchonine est éliminée par les urines, en petite quantité seulement par les fèces; on en retrouve des traces dans la salive.

Hartge ² et *Thielick* ³ se sont occupés de la migration de la *quinidine* et de la *cinchonidine* dans l'organisme. Le premier a montré que la quinidine, administrée par la bouche chez des chats à haute ou à faible dose, peut être retrouvée pendant plusieurs heures dans l'estomac et dans la partie supérieure de l'intestin grêle; on en trouve même quelquefois des traces dans l'estomac à la suite d'injections sous-cutanées. De petites quantités furent ainsi décelées dans le sang, les poumons, les reins, le foie et la bile, et des traces seulement dans les muscles et le cerveau. Il n'en fut éliminé que des traces par les fèces et par la salive. L'urine renfermait de grandes quantités de l'alcaloïde, mais l'élimination par cette voie n'avait lieu que lentement. A la suite de l'administration, chez un homme, d'une seule dose de 2 grammes, l'alcaloïde put être décelé pendant sept jours dans l'urine.

¹ *Beitr. z. gericht. Chem.*, p. 96, et *Johansson, Beitr. z. Kennt. der Cinchoninresorbpt.* Dorpat, 1870.

² *Beitr. zur Kenntniss der Chinoidinresorbpt.* Diss. Dorpat, 1884.

³ *Beitr. zum ger. chem. Nachweis der Cinchonidins.* Diss. Dorpat, 1884.

Quoi qu'il en soit, les expériences de *Hartge* permettent de supposer qu'une grande quantité de quinidine — plus de 50 p. 100 — subit dans l'organisme une décomposition dont les produits ne peuvent plus être retrouvés. Une toute petite quantité de quinidine seulement traverse l'organisme sans se décomposer; une grande quantité se transforme en un alcaloïde qui put être enlevé de sa solution *acide* par la benzine et surtout par le chloroforme, qui n'a pas de saveur amère, mais qui est fluorescent comme la quinidine et présente ses réactions colorées. Le nouveau produit formé paraît avoir la propriété de donner des précipités cristallins avec l'acide picrique, l'iode de potassium, le sulfocyanure de potassium. Le produit d'oxydation que donne la quinidine avec le permanganate de potasse présente les propriétés indiquées, de sorte que la quinine et la quinidine, abstraction faite de ce que de grandes quantités de cette dernière ne peuvent plus être retrouvées à l'aide de nos réactifs chimiques, semblent se comporter tout à fait de la même manière.

Dans les expériences effectuées par *Thielick*, la *cinchonidine* s'est en général comportée de la même manière. On a aussi constaté que cet alcaloïde était éliminé très lentement par l'urine, qu'il était lentement absorbé par l'intestin, et l'on ne put retirer de l'urine sans altération que 11 p. 100 au plus de la cinchonidine ingérée. Le reste est décomposé dans l'organisme, et il est impossible, quant à présent, de donner des indications sur les produits de cette décomposition.

§ 181. **Séparation des alcaloïdes des quinquinas.** — Nous allons maintenant nous occuper de la *séparation* des alcaloïdes des quinquinas. La méthode d'*Erdmann-Uslar* et la modification de ma méthode, dans laquelle le chloroforme est employé comme dissolvant, isolent facilement les trois alcaloïdes lorsqu'ils sont en solution alcaline (la cinchonine seule, en solution acide, passe en très petites quantités dans le chloroforme). La benzine (chaude) dissout également très bien les trois alcaloïdes, mais elle abandonne très facilement la cinchonine à l'état cristallin, surtout par le refroidissement. On devrait donc toujours faire l'extraction à une température voisine du point d'ébullition de la

benzine et effectuer à chaud la séparation de la solution aqueuse et de la solution benzénique. L'éther de pétrole ne peut être employé que pour la recherche de la quinine, et encore la solution laisse déposer promptement une partie de l'alcaloïde à l'état cristallin; pour cette raison, on ne devrait l'employer, et avec les précautions nécessaires, que lorsqu'on veut éliminer d'autres alcaloïdes. La méthode de *Stas* ne peut être employée que pour la séparation de la quinine et de la quinidine. Le produit de décomposition de la cinchonine qui se forme dans l'organisme peut être extrait par la benzine encore plus facilement que cette dernière; celui qui prend naissance aux dépens de la quinine et de la quinidine peut être isolé dans des solutions acides par le chloroforme.

On reconnaît aux caractères suivants que l'on a réellement affaire à un des alcaloïdes des quinquinas.

§ 182. **Caractères chimiques de la quinine.** — La quinine se dépose par l'évaporation spontanée de ses solutions dans l'alcool, l'éther, l'alcool amylique, le chloroforme et la benzine ¹, sous forme d'une masse blanche amorphe, qui fond en un liquide incolore, quand on la chauffe avec précaution; la quinine est inodore, a une saveur amère, n'est pas altérée au contact de l'air et bleuit le papier de tournesol rougi. Elle se dissout dans 1670 parties d'eau à 15° (*Hesse*) et 760 parties d'eau bouillante. L'alcool absolu et l'alcool à 90° la dissolvent avec la plus grande facilité; l'alcool étendu en dissout moins. L'éther en dissout 4,4 p. 100, le chloroforme 53 p. 100; elle est également très soluble dans la benzine. Les solutions de quinine dévient la lumière polarisée à gauche. Les solutions aqueuses présentent une *fluorescence bleue* caractéristique ². La quinine

¹ Cette indication se rapporte à la solution benzénique évaporée à chaud. Évaporée à la température ordinaire, de même que lorsqu'elle est saturée à l'ébullition et refroidie, la solution de quinine donne des cristaux, mais dans le dernier cas il doit s'être formé une combinaison benzénique.

² Flückiger dit que l'on peut reconnaître ainsi 1/10000 pour 100 de quinine dans une solution, 1/100000 lorsqu'on ajoute un excès d'acide et que l'on expose la solution sur un fond noir aux rayons solaires, et 1/200000 quand on éclaire le vase latéralement à l'aide d'une lentille

ne se sublime pas quand on la chauffe; elle fond d'abord, brunit, puis brûle en abandonnant un volumineux résidu de charbon.

Les acides sulfurique, azotique, chlorhydrique, etc., dissolvent facilement la quinine; en neutralisant les solutions pas trop étendues par l'ammoniaque ou la potasse, les carbonates alcalins, la chaux, la magnésie, etc., on peut en séparer partiellement la quinine à l'état cristallin et avec une teneur en eau de cristallisation variable suivant les circonstances. Un excès de réactif dissout une partie ou la totalité de la quinine. Le chlorure d'ammonium et l'eau de chaux en dissolvent beaucoup plus que l'eau distillée ¹. Les bicarbonates alcalins précipitent immédiatement les solutions au 1/100; après 2 heures seulement, celles au 1/150; la précipitation ne se fait qu'après vingt-quatre heures, quand la solution est étendue au 1/200 (distinction d'avec la strychnine et la brucine). L'amertume de la quinine n'est plus sensible dans une solution à 1/100000, d'après *Flückiger*.

Indépendamment des *réactions générales* déjà mentionnées, les suivantes doivent surtout attirer l'attention :

1. L'eau de chlore ne colore ni ne trouble les solutions des sels de quinine; en ajoutant un léger excès de chlore ², puis de l'ammoniaque, on obtient un précipité vert floconneux qui se dissout dans un excès de réactif en produisant une belle solution vert émeraude. Cette réaction se produit encore dans un liquide dilué au 5/1000. La solution verte, neutralisée exactement par un acide, passe au bleu de ciel, et, après sursaturation, au violet, puis au rouge de feu; l'ammoniaque fait reparaitre la couleur verte. La présence

biconvexe. La fluorescence se manifesterait avec des solutions sulfuriques plus étendues encore, en se servant comme lumière du magnésium incandescent. Bence Jones a isolé une substance fluorescente qu'il a nommée quinine animale; je crois que ce corps que l'on n'a retiré jusqu'ici que du rein ne fera jamais commettre d'erreur à un expert; on l'isole en faisant macérer cet organe avec de l'acide sulfurique, neutralisant par de la soude et agitant avec de l'éther. Voy. aussi § 162.

¹ Kerner a essayé de séparer la quinine, la quinidine et la cinchonine à l'aide de l'ammoniaque. Voy. *Zeitsch. f. analyt. Chemie*, t. I, p. 150.

² Trop peu de chlore donne un précipité blanc verdâtre, un excès produit une coloration jaune. D'après *Flückiger*, l'eau bromée peut remplacer l'eau de chlore.

simultanée de la quinine (et des autres alcaloïdes du quinquina) et de la strychnine n'entrave la recherche de ces deux alcaloïdes que lorsqu'il y a un trop grand excès de l'un ou de l'autre; on a pu retrouver 0,005 gr. de quinine mélangée au même poids de strychnine (voy. p. 235).

2. Le ferrocyanure de potassium colore en rouge foncé la solution des sels de quinine traitée par le chlore, quand on ajoute avec précaution de l'ammoniaque; la réaction se produit encore dans un liquide étendu au 1/2500.

3. La quinine réduit l'acide periodique; l'iode, mis en liberté, colore en bleu l'empois d'amidon ou se dissout en violet pourpre dans le chloroforme ou le sulfure de carbone.

4. Le quintisulfure de potassium donne dans les solutions de quinine un précipité rouge, d'aspect résineux.

5. Le cyanure de potassium colore les solutions en rouge.

6. Les solutions de sulfate de quinine dans l'alcool donnent avec la teinture d'iode le précipité d'hérapathite, qui est cristallin avec reflets verts et très difficilement soluble.

7. Les solutions aqueuses des sels *neutres* de quinine sont précipitées par la tartrate de soude et de potasse ou d'ammoniaque, et elles donnent des précipités généralement en forme d'aiguilles, fréquemment groupées en étoiles. Avec le sulfocyanure de potassium, il se forme des précipités qui généralement sont d'abord amorphes et deviennent ensuite peu à peu cristallins ¹.

Relativement à la sensibilité de la quinine pour les réactifs généraux les plus importants, *Jürgens* a obtenu les résultats suivants en employant 0,2 c. c. d'une solution dans l'acide sulfurique étendu. Des précipités se produisent encore dans les solutions à 1/20000 avec l'iodure de potassium ioduré (dans les solutions à 1/30000 avec l'eau iodée), dans les solutions à 1/20000 avec l'iodure de potassium et de bismuth, l'iodure de potassium et de mercure, l'acide picrique, les acides phosphomolybdique et phosphotungstique, dans les solutions à 1/10000 avec l'eau bromée et le chlorure d'or, dans les solutions à 1/1000 avec le chlo-

¹ Voy., pour ces réactions et d'autres réactions micro-chimiques de la quinine et des alcaloïdes des quinquinas, *Schrage, Arch. f. Pharm.*, 1878, et *Godeffroy, Zeitsch. d. allg. oestereich. Apoth. Ver.*, 1878.

rure de platine, dans les solutions à 1/100 avec le ferrocyanure de potassium et le tannin.

§ 183. **Sels de quinine.** — Parmi les sels de quinine, c'est le *sulfate basique* qui est le plus employé. Il cristallise en aiguilles blanches, soyeuses et flexibles; il se dissout difficilement dans l'eau pure, facilement dans l'eau acidulée. L'alcool à 0,85 de densité en dissout son propre poids.

Voyez § 285 pour la manière dont se comporte la quinine lorsqu'elle se trouve mélangée avec de la morphine.

§ 184. **Quinidine.** — La *quinidine* (β -quinidine, cinchotine)¹ partage les principaux caractères de la quinine; c'est ainsi qu'elle se colore, en vert par le chlore et par l'ammoniaque (la réaction se produit encore avec 0,00002 gr.), en rouge par le chlore le prussiate jaune et l'ammoniaque (la coloration rouge est plus intense qu'avec la quinine, elle se produit également encore avec 0,00002 gr.; il se sépare souvent des flocons bruns). En outre, elle présente une réaction alcaline en solution aqueuse; elle est fluorescente, et possède une saveur amère, etc.

Les solutions chloroformiques de quinidine, agitées avec un peu d'eau de chlore, colorent celle-ci en violet rouge (la même chose a lieu avec l'eau de brome). Si l'on ajoute de l'ammoniaque, le mélange se colore en vert. La quinine se comporte d'une manière analogue, mais elle est moins sensible au réactif. La cinchonine et la cinchonidine ne partagent pas cette réaction.

La différence capitale entre la quinine et la quinidine est que cette dernière se dépose à l'état *cristallisé* de ses solutions alcooliques et étherées; elle dévie la lumière polarisée à droite et est plus difficilement soluble dans l'ammoniaque². Le bicarbonate de sodium ne la précipite que dans des *solutions bouillantes*; le précipité amorphe au premier moment cristallise peu à peu.

La quinidine se dissout à 10° dans 76,4 parties d'éther et 19,7 d'alcool marquant 80°. Le chlorhydrate se dissout dans

¹ Je ne puis m'occuper ici des modifications α et γ quinidine, admises par Kerner. Hesse considère la dernière comme de la quinine cristallisée et la β -quinidine comme de la cinchonine (voy. *Annal. d. Ch. u. Ph.*, t. 166, p. 217, 1873).

² Voy. Kerner, *loc. cit.*

325 parties d'éther à 10° (celui de cinchonidine est bien plus soluble). L'éther de pétrole ne dissout que la quinidine amorphe, et encore ne se charge-t-il que de quantités très faibles.

La quinidine se distingue de la quinine et de la cinchonidine en ce qu'elle n'est pas précipitée par le sel de Seignette, et de la cinchonine en ce que, dans ses solutions neutres (à 1/200 tout au plus), une solution exactement neutralisée d'iodure de potassium produit un précipité blanc cristallin pulvérulent.

Dans une goutte des solutions dans l'acide sulfurique étendu (1 : 80), *Hartge* a obtenu des précipités : à 1/20000 de dilution avec l'iodure de potassium, l'acide picrique, l'iodure de potassium et de mercure; à 1/10000 avec l'iodure de potassium et de bismuth, l'acide phosphomolybdique, l'acide phosphotungstique, le chlorure d'or, l'iodure de potassium et de cadmium; à 1/5000 avec le tannin, le bromure de potassium bromé, le bichlorure de mercure; à 1/1000 avec le chlorure de platine; à 1/200 avec le bichromate de potassium, le ferrocyanure de potassium; et, dans des solutions un peu plus concentrées, avec le sulfocyanure de potassium.

§ 185. **Cinchonine.** — Cet alcaloïde se distingue de la quinine (et de la quinidine) par les caractères suivants :

Les solutions alcooliques abandonnent facilement des aiguilles cristallines blanches, non efflorescentes et anhydres; on obtient les mêmes cristaux en décomposant ses sels par les bases alcalines. La cinchonine fond à 150° et se fige par le refroidissement à l'état cristallisé; elle se sublime à 220°. Elle dévie la lumière polarisée à droite. La cinchonine est difficilement soluble dans l'eau ¹ : 1 partie d'alcaloïde exige, pour sa solution, 3810 parties d'eau froide à 10° et 2500 d'eau bouillante. L'alcool à 0,95 de densité en dissout, suivant *Parfenow*, 1/2500; l'alcool à 0,852 en dissout, à 20°, 0,79 p. 100 et beaucoup plus à la température de l'ébullition, et alors une partie de l'alcaloïde se sépare par le refroidissement de la solution saturée bouillante. L'alcool absolu en dissout 0,8 p. 100 à 17°. L'éther (0,7305 de densité) ne dissout à 20° que 0,29 p. 100 de cinchonine

¹ Le sulfate de quinidine, par contre, est beaucoup plus soluble que celui de quinine; il se dissout dans 54 parties d'eau.

(Hesse). *Parfenow* a employé pour dissoudre 1 partie de cinchonine 1181 parties d'éther exempt d'alcool, et 371 parties de chloroforme absolu. D'après *Oudemans*, le chloroforme en dissout 0,28 p. 100, le chloroforme contenant de l'alcool une quantité plus grande ¹. L'éther de pétrole ne dissout que des traces de cinchonine amorphe. *La benzine la dissout à chaud et l'abandonne presque complètement par le refroidissement à l'état cristallisé. Les solutions des sels de cinchonine ne sont pas fluorescentes.*

La cinchonine en solution dans l'eau de chlore est précipitée en blanc par l'ammoniaque et ne se colore pas en vert comme la quinine et la quinidine; elle ne donne pas la réaction avec l'eau de chlore, le ferrocyanure de potassium et l'ammoniaque.

Il ne nous reste qu'à indiquer la limite de sensibilité des divers réactifs généraux des alcaloïdes. La cinchonine avait été dissoute pour ces essais dans de l'acide sulfurique dilué au 1/50; on n'en employa jamais plus d'un dixième de centimètre cube.

Iodure de mercure et de potassium : Opalescence avec un liquide dilué au 1/600000.

Acide phosphomolybdique : Opalescence avec un liquide au 1/500000; trouble très faible avec la solution au 1/400000, manifeste avec celle au 1/200000. L'iodure double de bismuth et de potassium se comporte de la même manière.

Acide picrique : Trouble faible au 1/200000, très visible au 1/100000; un excès d'acide fait disparaître les précipités.

Chlorure d'or : Précipité reconnaissable avec les solutions au 1/200000, faible avec celles au 1/100000.

Iodure double de cadmium et de potassium : Précipité abondant avec les solutions au 1/500000; trouble n'apparaissant que peu à peu avec celles au 1/100000.

Tannin : Précipité faible, après une minute environ, dans les solutions au 1/100000.

Chlorure mercurique : Réagit encore avec les solutions au 1/10000.

Chlorures de platine et de palladium : Ces réactifs cessent de précipiter, le premier, les solutions qui sont plus éten-

¹ La variété de β -cinchonine exige même 268 parties de chloroforme.

dues qu'au 1/500, et le second, celles qui sont plus diluées qu'au 1/1000.

Bichromate de potassium : Ne trouble déjà plus la solution au 1/500

La teinture d'iode produit, dans les solutions chlorhydriques de cinchonine, un précipité brun qui cristallise après peu de temps; l'iodure iodé précipite de la même manière des solutions diluées au 1/500000; ce dernier précipité est décoloré par l'hyposulfite de sodium, qui met en liberté de la cinchonine.

Autres réactions :

1. L'acide periodique est réduit par la cinchonine et de l'iode est mis en liberté.

2. Le chlorure de cadmium la précipite en blanc; le précipité devient cristallin.

3. Le ferrocyanure de potassium (quand le liquide ne renferme pas un excès d'acide) précipite en blanc jaunâtre; le précipité se dissout à chaud et se reprécipite à l'état cristallin par le refroidissement (la quinine se dépose au contraire à l'état amorphe). La réaction cesse de se produire dans les solutions au 1/500. Il en est de même du réactif suivant.

4. Le sulfocyanure de potassium précipite les solutions aqueuses; le précipité caséux cristallise lentement et se redissout facilement à chaud, ainsi que dans l'alcool.

5. Le quintisulfure de potassium précipite en blanc.

6. La solution de gélatine n'est pas précipitée.

Stoddart et Schrage se servent de la réaction avec le sulfocyanure de potassium pour la distinction des différents alcaloïdes des quinquinas. On dépose sur le porte-objet du microscope une goutte de la solution neutre du sel alcaloïdique avec un peu de solution concentrée de sulfocyanure de potassium (1 : 1), et, après avoir placé le couvre-objet, on abandonne le tout pendant trente minutes. Dans ces conditions, les sels de quinine forment des groupes isolés en forme d'étoiles composées de cristaux aiguillés, les sels de cinchonine des aiguilles cristallines disposées en éventail, qui peu à peu offrent l'image complète d'un équisetum ou d'un gazon. Les sels de quinidine donnent des gouttelettes huileuses se solidifiant peu à peu et disposées les unes à côté des autres comme les perles d'un collier.

§ 186. **Cinchonidine.** — Jusqu'à présent, on ne connaît pas non plus de réactions colorées caractéristiques pour la *cinchonidine*. On a déjà dit que, comme la quinine, elle est précipitée (à 1/1000) par le sel de Seignette. *Par cette particularité et son pouvoir rotatoire gauche, elle se distingue de son isomère la cinchonine.* On peut aussi la distinguer et la séparer de la quinine, parce qu'elle donne une combinaison d'héraphite facilement soluble¹. Lorsqu'on évapore ses solutions chloroformiques, la cinchonine reste fréquemment sous forme de prismes et d'aiguilles. Relativement à sa sensibilité aux réactifs généraux, *Thielick* a obtenu les résultats suivants : une goutte de solution dans l'acide sulfurique étendu (1 : 80) est encore précipitée : avec une dilution à 1/200000, par l'iodure de potassium ioduré et l'iodure de potassium et de mercure ; à une dilution de 1/100000, par l'acide picrique (le précipité devient promptement cristallin), l'iodure de potassium et de bismuth, l'acide phosphomolybdique, l'acide phosphotungstique, l'iodure de potassium et de cadmium, l'acide tannique, le bromure de potassium bromé ; à une dilution de 1/20000, par le chlorure d'or ; à 1/10000, par le chlorure de platine, le sulfocyanure de potassium ; à 1/5000, par le bichromate de potassium ; à 1/200, par le bichlorure de mercure.

Chez les *grenouilles*, 5 milligrammes produisent un ralentissement et des irrégularités de la respiration, et seulement 10 à 15 milligrammes amènent la mort par l'arrêt de la respiration.

§ 187. **Séparation des alcaloïdes des quinquinas d'avec la strychnine et la brucine.** — Pour séparer la quinine d'avec la strychnine, on peut mettre à profit la solubilité plus facile de la première dans l'alcool absolu, ou bien la précipitation des solutions de quinine acidifiées par l'acide sulfurique au moyen de bicarbonate de soude. Ce dernier réactif pourrait aussi être employé pour séparer la quinine d'avec la brucine. La *quinidine* se comporte exactement comme la quinine avec le bicarbonate de soude ; cependant,

¹ Voy. relativement aux conditions dans lesquelles il est convenable d'effectuer l'expérience : Parfenow, *Chem. pharm. Untersuch. der brauner Chinarinden der Dorpater Sammlung*. Diss. Dorpat, 1885.

il faut dans ce cas ne pas perdre de vue la manière différente dont ces corps se comportent avec l'éther de pétrole, qui pourrait peut-être, comme pour la distinction de la *quinine d'avec la quinidine et la cinchonine*, être aussi employé pour celle de la *cinchonine et de la quinidine d'avec la strychnine et la brucine*. On peut du reste, pour *séparer la strychnine et la brucine d'avec la cinchonine*, mettre à profit la tendance qu'a cette dernière à être précipitée immédiatement de sa solution sulfurique froide par le bicarbonate de soude. On a déjà donné les indications nécessaires relativement à la séparation des alcaloïdes des quinquinas d'avec la curarine (voy. § 158, 161 et 178).

§ 188. **Altération des alcaloïdes des quinquinas.** — Les alcaloïdes des quinquinas ne présentent pas à la décomposition une aussi grande résistance que la strychnine; les solutions aqueuses de leurs sels brunissent rapidement et abandonnent des dépôts bruns. J'ai pu cependant, après 4 semaines, retrouver encore une certaine quantité (0,02 gr.) de sulfate de cinchonine que j'avais mêlée à 100 c. c. de sang. La quinidine mélangée avec de l'urine, du sang et des aliments et exposée à la température de l'appartement est restée en partie inaltérée pendant dix semaines; on a pu en retrouver dans le cadavre d'un animal au bout de quatre semaines et demie; la présence de la cinchonidine a pu encore être constatée après six semaines dans des mélanges artificiels de sang, d'urine et d'aliments.

§ 189. **Quinoïdine.** — On emploie quelquefois en médecine un produit accessoire obtenu dans la fabrication des alcaloïdes du quinquina, que l'on nomme *quinoïdine*. C'est un mélange de différentes modifications des alcaloïdes des quinquinas avec un alcaloïde particulier (*de Vrij*), et de matières résineuses.

La benzine isole parfois, des produits livrés par le commerce il y a quelques années, des alcaloïdes qui cristallisent; on ne retire du produit commercial préparé actuellement que des substances amorphes. La quinoïdine est brune, insoluble dans l'eau pure, mais se dissout dans l'eau acidulée d'acide sulfurique, dans l'alcool et dans l'éther. Lorsqu'on neutralise la solution aqueuse acidulée, la quinoïdine est en partie précipitée. La benzine n'enlève aux solutions

acides qu'une partie de leur quinoïdine; elle en dissout une nouvelle portion quand on neutralise le liquide par de l'ammoniaque. La quinoïdine a une saveur amère très prononcée. Nous avons vu au § 159 comment elle se comportait avec le phosphomolybdate de sodium.

CAFÉINE (THÉINE) ET THÉOBROMINE

§ 190. **Généralités.** — Les raisons que nous avons données pour motiver l'étude des principes contenus dans les quinquinas ont encore ici toute leur valeur; la caféine et la théobromine sont, en effet, introduites dans l'économie journallement par nos boissons familières; quelquefois même on les emploie comme médicaments, et elles ne sont toxiques qu'à doses relativement très élevées. Voici ce que nous savons sur les modifications qu'elles subissent dans l'économie.

D'après quelques essais de *Strauch*¹, la caféine passe dans les urines lorsqu'on en absorbe des quantités un peu fortes; on a voulu se baser sur ces observations et sur celles de *Schwengert* pour admettre que l'urine des buveurs de café et de thé renfermait toujours des traces de cet alcaloïde. *Almen*, *Neubauer* et moi n'avons pu retirer de traces de ce corps de l'urine des personnes qui ingèrent habituellement du café ou du thé. Les objections apparentes qu'on nous a faites à ce sujet ont été levées par un travail effectué sur mon conseil par *Schneider*². Ce dernier a montré que de petites quantités de *caféine* disparaissent dans le corps des chats et de l'homme (chez un homme du poids de 55 kilogrammes, ayant un genre de vie ordinaire, on n'a pas trouvé de caféine dans l'urine à la suite de l'ingestion de 0,3 gr. de cette substance; il en a été de même chez un chat de 3 100 grammes auquel on avait administré 0,02 gr. de l'alcaloïde); mais, dès que l'on dépasse une certaine limite, l'excès de l'alcaloïde apparaît dans l'urine. Par suite de

¹ *Vierteljahrschr. f. pr. Pharm.*, t. XVI, p. 174.

² *Ueber die Schicksale des Caffeins und Theobromins im Thierkörper und den Nachw. des Morphins im Harn.* Diss. Dorpat, 1884. Voy. aussi *Dragendorff, Pharm. Zeitschr. f. Russland*, 1884.

l'augmentation de la diurèse, il ne se décompose dans le corps qu'une petite quantité de caféine. L'élimination de la caféine non décomposée commence promptement après son introduction dans l'organisme (dans la deuxième heure après injection de 0,3 gr.), mais elle se termine aussi très rapidement (5 à 6 heures). On n'a pas retrouvé de caféine dans les fèces, même après l'ingestion de grandes quantités. La même chose eut lieu après l'ingestion de café et de thé. Après avoir pris une infusion de 20,5 gr. de café (environ 0,25 gr. de caféine), un homme adulte n'avait pas de caféine dans son urine, mais celle-ci en renfermait lorsque l'infusion était faite avec 34 grammes de café (0,40 gr. environ de caféine); à la suite de l'ingestion d'une infusion de 2,5 gr. de feuilles de thé (0,05 gr. de caféine) dans 360 c. c. d'eau, l'urine était exempte de caféine, mais celle des six premières heures (1000 c. c.) en contenait de petites quantités, si l'infusion était préparée avec 5 grammes de thé (0,10 gr. environ de caféine; diurèse) pour 900 c. c. d'eau, et la proportion de caféine non décomposée devenait beaucoup plus grande avec une infusion de 10 grammes de thé (0,20 gr. d'alcaloïde) dans 1500 c. c. d'eau.

Relativement à la *théobromine*, *Schneider* a fait des observations analogues; il a seulement remarqué que, lorsque de grandes quantités ont été ingérées, l'urine renferme pendant plus longtemps de la théobromine, parce que celle-ci, étant plus difficilement soluble, est résorbée plus lentement. Chez un homme adulte ayant un genre de vie ordinaire, on ne trouva pas de théobromine dans l'urine à la suite de l'ingestion de 0,2 gr. de l'alcaloïde, mais 0,3 gr. produisirent une diurèse abondante, et l'urine renfermait de la théobromine.

La *caféine* (théine, guaranine) a été retirée des *feuilles* et des *semences* de l'arbre à café (les semences en renferment environ 1 p. 100), des *feuilles de thé* (1,5 à 4 p. 100), des *fruits du Paullinia sorbilis*, Mart., et de la pâte nommée *guarana* que l'on en prépare (1 à 5 p. 100), des *feuilles* et des *jeunes branches du houx du Paraguay* (*Ilex paraguayensis*, Hock; on peut en extraire 0,5 à 0,8 p. 100), de l'*Ilex cassine* (0,122 p. 100), des *feuilles du Cyclopea genistoïdes* (0,13 p. 100), de la *noix du Cola acuminata* (2 p. 100). La *théobromine* n'a

été signalée jusqu'à présent que dans les *fèves de cacao*, qui en contiennent environ 1,5 p. 100.

§ 191. **Recherche toxicologique.** — Ces deux alcaloïdes sont caractérisés, d'une part par la facilité avec laquelle ils se subliment, d'autre part par le peu de tendance qu'ils ont à se combiner avec les acides pour former des sels. Ce dernier caractère est surtout très important pour nous, car nous ne pourrions pas les isoler comme les alcaloïdes des strychnées et des quinquinas d'après la méthode de séparation que j'ai recommandée. Les dissolvants que nous employons, la *benzine*, le *chloroforme* ou l'*alcool amylique*, enlèvent en effet *toute la caféine à la solution aqueuse acidulée*. *La théobromine en solution acide ou ammoniacale n'est presque pas enlevée par la benzine*; elle est presque insoluble dans ce véhicule. Mais, si à la place de la benzine on prend un liquide qui dissout (à chaud) la théobromine, l'*alcool amylique* ou le *chloroforme*, on arrive avec une solution aqueuse acidulée (non ammoniacale) exactement au même résultat que pour la caféine. Dans tous les cas, si le liquide aqueux acidulé n'a pas été épuisé par la benzine, etc., la caféine sera enlevée à la solution alcaline par le dissolvant approprié. La caféine et la théobromine ne pourront pas par conséquent donner lieu à des confusions, même en employant ma méthode de séparation pour la strychnine et d'autres alcaloïdes. Si nous voulons rechercher la *caféine*, nous n'avons qu'à prendre la solution benzinique que l'on obtient par agitation de l'extrait aqueux acidulé préparé avec la substance soumise à l'essai. 0,00005 gr. peuvent ainsi être encore reconnus dans 600 c. c. d'urine. *La caféine est caractérisée par sa grande tendance à se déposer sous forme de longs cristaux de ses solutions chloroformiques ou benziniques, même évaporées à chaud*. Si l'on doit rechercher la *théobromine*, on traite par le chloroforme ¹ l'extrait acide préalablement épuré par la benzine. 0,001 gr. de théobromine peut ainsi être encore découvert dans 100 c. c. d'urine. La solution chloroformique évaporée abandonne quelquefois de la théobro-

¹ On doit comme pour la benzine renouveler plusieurs fois le traitement avec de nouvelles quantités de chloroforme, car ce dernier ne dissout en une seule fois que des quantités assez faibles de l'alcaloïde.

mine cristallisée; mais les cristaux ne sont jamais aussi nets que ceux de la caféine. L'éther de pétrole n'enlève pas de traces des deux alcaloïdes ni aux solutions acides, ni aux solutions alcalines.

Si l'on suppose que l'objet soumis à l'essai renferme en même temps de la *caféine* et de la *théobromine*, on peut d'abord purifier l'extrait acide par agitation avec de l'éther de pétrole, puis le rendre ammoniacal, isoler la caféine au moyen de la benzine, le rendre de nouveau acide et maintenant séparer la théobromine par agitation avec du chloroforme.

§ 192. **Caractères chimiques de la caféine.** — La caféine se présente sous forme de cristaux aiguillés, blancs (prismes hexagonaux), d'une saveur peu amère; sa réaction est faiblement alcaline; elle fond à $177^{\circ},8$ et se sublime à $184^{\circ},7$ sans décomposition et sans répandre d'odeur caractéristique ¹. Elle se dissout dans 98 parties d'eau froide et dans une quantité bien plus faible d'eau bouillante; cette solution laisse déposer des cristaux hydratés. L'alcool à 85° en dissout 4 p. 100 (à 20°); elle est moins soluble dans l'alcool absolu. L'éther en dissout 0,33 p. 100; la benzine, l'alcool amylique et le chloroforme en dissolvent des quantités notables.

Les acides étendus dissolvent la caféine; les solutions ne sont pas troublées par la potasse, etc.; la potasse étendue et l'ammoniaque dissolvent même plus de caféine que l'eau pure.

La caféine soumise à l'action de l'eau chlorée (ou d'un mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique) et évaporée très lentement à siccité laisse une masse rouge brun, qui passe au pourpre violet, quand on la soumet à l'influence de l'ammoniaque. Il faut prendre quelques précautions lorsqu'on n'a que de petites quantités d'alcaloïde. Le mieux dans ce cas est d'évaporer sur un verre de montre. Le liquide obtenu avec l'eau de chlore ² est évaporé, non pas au bain-marie,

¹ La caféine ne se volatilise pas complètement (seulement la moitié environ) pendant la torréfaction du café; j'ai pu la retrouver facilement à l'aide de ma méthode, dans des empoisonnements où le café avait été administré comme contre poison.

² L'eau de chlore ne doit pas être employée en trop grand excès. La

mais dans un bain d'air. Si l'on a trouvé seulement des traces, on peut laisser évaporer l'eau de chlore à la température de l'appartement, puis chauffer pendant quelques instants au bain d'air. Sur le résidu on fait agir de l'ammoniaque *très étendue*, afin de produire la coloration rouge. On peut aussi l'obtenir avec l'acétate de strontium. Un excès d'ammoniaque empêche la réaction. Si l'on chauffe de la caféine avec de l'acide azotique fumant et si ensuite on évapore le liquide avec précaution, il reste un résidu jaune rouge qui, en présence de l'ammoniaque, se comporte comme le précédent.

L'acide azotique étendu donne naissance, suivant sa concentration, à des produits de décomposition très variés. L'émétine et la brucine entravent la réaction de la caféine; la strychnine, même quand elle se trouve en parties égales, ne présente aucun inconvénient; j'ai pu déceler de cette manière encore 0,0005 gr. de caféine. (Voy. p. 235.)

Autres réactions :

1. L'azotate d'argent précipite les solutions neutres de caféine; le précipité est blanc et cristallisé en mamelons.

2. Le sublimé corrosif donne naissance à un précipité cristallin caractéristique que nous avons décrit précédemment. On peut aussi produire avec les cristaux desséchés la réaction de la murexide.

3. Le chlorure de palladium précipite des écailles jaunes.

4. Le cyanure de mercure précipite en blanc cristallin la solution alcoolique de caféine.

§ 193. **Caractères chimiques de la théobromine.** — La *théobromine* est une poudre blanche cristalline, plus amère que la caféine; elle se sublime entre 290 et 295°. Elle est très peu soluble dans l'eau chaude, dans l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme; elle se dissout un peu plus facilement dans l'alcool amylique chaud, mais elle est insoluble dans l'éther de pétrole. Suivant *Freumann*, l'eau chaude en dissout 1/198,5, l'eau froide 1/1600, l'alcool absolu bouillant 1/422,5, l'alcool froid 1/4284, le chloroforme bouillant 1/105.

proportion du chlore ne doit pas dépasser 1,5 à 3 fois celle de la caféine. Dans ces conditions, on peut obtenir des réactions avec 0,00025 et même 0,00001 gr. de caféine.

Elle se dissout dans les acides étendus en formant des sels peu stables qui sont déjà décomposés par l'eau.

Le chlore et l'ammoniaque la colorent en pourpre violet comme la caféine.

Autres réactions :

1. Chauffée pendant un temps qui ne doit pas être trop long avec de l'acide sulfurique et du bioxyde de plomb, elle donne par la filtration un liquide incolore qui colore la peau en rouge brunâtre et se colore en bleu indigo par l'addition de magnésie.

2. L'eau de baryte bouillante n'en dégage pas d'ammoniaque.

3. L'azotate d'argent se comporte avec elle comme avec la caféine. Le sublimé donne aussi un précipité, mais il faut employer pour l'obtenir une solution alcoolique de théobromine.

Mélangées avec de l'urine, du sang, des aliments, etc., la théobromine et la caféine ne résistent que pendant 6 semaines à la putréfaction.

PIPÉRINE ET CUBÉBINE

§ 194. **Généralités.** — Ces deux corps peuvent également se rencontrer quelquefois dans une analyse toxicologique. La *pipérine* existe en effet dans un certain nombre de condiments comme le poivre noir (2,5 pour 100), le poivre blanc et le piment; la *cubébine* se rencontre dans un médicament souvent usité, le *poivre cubèbe*. La cubébine n'est pas azotée, n'est pas toxique, mais elle se sépare en même temps que les alcaloïdes et présente la réaction avec l'acide sulfurique, qui pourrait faire naître des confusions ¹.

¹ Je crois devoir dire également quelques mots de la *salicine* (principe glucoside qui se retire de l'écorce des saules), ainsi que de ses dérivés, la *saligénine* et la *saliréthine*, qui se colorent en rouge intense (assez rapidement) par l'acide sulfurique concentré et pourraient être confondues avec la vératrine et quelques autres alcaloïdes. Le pétrole, la benzine et le chloroforme n'enlèvent pas la salicine aux solutions aqueuses acidulées ou basiques; l'alcool amylique en dissout au contraire de petites quantités dans les deux cas. La salicine est caractérisée par l'odeur d'essence de spirea (acide salicyleux), qui se développe

§ 195. **Pipérine.** — En suivant ma méthode de séparation, on ne saurait confondre la pipérine avec la strychnine, etc. La pipérine est en effet si peu soluble dans l'eau acidulée, que c'est à peine si des traces de cet alcaloïde entrent en dissolution lorsqu'on traite l'objet soumis à l'essai par un acide étendu; la benzine, l'alcool amylique, le chloroforme et l'éther de pétrole chaud (mais lentement) enlèveront du reste très facilement les faibles quantités de l'alcaloïde qui pourraient se trouver en solution ou en suspension dans le liquide *acide*.

On doit par suite rechercher principalement la pipérine dans les parties qui ne se sont pas dissoutes dans le liquide acide; ce résidu est desséché, pulvérisé et traité par de l'alcool à 90-95°; on chauffe, on filtre le liquide bouillant et on l'évapore à siccité après lui avoir ajouté de la chaux. On reprend par de l'alcool (de la benzine ou l'éther de pétrole chaud). La solution dans l'éther de pétrole l'abandonne par l'évaporation à l'état de beaux cristaux.

La pipérine se dépose de ses solutions alcooliques, etc., sous forme de masses cristallines jaunes appartenant au système rhombique. Sa solution est neutre, et possède quand on la goûte une saveur forte qui ne se manifeste qu'après quelque temps; la solution alcoolique provoque immédiatement cette sensation. L'éther ne la dissout qu'avec difficulté.

Il a déjà été question précédemment de la manière dont

quand on la soumet à l'action du bichromate et de l'acide sulfurique (1 : 4) ou de l'acide sulfovanadique, avec lequel elle se comporte comme la solanine; le produit distillé donne avec une trace de chlorure ferrique *neutre* une magnifique coloration violette. La coloration due à l'acide sulfurique se produit également lorsque l'acide renferme très peu d'acide azotique, mais seulement après quelques minutes; ce caractère est distinctif de la brucine. La vératrine se distingue de la salicine, par les produits de décomposition qu'elle donne avec l'acide chlorhydrique concentré (voy. § 222). Le réactif de Fröhde communique à la salicine une belle coloration bleu violet, qui est plus stable que celle de la morphine. Avec l'acide sulfosélénique et l'acide sulfurique alcoolisé, elle se colore en rouge, comme la solanine; mais avec le premier acide la coloration passe plus rapidement, et avec le second elle est accompagnée d'un trouble. Une solution de vanadate d'ammonium dans l'acide sulfurique trihydraté (1 : 1000) ne donne avec la salicine qu'une coloration rose clair (distinction d'avec la solanine).

la pipérine se comporte avec l'*acide sulfurique concentré*, le *réactif de Fröhde* et l'*acide sulfovanadique*. Les réactions qu'elle donne dans ces cas sont assez caractéristiques.

Hager a indiqué une autre réaction : Dans un petit ballon on humecte avec quelques gouttes d'acide azotique à 40 p. 100 la pipérine (ou l'extrait alcoolique de la substance traité par l'hydrate d'oxyde de plomb), on chauffe et on recommence le même traitement en ajoutant de nouvelles quantités d'acide, jusqu'à ce que la pipérine se soit transformée en une masse oléagineuse de couleur foncée. Après le refroidissement, on ajoute quelques gouttes de lessive de potasse et l'on chauffe en conduisant dans de l'eau les vapeurs sentant l'ammoniaque et le poivre qui se dégagent. De la solution alcaline ainsi obtenue, il se sépare, après saturation suffisante, des cristaux incolores, tandis que l'iodure de potassium ioduré y produit un précipité brun, l'acide phosphomolybdique un précipité jaune clair, soluble avec une couleur bleu clair dans l'ammoniaque, le bichlorure de mercure, l'acide tannique, l'iodure de potassium et de mercure des précipités blancs, l'iodure de potassium et de cadmium un précipité gélatineux. Le chlorure de platine, le chlorure d'or, le sulfocyanure de potassium et l'acide phénique ne précipitent pas; l'acide picrique et l'eau de brome produisent des troubles passagers.

§ 196. **Cubébine.** — Ce principe est également très peu soluble dans l'eau pure, mais se dissout en partie quand on fait bouillir le poivre cubèbe avec de l'eau aiguisée d'acide sulfurique. La benzine, le chloroforme, l'alcool amylique (plus difficilement l'éther de pétrole) l'enlèvent à cette décoction, même si elle a une réaction acide. La cubébine se sépare par l'évaporation de ces solutions sous forme d'une masse jaune ou blanche. Elle fond entre 100 et 105°, est peu soluble dans l'alcool froid, mais très soluble dans l'alcool bouillant. Nous avons vu déjà comment elle se comportait avec l'acide sulfurique. La cubébine se rencontre généralement à côté de l'essence de cubèbe. Voyez, relativement à cette dernière, § 46.

La cubébine devra, comme la pipérine, être recherchée dans le résidu de la substance épuisé par l'eau aiguisée d'acide sulfurique.

Bernatzik a démontré qu'elle était absorbée par le sang et éliminée par les urines.

BERBÉRINE, HYDRASTINE ET OXYACANTHINE

§ 197. **Berbérine.** — La *berbérine* est contenue dans un grand nombre de plantes usitées en médecine ¹, parmi lesquelles je citerai : la *racine du Berberis vulgaris*, la *racine de columbo* (*Cocculus palmatus*), les *racines de l'Hydrastis canadensis* et du *Xanthorrhiza apiofolia*, etc. Les corps décrits sous les noms de xanthopicrite, hydrastine, jamaïcine sont identiques avec la berbérine. Le nom d'*hydrastine* a été donné récemment à un autre alcaloïde incolore retiré de l'*Hydrastis canadensis*; du *Berberis vulgaris* on a retiré un autre alcaloïde incolore nommé *oxyacanthine*.

Les expériences faites par *Hirschhauser* ² dans mon laboratoire sur l'homme et sur les chats ont montré que la berbérine introduite dans le tube digestif n'est pas résorbée ou du moins décomposée de façon que ses produits ne puissent pas être retrouvés dans les secondes voies, dans l'urine, etc. Dans les fèces solides et dans le tube intestinal on peut facilement en constater la présence. Même à la suite d'injections sous-cutanées, elle passe dans l'intestin (avec la bile) tant qu'elle n'est pas décomposée. Aucun autre alcaloïde, excepté l'*oxyacanthine*, comme l'a observé *Hirschhauser*, ne se comporte de cette manière. Mélangée avec de l'urine, du sang ou des aliments, elle a pu être encore retrouvée au bout de trois semaines, mais il n'en a pas été de même avec le cadavre d'un chat.

§ 198. **Recherche et caractères chimiques de la berbérine.** — La *berbérine* n'est pas enlevée aux solutions aqueuses acidulées de ses sels par la benzine et seulement en quantités extrêmement faibles par le chloroforme. L'éther de pétrole ne la dissout pas. Pour découvrir la berbérine, il faudra surtout la rechercher dans les liquides obtenus en agitant les solutions

¹ Relativement à son action, voy. Albers, *Virchow's Arch. f. path. Anatom.*, t. CXX, p. 304.

² *Beitr. z. forens. Chemie der Wichtigeren Berberideenalkaloïde.* Diss. Dorpat, 1884. Voy. en outre Dragendorff, *Pharm. Zeitschr. f. Russland*, 1884.

ammoniacales avec du chloroforme. On peut encore en retrouver 0,001 gr. dans 100 c. c. de sang, d'urine, d'aliments. On la reconnaîtra à sa *couleur jaune*, si elle se trouve en quantité un peu notable.

La *berbérine* forme des cristaux hydratés, qui perdent leur eau à 100°; elle fond à 120° en une masse résineuse d'un brun rouge, qui peut être sublimée à une température élevée; sa réaction est neutre. L'eau la dissout avec difficulté, l'alcool plus facilement, la benzine difficilement, l'éther de pétrole et l'éther pas du tout. Ses solutions n'ont pas de pouvoir rotatoire; elles présentent une saveur amère. Le charbon enlève l'alkaloïde aux solutions aqueuses, et l'alcool l'enlève de nouveau au charbon. Elle se combine avec quelques acides en donnant des sels solubles jaune d'or. La plupart de ces sels (notamment le sulfate) sont *plus solubles dans l'eau pure que dans l'eau acidulée*. L'ammoniaque ne précipite pas ces solutions, mais la potasse en précipite des masses résineuses brunes.

Nous avons vu comment se comportait la berbérine avec l'*acide sulfurique*, le *réactif d'Erdmann*, le *réactif de Fröhde* et l'*acide sulfovanadique*; ce dernier mérite surtout d'attirer l'attention.

Autres réactions :

1° Une solution alcoolique traitée par de l'*iodure ioduré* donne un précipité vert chatoyant, qui, examiné au microscope, est formé par un mélange de cristaux rouge brun irisés en violet d'*iodure de berbérine* et de cristaux incolores de *biiodure*; les premiers polarisent la lumière. Hirschhauser a encore obtenu la réaction avec 1/100 milligr. de berbérine. La narcéine se comporte d'une manière identique, mais elle est incolore.

2° Le chlore gazeux colore en rouge le chlorhydrate de berbérine, puis produit un dépôt floconneux brun. Comme l'a démontré Kluge, la réaction réussit le mieux dans les solutions fortement acidifiées par l'*acide sulfurique* ou *chlorhydrique*, si l'on évite un grand excès de chlore. Sensibilité 1/250000. Si l'on a sur un verre de montre un résidu contenant des quantités un peu grandes de berbérine, il arrive souvent que celle-ci se colore directement en rouge, si l'on verse sur le résidu de l'eau de chlore ou de brome (environ 1/100 de milligr.). Si à une solution chlorhydrique (33 0/0

HCl) de la berbérine on ajoute de l'eau de brome, souvent il se produit d'abord un précipité jaune, et la coloration rouge n'apparaît qu'après addition d'une plus grande quantité de brome.

3° Le salpêtre produit quelquefois dans les solutions sulfuriques de berbérine des stries violettes; le bichromate de potassium agit de la même manière (la réaction est reconnaissable avec 1 milligr. environ).

4° L'acide sélénique dissout en jaune, une addition d'acide sulfurique produit ensuite une coloration violette passagère (1/50 milligr.).

5° Le chlorate de potassium donne un précipité jaune très abondant dans la solution chlorhydrique.

6° Le ferrocyanure de potassium précipite des aiguilles d'un brun verdâtre; le sulfocyanure donne naissance à un précipité vert jaunâtre.

7° Le sublimé corrosif ne trouble pas les solutions alcooliques bouillantes, mais il se dépose des cristaux jaunes par le refroidissement. (Voy., pour la manière dont se comportent les solutions aqueuses, § 159, et plus loin.)

Dans les solutions additionnées d'une goutte d'acide sulfurique étendu (1 : 80), l'acide phosphomolybdique, l'acide phosphotungstique, l'iodure de potassium et de mercure, l'iodure de potassium et de bismuth ont produit des précipités avec 1/200 milligr. de berbérine; les chlorures de platine et d'or, le bichlorure de mercure, l'acide picrique, le bromure de potassium bromuré, avec 1/100 de milligr.; le bichlorure de potassium et le tannin, avec 1/50 milligr.; le ferrocyanure de potassium, avec 1/20 milligr.

L'eau chaude peut servir à isoler la *berbérine* de la *strychnine*, de la *cinchonine* et de la *théobromine*; l'éther de pétrole la sépare de la *brucine* et de la *pipérine*; l'éther, de la *quinine*, de la *quinidine* et de la *cubébine*. La séparation de la berbérine de la *caféine* se ferait en traitant la solution aqueuse par de la potasse, qui ne précipiterait que de la berbérine.

§ 199. **Hydrastine.** — L'*hydrastine* peut être enlevée à ses solutions aqueuses *acides* et *alcalines* par agitation avec de la benzine et du chloroforme. L'éther de pétrole ne l'enlève pas aux liqueurs acides. Aussi peut-on agiter ces dernières,

d'abord avec de l'éther de pétrole, afin de les purifier, et ensuite enlever l'hydrastine par la benzine ou, si l'on ne réussit pas avec celle-ci, à l'aide du chloroforme.

L'hydrastine donne avec l'acide sulfurique concentré une solution incolore. Si à sa solution, également incolore, dans l'acide sélénique, on ajoute de l'acide sulfurique concentré, il se produit une coloration rouge éosine, qui passe bientôt au jaune, au vert, etc. Le réactif de *Fröhde* la dissout en brun verdâtre, quelquefois en rose pâle, lorsqu'elle n'est qu'en très petites quantités; l'acide sulfovanadique, en rouge orangé fugace (1/50 milligr.); l'acide sulfurique et le salpêtre donnent une coloration jaune; le bichromate, une coloration jaune d'or, puis brune et verte. L'acide chlorhydrique et l'eau de chlore ou de brome n'agissent pas comme avec la berbérine. L'acide sulfurique et l'eau de brome donnent un précipité jaune, qui se dissout avec une couleur orangée et devient rouge groseille au bout de trois quarts d'heure environ. Si l'on opère sur une goutte d'une solution d'hydrastine dans l'acide sulfurique étendu (1 : 80), l'iodure de potassium ioduré, l'acide picrique, le tannin donnent des précipités avec 1/100 milligr.; l'acide phosphomolybdique, l'iodure de potassium et de mercure, l'iodure de potassium et de cadmium, avec 1/50 milligr.; l'iodure de potassium et de bismuth, le chlorure d'or, le bromure de potassium bromé, le ferrocyanure de potassium, avec 1/20 milligr.; le chlorure de platine, le bichromate de potassium, le protochlorure d'étain, avec 1/10 milligr.; le bichlorure de mercure, avec 1/2 milligr. Dans une solution alcoolique, l'iodure de potassium iodé n'agit pas comme avec la berbérine.

Dans les expériences effectuées sur des animaux, on n'a pas retrouvé d'hydrastine dans l'urine; on l'a rencontrée dans l'estomac, l'intestin grêle, le jéjunum, l'iléon, le gros intestin et les fèces, mais pas dans le sang des poumons, du foie, de la rate. Elle a résisté à la putréfaction pendant 3 semaines dans des mélanges artificiels et des cadavres d'animaux; mais, dans ces cas, la réaction avec l'acide sulfovanadique, qui est d'ailleurs tout à fait convenable pour l'hydrastine, ne peut pas être employée *seule*, parce qu'avec des organes putréfiés ne contenant pas d'hydrastine il se produit quelquefois une coloration rouge.

§ 200. **Oxyacanthine.** — De sa solution acide l'oxyacanthine ne peut *pas* être enlevée par l'éther de pétrole et la benzine, difficilement par le chloroforme, mais on peut *facilement* l'isoler de sa solution ammoniacale par l'éther de pétrole, la benzine et le chloroforme ¹.

La solution d'abord jaune de l'oxyacanthine dans l'acide sulfurique concentré se colore au bout de plusieurs heures en rouge vineux, en brun rougeâtre, si l'on ajoute du salpêtre, en vert jaunâtre par le bichromate de potassium. L'acide sulfovanadique la colore en violet sale; le réactif de *Fröhde*, en violet foncé (1/20 milligr.), qui devient ensuite vert clair. L'eau de chlore la dissout en jaune pâle, l'acide chlorhydrique et l'eau de chlore en jaunâtre, devenant peu à peu rougeâtre. L'eau de brome ne donne qu'un précipité jaune. Dans les conditions indiquées pour l'hydrastine, l'iodure de potassium et de mercure, l'iodure de potassium et de bismuth, l'iodure de potassium ioduré, le tannin et l'acide picrique précipitent 1/100 milligr.; l'acide phosphomolybdique, l'acide phosphotungstique, le chlorure de platine, le chlorure d'or, le bichlorure de mercure, le bichromate de potassium, le bromure de potassium bromé, 1/50 milligr.; le ferrocyanure de potassium, 1/20 milligr.

Dans des expériences sur des animaux, *Hirschhauser* n'a pu retrouver l'oxyacanthine que dans l'estomac, l'intestin et les fèces, mais pas dans l'urine et les secondes voies.

L'oxyacanthine mélangée avec de l'urine, du sang, etc., résiste pendant quelques semaines à la putréfaction.

ÉMÉTINE

§ 201. **Généralités.** — L'*émétine* est le principe actif contenu dans la *racine d'ipécacuanha* et de ses diverses variétés (*Psycothria emetica, striata, nigra, alba aut farinosa*); on la rencontre peut-être également dans les racines de l'*Ionidium ipécacuanha*. L'ipécacuanha officinal en contient 3 à 3,8 p. 100. On n'a pas encore observé chez l'homme d'empoisonnements dus à cette substance, mais on peut être exposé à la retrou-

¹ La berbérine, l'oxyacanthine et l'hydrastine ne peuvent pas être enlevées par l'éther et l'éther acétique.

ver dans le contenu du tube digestif, où, introduite comme vomitif, elle peut faire naître l'idée d'un empoisonnement par un autre alcaloïde ¹.

§ 202. **Séparation.** — Cette crainte est d'autant plus justifiée que l'émétine peut être extraite en même temps que d'autres alcaloïdes par la méthode de séparation indiquée par moi. L'éther de pétrole, la benzine, le chloroforme et l'alcool amylique ne l'enlèvent pas aux solutions acides ; les derniers dissolvants l'enlèvent aux solutions alcalines. En relisant le § 161, on verra que l'émétine peut être confondue avec la *strychnine*, la *brucine*, la *quinine* et la *vératrine* ; mais cette confusion cesse si l'on songe que l'émétine est très soluble dans l'alcool absolu et dans l'éther, suivant *Podwysotszki*, ce qui permet de la séparer de la *strychnine*. On la sépare de la *brucine* en la précipitant de la solution sulfurique par un excès d'ammoniaque ; la brucine n'est pas précipitée dans ces conditions. Elle se différencie de la *quinine*, parce qu'elle ne se colore pas en vert par l'eau chlorée et l'ammoniaque, de la *vératrine* par l'absence de coloration rouge par l'acide sulfurique concentré. Je ne connais pas de procédé convenable pour séparer la quinine de l'émétine. Elle peut être séparée de la vératrine à l'aide de la précipitation des solutions aqueuses concentrées par le bicarbonate de sodium.

§ 203. **Caractères chimiques.** — L'émétine pure ² se rencontre dans le commerce sous forme d'une poudre blanche. Presque insoluble dans l'eau froide, elle se dissout plus facilement dans l'eau chaude ; elle est très soluble dans l'alcool et dans l'éther. La solution aqueuse n'exerce aucune action sur la lumière polarisée ; retirée de l'ipécacuanha d'après ma méthode, elle m'a toujours donné en solution acide une fluorescence d'un bleu magnifique. L'émétine a une saveur âcre désagréable ; elle bleuit le papier rougi de tournesol, fond à 62-65° ; sa solution sulfurique est précipitée presque complètement par l'ammoniaque, la potasse, les carbonates et les bicarbonates alcalins ; cette solution s'altère au contact de

¹ Un cas semblable s'est présenté à moi. *Beit. z. ger. Chem.* p. 194.

² Outre l'émétine pure, on emploie quelquefois en médecine une émétine colorée renfermant un grand nombre de substances étrangères.

l'air atmosphérique. Ses sels sont peu solubles et n'ont pas une grande tendance à cristalliser ¹.

Suivant *Podwyssotzki*, l'émétine du commerce est mélangée avec des produits de décomposition d'un tannin qui accompagne l'alcaloïde dans l'ipécacuanha, et aussi avec des produits d'une décomposition de l'alcaloïde lui-même. C'est pour cela que l'alcaloïde décrit par lui comme de l'émétine diffère beaucoup par ses propriétés de celle qui jusqu'ici a été décrite dans les différents ouvrages. Lorsqu'elle est pure, elle se dissout, par exemple, d'après *Podwyssotzki*, dans l'acide sulfurique concentré, sans qu'il se produise de coloration, et en brun dans le réactif de *Fröhde*, et la solution est bleuie, suivant *Podwyssotzki*, par l'acide chlorhydrique concentré.

Comme maintenant, en traitant l'ipécacuanha d'après ma méthode, l'alcaloïde n'est pas isolé à l'état pur, il faut distinguer deux cas : celui dans lequel l'émétine est extraite de l'ipécacuanha d'après notre procédé général et celui où on l'a à l'état pur. Pour le premier cas, je ferai remarquer que l'alcaloïde traité par le réactif de *Fröhde* se dissout presque instantanément avec une belle couleur rouge, qui passe promptement au vert brunâtre. La coloration est encore très manifeste avec 1/100 de milligr., mais presque invisible avec 1/150.

La coloration vert brunâtre avec laquelle cette émétine se dissout dans l'acide sulfurique concentré est encore visible avec 1/150 de milligr.

Cette émétine (mais non l'émétine pure) se dissout avec une couleur verte, passant ensuite au jaune, dans le réactif d'*Erdmann*, et la réaction se produit encore avec 1/100 de milligr.

Voici la limite de la sensibilité des autres réactifs généraux des alcaloïdes :

Iodure de potassium ioduré, 1/25000.

Phosphomolybdate de sodium, 1/25000.

Iodures doubles de bismuth, de mercure ou de cadmium et de potassium : limite extrême 1/25000 ; un léger précipité peut encore être reconnu.

¹ Voy. Lefort, *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 1869, p. 117 et 241, et *Podwyssotzki*, *Pharm. Zeitsch. f. Russl.*, 1880, p. 1.

Chlorure d'or, chlorure de platine, 1/2500.

Chlorure mercurique, 1/1000.

Acide picrique 1/25000; ce réactif est assez sensible.

Tannin, 1/5000.

Chromate de potassium, 1/5000; on doit éviter l'emploi d'un excès de réactif.

Sulfocyanure de potassium, 1/2500.

Ferrocyanure de potassium, 1/1000.

Un mélange d'acide sulfurique trihydraté et d'acide azotique dissout l'émétine sans la colorer; ce réactif peut servir à distinguer la brucine de l'émétine; j'ai pu retrouver le premier corps dans des mélanges qui pour 0,1 milligr. d'émétine ne renfermaient qu'un ou deux centièmes de milligramme de brucine.

La réaction de l'émétine impure avec le réactif de *Fröhde* se manifeste encore lorsque le mélange renferme deux centièmes de milligramme d'émétine pour un dixième de milligramme de brucine; elle cesse de se produire lorsque le mélange ne contient qu'un centième de milligramme d'émétine.

L'acool absolu ne pouvant séparer de petites quantités d'émétine et de *strychnine*, j'ai dû chercher à caractériser simultanément ces deux corps sans les séparer au préalable. La réaction du bichromate et de l'acide sulfurique ainsi que celle du réactif de *Fröhde* peuvent être mises à profit. On ajoute au mélange des deux alcaloïdes de l'acide sulfurique trihydraté et de petites quantités de chromate acide; la coloration bleue, qui caractérise la *strychnine*, ne se produit pas tout d'abord. Le liquide devient rouge brunâtre, l'action oxydante se porte d'abord sur l'émétine; ce n'est qu'en ajoutant successivement de nouvelles quantités de sel que l'on voit apparaître la réaction de la *strychnine*; j'ai pu déceler de cette manière la présence d'un centième de milligramme de *strychnine* dans un dixième de milligramme d'émétine.

Le réactif de *Fröhde* caractérise encore deux et un centième de milligramme d'émétine dans un dixième de milligramme de *strychnine*.

Le même réactif indique encore la présence de 0,1 milligramme d'émétine mélangée avec un poids égal de *caféine*;

la réaction de la murexide de la caféine, au contraire, ne se produit que lorsque le mélange renferme dix fois plus de caféine que d'émétine.

Comme les moyens chimiques pour reconnaître l'émétine laissent encore à désirer, *Pander* et moi avons étudié l'action physiologique que peut manifester la petite quantité d'émétine qu'un toxicologiste peut espérer retirer des matières suspectes. Malheureusement, dès le début de nos expériences, nous avons constaté que la grenouille n'était que peu sensible à l'action de ce toxique. Une solution de 1 milligramme d'émétine du commerce dans un dixième de centimètre cube d'eau, injectée par voie hypodermique, n'a influencé que très peu la respiration; 2 milligrammes, au contraire, déterminèrent au bout de 20 minutes des troubles sensibles. L'animal parut inquiet, ouvrit la bouche et la laissa ouverte pendant une ou deux minutes; quelque temps après, il vomit, et les vomissements se répétèrent 13 à 15 fois pendant les trois heures suivantes, souvent avec assez d'énergie pour que l'animal fût projeté contre les parois du vase en verre dans lequel il se trouvait. La respiration se régularisa dès que les vomissements cessèrent, mais l'animal parut encore incommodé, car il évita tout mouvement inutile; ce n'est que trente-six heures après qu'il parut complètement rétabli. J'obtins des résultats analogues avec une seconde grenouille. La vératrine produisit déjà des effets vomitifs avec 4 milligrammes. Je ne sais pas si des petits oiseaux ou des mammifères seraient plus sensibles¹ que la grenouille à l'action de ce corps. L'expérimentation physiologique n'est pas, comme on le voit, d'un grand secours, et je dois avouer en outre que le toxicologiste ne pourra que rarement consacrer 2 milligrammes à cet essai.

Pander et moi avons pu retirer le toxique du contenu stomacal et des matières vomies d'animaux morts rapidement à la suite de l'ingestion d'émétine ou d'ipéca. Les parois stomacales sont irritées, même lorsque l'émétine a été introduite par la voie hypodermique; j'ai souvent pu retrouver le toxique dans les intestins et dans les excréments.

Le foie et le sang renferment quelquefois de l'émétine; les

¹ Je ne recommande pas d'expérimenter sur des chats.

reins, la rate et le cerveau n'en contiennent presque jamais; elle passe au contraire très facilement dans l'urine ¹.

L'irritation des parois stomacales et intestinales, des reins et de la vessie mérite d'être prise en sérieuse considération dans les empoisonnements par l'émétine.

La recherche doit se faire très rapidement, car l'alcaloïde se décompose assez facilement. Je n'ai pu retrouver 2 milligrammes d'émétine que j'avais abandonnés pendant trois semaines avec 100 cent. cubes de sang dans une chambre chaude.

MYDRIATIQUES : ATROPINE (DATURINE), HYOSCYAMINE
(DUBOISINE), ETC.

§ 204. **Généralités.** — L'*atropine* se trouve contenue dans toutes les parties de la belladone (*Atropa belladonna*), du datura (*Datura stramonium*) et probablement aussi dans un certain nombre de plantes voisines, du genre datura notamment. L'*hyoscyamine* a été d'abord découverte dans l'herbe et les semences des jusquiames noire et blanche (*Hyoscyamus niger* et *albus*); on a reconnu plus tard son identité avec la *duboisine* du *Duboisia myriapoides*. Dans la belladone et le datura, on trouve aussi de l'*hyoscyamine* à côté de l'*atropine*; indépendamment de l'*hyoscyamine*, *Ladenburg* a trouvé dans la jusquiame l'*hyoscine*, qui agit également comme mydriatique. *Ladenburg* et *Rothe* considèrent la *belladonine* des *Atropa* comme un mélange d'*atropine* et d'*oxyatropine*. On emploie souvent en médecine la racine et les feuilles de belladone, les feuilles et les semences de datura, les feuilles et les semences de jusquiame, les alcaloïdes, les extraits et les teintures de ces diverses plantes. Le plus souvent, les empoisonnements sont dus à des méprises, mais on en connaît également un certain nombre de volontaires ou de criminels qui ont été provoqués par le sulfate d'*atropine* (employé par les oculistes), le datura ou la jusquiame. Des enfants et des adultes se sont empoisonnés avec les baies de belladone que l'on prenait pour des cerises et avec les racines de jusquiame que l'on confondait avec celles du persil.

¹ Voy. *Beitr. z. gerichtl. Chem.*, p. 207.

§ 205. **Effets toxiques de l'atropine.** — Des doses très faibles des alcaloïdes dont nous nous occupons suffisent pour provoquer des accidents redoutables chez l'homme; quelques animaux (les lapins, les cobayes, les chats) en supportent au contraire des doses considérables. (Voy. pour plus de détails les *Traité de toxicologie*.) Comme les effets de ces alcaloïdes se ressemblent beaucoup et comme leurs propriétés et leurs réactions chimiques les plus importantes offrent également une grande analogie, tout ce que nous allons dire de l'atropine peut aussi convenir pour les autres.

L'*atropine* passe rapidement dans le sang et se répand dans toute l'économie; j'ai, avec le concours du docteur *Koppe*¹, démontré que l'urine des lapins intoxiqués renfermait bientôt de l'atropine; le même fait a été observé chez l'homme. *Harley* a démontré qu'il en était aussi de même pour l'hyoscyamine. L'élimination se fait en tout cas très rapidement par cette voie, et on n'est sûr de ne rencontrer l'alcaloïde que quelques heures après son ingestion². Ce fait est très important à connaître, surtout lorsqu'un contre-poison a été administré avec succès. Je n'ai pu retrouver que de faibles traces du toxique dans les fèces d'un lapin empoisonné, mais je l'ai retiré du sang de lapins et de chats tués après avoir été empoisonnés. Le foie, le cerveau et les autres organes renfermaient une quantité d'atropine en rapport avec leur richesse sanguine. Comme le cerveau était toujours hyperémié, il renfermait une quantité plus grande de l'alcaloïde; comme la rate était au contraire anémiée, elle en contenait moins. Quant au tube intestinal, je puis seulement dire que chez les chats et les lapins la plus grande partie du poison a été trouvée tantôt dans l'estomac, tantôt dans les parties supérieures de l'intestin, suivant qu'il s'était écoulé plus ou moins de temps. Dans la chair d'un lapin nourri pendant quelque temps avec des feuilles de belladone, j'ai trouvé une quantité d'atropine assez forte pour pouvoir être dosée. Cette circonstance ne doit pas être ou-

¹ *Pharm. Zeitschr. f. Russland.*, 5^e année, p. 92.

² Cette assertion est contradictoire avec celle de Lemaitre, qui admet que l'immunité des lapins est due exclusivement à la lenteur avec laquelle l'atropine est absorbée.

blée, car on sait que les lapins peuvent se nourrir sans inconvénient avec des feuilles de belladone ¹.

La dilatation très forte de la pupille est le symptôme le plus caractéristique de l'empoisonnement par l'atropine; elle se produit toujours aussi bien à la suite de l'usage interne de l'alcaloïde qu'après son application sur l'œil. La *dilatation par application locale est constante* et n'appartient qu'à l'atropine et à l'hyoscyamine. (Cocaïne, voy. plus loin.)

§ 206. **Séparation de l'atropine.** — La méthode de séparation des alcaloïdes par la benzine enlève l'*atropine*; mais nous devons faire remarquer que l'atropine se dépose facilement à l'état cristallin de ses solutions benziniques refroidies. Les solutions concentrées obtenues à froid l'abandonnent souvent sous forme de longs cristaux capillaires, quand on les conserve dans un flacon bouché. L'atropine et les alcaloïdes voisins peuvent aussi être isolés par agitation avec du chloroforme, mais non avec l'éther de pétrole. J'ai constaté, avec l'aide du docteur *Koppe*, que le procédé d'*Erdamm-Uslar*, assez sensible pour l'analyse qualitative, ne se prêtait guère à une recherche quantitative.

La raison de ce phénomène est donnée par le fait suivant : lorsqu'on évapore le dernier extrait amylique, l'atropine se volatilise en partie et en partie se décompose. L'atropine ainsi altérée par la chaleur dilate bien encore la pupille, mais elle est amorphe et n'a plus la même capacité de saturation pour la solution d'iodure de mercure de *Mayer*.

§ 207. **Résistance de l'atropine à la décomposition.** — Nous avons pu retirer de l'atropine du résidu d'une digestion artificielle abandonnée à la putréfaction dans un lieu chaud pendant deux mois et demi.

§ 208. **Caractères chimiques de l'atropine.** — L'*atropine* se présente sous forme d'une masse brillante, cristallisée, qui fond à 115°-115°,5 en un liquide transparent qui, refroidi lentement, cristallise en partie, mais se dépose à l'état amorphe lorsque le refroidissement est brusque. A 140°, elle se volatilise partiellement sans se décomposer; elle est entraînée par les vapeurs d'eau et d'alcool amylique, mais

¹ Voy. dans *Pharmaceut. Journal and Trans.*, 1865, septembre, la relation d'un procès dans lequel le jugement rendu était basé sur cette circonstance.

non par celles d'éther, d'alcool, de chloroforme et de benzine. Elle ne se décompose pas à l'air, possède une réaction alcaline, une saveur très amère et est sinistroyre.

Elle est soluble dans 300 parties d'eau froide et dans 58 parties d'eau bouillante; le noir animal l'enlève à cette solution. L'alcool la dissout presque en toutes proportions; le résidu de l'évaporation retient avec beaucoup d'énergie les dernières traces de ce dissolvant. L'éther du commerce n'en dissout que 3,6038 p. 100 à froid¹; la solubilité dans la benzine à froid est plus forte au premier moment, mais, on l'a déjà dit plus haut, cette solution abandonne bientôt une partie de l'alcaloïde à l'état de longs cristaux capillaires. Il ne reste plus dans le liquide que 2,339 p. 100. L'alcool amylique semble dissoudre l'atropine en toutes proportions; le chloroforme au contraire n'en dissout que 51 p. 100, d'après *Pettenkofer*, et 33 p. 100 seulement, d'après *Schlimpert*.

L'atropine se dissout facilement dans l'eau acidulée; l'ammoniaque, la potasse et les carbonates alcalins précipitent partiellement ses solutions concentrées; le précipité se redissout dans un excès d'ammoniaque. On se sert en médecine du *sulfate neutre d'atropine*, du *valérianate* (ce dernier sel a un aspect résineux) et du *salicylate*.

On doit éviter avec le plus grand soin, si l'on veut obtenir l'atropine inaltérée, d'évaporer des solutions de cet alcaloïde en présence de bases libres (potasse, chaux, baryte), car *Kraut* et *Losser* ont démontré que l'atropine se dédoublait sous leur influence en tropine et en acide tropique. On peut cependant chauffer sans crainte d'altération pendant quelques heures à 50° avec de l'ammoniaque étendue; l'évaporation avec les acides concentrés peut être également très préjudiciable.

Les réactions autrefois indiquées pour caractériser l'atropine trouvée n'ont généralement que peu de valeur, parce qu'un grand nombre se produisent dans les mêmes circonstances avec d'autres alcaloïdes, tandis que d'autres sont ou peu nettes ou exigent trop de matière.

Ces considérations s'appliquent spécialement à l'emploi du

¹ Quelques auteurs indiquent une solubilité moindre que celle trouvée par *Koppe*.

tannin, de l'acide phosphoantimonique, de l'acide phosphotungstique, de l'acide phosphomolybdique, de l'iodure de potassium et de mercure, de l'iodure de potassium et de bismuth, du chlorure de platine, du chlorure d'or, de l'iode et de l'acide picrique.

Voici pour l'atropine quelle est la limite de la sensibilité des principaux réactifs caractéristiques des alcaloïdes.

Iodure de potassium : Précipité manifeste dans les solutions au 1/8000.

Acide phosphomolybdique : Trouble dans les solutions au 1/4000.

Acide phosphotungstique : Trouble les solutions au 1/1000.

Acide phosphoantimonique : Trouble faible au 1/5000.

Iodure de bismuth et de potassium : Trouble visible au 1/4000.

Iodure de cadmium et de potassium : Trouble visible au 1/500.

Iodure de mercure et de potassium : Les liquides au 1/4000 ne précipitent presque plus; *Meyer* indique 1/5000 comme limite de la sensibilité.

Chlorure d'or : Trouble faible au 1/100.

Acide picrique : Précipité abondant dans les liquides au 1/200; plus rien dans ceux au 1/500. Le précipité est soluble dans un excès d'acide picrique.

Tannin : Ne précipite plus les solutions au 1/200.

Bichromate de potassium : Comme le tannin.

La réaction de *Hinterberger*¹ n'est d'aucune utilité pour nous, car elle exige l'emploi de solutions tellement concentrées qu'on n'en rencontrera jamais de pareilles dans les recherches toxicologiques; elle se base sur l'action que le *cyanogène gazeux* exerce sur les solutions alcooliques d'atropine. *Gulielmo*² a fait remarquer que l'*acide sulfurique concentré et chaud* développait avec l'atropine une odeur caractéristique; la réaction se produit, il est vrai, très facilement, mais elle détruit une notable quantité d'alcaloïde; l'odeur, du reste, ne peut être sentie que par quelques personnes et il ne reste pas de pièce de conviction. Toutes les personnes

¹ *Wiener Acad. Ber.*, VII, p. 433.

² *Wittstein's Viertelj.*, t. XII, p. 219.

n'ont pas en outre la même appréciation olfactive; *Gulielmo* dit avoir senti l'odeur de la fleur d'oranger; d'autres, et je suis du nombre, celle du prunier; *Otto*, celle de spirea. L'odeur se développe d'une manière plus nette quand on dissout l'alcaloïde dans un mélange d'acide sulfurique et de chromate (ou de molybdate d'ammoniaque, d'après *Herbst*) chauffé à 150° et qu'on y projette quelques gouttes d'eau. Suivant *H. Brunner*, la meilleure manière d'opérer consiste à placer dans une capsule en porcelaine quelques cristaux d'acide chromique, à mettre ensuite l'atropine par dessus ces derniers et à chauffer jusqu'à ce que l'acide chromique soit réduit en oxyde de chrome vert. D'après *Struve*, le phosphomolybdate de daturine donne l'odeur qui vient d'être décrite lorsqu'on le chauffe avec de l'acide sulfurique et du bichromate de potassium. La réaction suivante, recommandée par *Vitali*, et que l'on obtient aussi avec l'hyoscyamine, l'hyoscine et l'homatropine, offre une très grande importance. Si sur une petite quantité d'atropine on verse 3 ou 4 gouttes d'acide azotique fumant et si l'on évapore au bain-marie, il reste un résidu jaunâtre, qui se dissout avec une belle couleur violet rougeâtre dans une solution de potasse caustique dans l'alcool à 90°; un millième de milligramme donne cette réaction. *Arnold* fait agir sur l'alcaloïde de l'acide sulfurique et du nitrate de sodium, et il obtient une masse orangée ou jaune foncé, qui avec la lessive alcoolique de potasse se colore en violet rougeâtre, puis en rose. *Gerard* et plus tard *Schweissinger* ont fait connaître une autre réaction. Si sur de l'atropine (0,5 à 1 milligr.) on verse 1 à 5 p. 100 d'une solution de bichlorure de mercure dans de l'alcool à 50 p. 100 (2 c. c.), il se produit, si l'on chauffe légèrement, un précipité rouge de bioxyde de mercure. D'après *Schweissinger*, l'hyoscyamine et l'homatropine, traitées de la même manière, ne donnent pas le précipité rouge. Mais si sur un petit grain d'hyoscyamine on versait 1 ou 2 gouttes de solution de bichlorure de mercure et si l'on chauffait légèrement, le précipité rouge se produisait comme avec l'atropine. L'homatropine n'a donné dans 1 ou 2 gouttes de solutions très concentrées qu'un précipité blanc jaunâtre, non rouge, qui disparaissait par un léger chauffage ou par une nouvelle addition de bichlorure de mercure.

L'essai de la dilatation de la pupille doit toujours être entrepris; une goutte d'une solution au 1/130000 suffirait encore, d'après *Donders* et *Ruyter*, pour produire cet effet. Nous avons vu que l'hyoscyamine seule produisait le même effet; la dilatation se manifeste un peu plus lentement, mais elle persiste davantage. La cocaïne ne dilate la pupille qu'en solution très concentrée¹, en produisant en même temps l'anesthésie.

§ 209. **Caractères distinctifs de l'atropine et de l'hyoscyamine; dosage de l'atropine.** — Lorsque dans une recherche chimico-légale nous avons trouvé un alcaloïde qui dilate la pupille, il nous reste à déterminer si l'empoisonnement a été produit par l'atropine ou par l'hyoscyamine, ou par l'hyoscine, ou par l'homatropine ou la tropine. Comme tous ces corps sont des poisons très actifs, cette détermination importe peu, s'il suffit seulement de constater qu'un empoisonnement a eu lieu. Mais, pour expliquer les circonstances dans lesquelles ce dernier s'est produit, il y a une très grande importance à pouvoir démontrer d'une manière positive quel est l'alcaloïde qui a été employé dans ce but.

S'il s'agit de la *détermination de la quantité de l'atropine* contenue dans les matières soumises à l'essai, on peut séparer l'alcaloïde d'après la méthode précédente, en évitant soigneusement toutes les causes de perte, le dessécher à 95° et le peser; on peut aussi redissoudre l'alcaloïde isolé dans l'acide sulfurique concentré et le titrer dans la solution à l'aide du réactif de *Mayer*.

§ 210. **Séparation de l'atropine des alcaloïdes étudiés précédemment.** — Si l'on avait obtenu, par agitation avec de la benzine, l'atropine (l'hyoscyamine) avec la *strychnine* ou la *brucine*, la *quinine*, la *cinchonine*, la *quinidine* et l'*émétine*, on pourrait séparer la *strychnine*, la *brucine*, la *quinine*, l'*émétine* par agitation de la solution alcaline avec de l'éther de pétrole. Ce dernier ne dissout pas l'atropine. On pourrait la débarrasser de la *cinchonine* à l'aide de l'éther, et

¹ Chez l'homme, 5 à 8 gouttes d'une solution de cocaïne à 2 p. 100 dilatent la pupille en 9 minutes; la dilatation a atteint son maximum au bout d'une heure, et elle disparaît au bout de 17 heures environ. Voy. *Zieminski, Anwendung d. Cocains in der Ophthalmologie*, Diss. Dorpat, 1885.

de la *quinidine* et de l'*émétine* par traitement d'une solution aqueuse acidulée pas trop concentrée avec un excès d'ammoniac. Cette dernière ne précipiterait pas l'atropine. On a déjà dit précédemment comment elle peut être séparée de la caféine, de la théobromine, de la pipérine, de la cubébine et de la curarine.

§ 211. **Recherche des parties des plantes qui renferment l'alcaloïde.** — Les données suivantes pourront servir à décider quelle est la substance contenant de l'atropine qui a été employée pour produire l'empoisonnement.

1. Lorsque l'intoxication est due aux fruits de la belladone, on rencontrera toujours, dans les matières vomies, le contenu du tube digestif et les fèces, les semences de cette plante qui ont un aspect caractéristique. Leur forme est celle d'un rein (fig. 4), l'embryon central est recourbé en fer à cheval; leur couleur est *grise*, elles ont 2 millimètres de longueur et 1 1/2 de largeur; leur surface est rugueuse.



Fig. 4. — Semences de belladone.

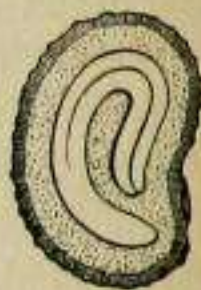


Fig. 5. — Semences de datura.

Ces caractères les distinguent nettement d'autres semences non toxiques (myrtille, etc.). Elles se distinguent de celles de *datura* (fig. 5) (4 à 5 millimètres de longueur) par leur grandeur et leur couleur (*noire* pour le *datura*); il en est de même pour les semences de *jusquiame* (fig. 6), qui sont d'un gris brunâtre et ont de 1 à 1,5 millimètres de longueur.



Fig. 6. — Semences de jusquiame.

2. La couleur rouge violet de l'enveloppe du fruit de la belladone n'a d'importance que si elle est accompagnée de la présence des semences elles-mêmes. On rencontrera souvent dans ce cas une substance fluorescente, soluble dans les acides; l'alcool amylique l'enlève aux solutions alcalines et l'abandonne de nouveau aux solutions acides. *Richter*

a décrit depuis longtemps cette *matière fluorescente bleue*, qui se rencontrerait encore dans les semences et dans les feuilles, ainsi que dans le *Scopolia orientalis*, qui, outre la solanine, contient un alcaloïde mydriatique. Les semences de datura et de jusquiame renferment un corps fluorescent vert, qui ne se rencontre pas dans les autres parties de la plante et qui est soluble dans l'alcool concentré.

§ 212. **Hyoscyamine.** — J'ai retiré l'hyoscyamine des feuilles de jusquiame à l'aide du même procédé qui m'a servi à isoler l'atropine. Ce corps, appliqué sur l'œil d'un chat, même en très petites quantités, a provoqué presque constamment des mouvements violents de dégurgitation, de nature spasmodique; cet effet se produit quelques instants après l'application et dure près de 5 à 10 minutes. L'essai a été répété avec beaucoup de soins, de sorte qu'on ne peut pas admettre que l'effet soit dû à une irritation directe de la muqueuse buccale. La même action se produit quand on fait avaler à l'animal des doses même très faibles du poison; il s'y ajoute une violente salivation, qui ne dépend pas de l'irritation directe des muqueuses, car on observe le même phénomène dans le premier cas; c'est donc une salivation qui est due à la cause mécanique de la déglutition. La substance mydriatique extraite du *Scopolia* se comporte aussi de la même manière.

On s'est beaucoup occupé, pendant ces dernières années, de l'étude chimique de l'hyoscyamine; les divers travaux concordent à faire admettre que ce corps et ses sels ne cristallisent que difficilement; il fond à 108°,5 et est très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et la benzine. Lorsqu'on la fait bouillir avec de l'eau de baryte, elle se dédouble comme l'atropine. L'hyoscyamine paraît se volatiliser plus facilement encore que l'atropine avec les vapeurs d'eau ou d'alcool amylique; la même volatilisation se produit partiellement avec l'alcool bouillant, la benzine et le chloroforme (mais pas avec l'alcool à 60 ou 70°). Le sel d'or de l'hyoscyamine cristallise plus facilement que celui de l'atropine. Il fond à 159°, celui de l'atropine à 135°.

COCAÏNE

§ 213. **Généralités, réactions.** — Maintenant que cet alcaloïde des feuilles de coca (*Erythroxyton coca*)¹ est fréquemment employé dans la thérapeutique, nous devons en dire quelques mots. En suivant mon procédé de recherche des alcaloïdes, on ne peut pas isoler la cocaïne en solution acide au moyen de l'éther de pétrole, de la benzine ou du chloroforme, mais l'éther de pétrole la sépare assez facilement des solutions ammoniacales.

Nous ne connaissons pas encore, pour la cocaïne, de bonnes réactions de coloration; elle donne encore, à une forte dilution, les réactions avec la plupart des précipitants des alcaloïdes.

Pour reconnaître la cocaïne, on devra provisoirement avoir recours aux expériences physiologiques, en recherchant avant tout si la substance essayée donne lieu à l'anesthésie particulière que produit la cocaïne lorsqu'on l'applique sur certaines parties du corps et qui, dans ces derniers temps, a été l'objet d'applications thérapeutiques. Bien que la cocaïne appliquée sur la conjonctive agisse fréquemment comme mydriatique, on n'a point à craindre cependant une confusion avec l'atropine, l'hyoscyamine, etc., parce que la cocaïne ne donne pas la réaction colorée de *Vitali*; en outre, elle n'agit pas comme l'atropine sur le bichlorure de mercure et elle peut être enlevée par l'éther de pétrole aux solutions alcalines. Chez les grenouilles, de petites doses de cocaïne activent la respiration et les battements du cœur, produisent la paralysie des nerfs moteurs et enfin la mort par arrêt de la respiration.

ALCALOÏDES DES ACONITS : ACONITINE, NÉPALINE, LYCACONITINE, MYOCTONINE, ETC.

§ 214. **Aconitine.** — L'aconitine peut être considérée comme le principe actif le plus important des différentes

¹ On rencontre en outre dans les feuilles de coca l'*hygrine*, substance alcaloïdique très volatile, et peut-être aussi une deuxième base volatile.

espèces d'aconit : *Aconitum napellus*, L.; *A. variegatum*, L.; *A. Stoerkeanum*, Reich et Berg; on la trouve dans les parties de ces plantes et notamment dans l'herbe officinale et les tubercules d'aconit et leurs préparations (extrait, teinture d'aconit). La *népaline* se rencontre dans les tubercules de l'*Aconitum ferox*, la *lycaconitine* et la *myoactonine* dans l'*Aconitum lycoctonum*¹. Dans un tubercule d'aconit importé du Japon, on a trouvé comme principe actif la *japaconitine*, et dans l'*Aconitum heterophyllum* l'*atisine*, dont l'action est assez faible.

Les indications relatives au *mode d'action*, à la recherche et aux réactions de l'aconitine qui ont été publiées jusqu'à ce jour offrent entre elles de nombreuses divergences². Cela tient à ce que fréquemment le commerce ne fournit que des préparations d'aconit très impures, et même quelquefois des produits de décomposition. L'aconitine est précisément un alcaloïde facilement décomposable, que la plupart des méthodes de séparation employées jusqu'ici — notamment celles qui reposent sur l'emploi d'acides minéraux forts ou de bases — ne peuvent pas isoler sans transformation chimique, et elle éprouve même une décomposition dans la plante mal desséchée ou conservée dans de mauvaises conditions. Il faut, en outre, ne pas oublier que, dans quelques fabriques anglaises, autrefois du moins, l'alcaloïde des racines de l'*Aconitum ferox* ou des mélanges de cet alcaloïde avec celui des tubercules de l'*Aconitum napellus* étaient vendus pour de l'aconitine, et que cette dernière et l'alcaloïde de l'*A. ferox*, que maintenant nous appelons *népaline* ou *pseudoaconitine*, ne sont pas identiques.

§ 215. **Action physiologique de l'aconitine.** — Schroff³ a étudié l'influence que l'aconitine exerce sur l'économie

¹ Les alcaloïdes décrits autrefois sous les noms de lycoctonine et d'acolyctine ne semblent pas exister tout formés dans l'*Aconitum lycoctonum*. L'acolyctine était considérée comme identique avec un alcaloïde extrait de l'*Aconitum napellus*, la *napelline*, qui probablement ne se rencontre pas toute formée dans cette espèce d'aconit.

² Voy. Plugge, *Arch. f. path. Anatom.*, t. LXXXVII, p. 410 (1882), et *Arch. f. Pharm.*, 1882, p. 1; Mandelin, *ibid.*, 1885.

³ *Prager Viertelj. f. pr. Heilkunde*, t. XI, p. 129. *Wochenblatt d. Wiener Aerzte*, I, n° 28.

animale. Il la regarde comme un poison déprimant, qui ralentit les pulsations cardiaques, diminue la pression artérielle, trouble la respiration, fait baisser la température et produit la cyanose; on observe en outre une diurèse très abondante. D'après *Aschscharunow*¹, l'aconitine est un poison asphyctique, qui paralyse les ganglions moteurs du cœur; chez quelques personnes empoisonnées, on a signalé une dilatation passagère de la pupille, qui a fait place, peu de temps avant la mort, à une contraction.

La dilatation de la pupille par application externe de l'aconitine, admise autrefois, est niée formellement par *Pelikan* et *Aschscharunow* (voy. aussi § 208).

*Groves*² pense que la népaline (pseudoaconitine) se rencontre aussi en petites quantités dans les tubercules de l'aconit ordinaire en même temps que l'atisine, trouvée par *Broughton* dans l'*Aconitum heterophyllum*, mais cette opinion mérite d'être confirmée par de nouvelles expériences.

On a retiré de l'aconit napel un second alcaloïde nommé *aconelline*; ce corps, d'après *Jellet*, serait identique avec la *narcotine*; je n'ai pu, pour ma part, le retirer des feuilles de l'aconit napel. *Hübschmann* prétend avoir isolé de cette plante un troisième alcaloïde qu'il nomme *napelline*³. Celle-ci est considérée par *Schroff junior* comme une base végétale particulière, et *Groves* croyait l'avoir aussi trouvée dans les tubercules de l'*Aconitum ferox*. *Hübschmann* a découvert dans l'*Aconitum lycoctonum* deux alcaloïdes différents de l'aconitine, qu'il a nommés *acolyctine* et *lycoctonine*⁴; j'ai déjà dit page 299, note 1, ce que je pensais à ce sujet.

¹ *Arch. f. Anat. u. Phys.*, 1866, p. 255. — Voy. en outre *Weyland*, *Eckland's Beitr. zur Anat. u. Phys.*, t. V, p. 29; *Bœhm* et *Wartmann*, *Unters. über die phys. Wirkung des deutschen Aconitins*, Wurtzbourg, 1873, et le travail déjà cité de *Plugge*. — *Empoisonnements sur l'homme*, par *Ogier Ward*, *Brit. med. Journ.*, 1860, et *Strecker*, *Edimb. med. Journal*, 1861.

² *Pharm. Journ. and Trans.*, 1874, t. V, p. 198 (voy. aussi t. IV, p. 293, 1873).

³ Voy. pour cet alcaloïde, ainsi que pour l'acolyctine et la lycoctonine, la népaline et l'aconitine, le travail de *Schroff junior* : *Beit. z. Kenntn. des Aconits*. Wien, 1871.

⁴ *Hübschmann* a plus tard lui-même repoussé l'existence d'un autre alcaloïde qu'il avait nommé *napelline*.

Adelheim et moi avons étudié l'intoxication produite par l'aconitine commerciale et par la népaline. Des vomissements se produisirent très fréquemment chez les chats intoxiqués par l'aconitine; les matières vomies renfermaient une certaine quantité du toxique. Les parois intestinales étaient fortement irritées, gonflées et remplies de mucosités; l'aspect était le même que celui que l'on observe à la suite de l'intoxication par la cantharidine. Nous avons pu retrouver le poison dans le contenu stomacal et intestinal, et même en quantité assez forte dans les fèces. Il ne faudrait pas se hâter de conclure de ce fait que l'absorption se fait difficilement, car le sang et l'urine renfermaient également de l'aconitine; le foie et la rate contenaient ce corps en quantité correspondante à leur richesse sanguine. Les reins et la vessie présentèrent les mêmes phénomènes d'irritation que l'on a signalés à la suite de l'empoisonnement par les cantharides.

La mort survint si promptement chez les animaux intoxiqués par la *népaline*¹ et par l'aconit *ferox*, que le toxique n'arriva pas jusqu'au gros intestin; nous n'avons jamais pu recueillir d'urine. Une seule fois nous avons réussi à signaler la présence de ce poison dans le sang et dans les reins².

§ 216. **Séparation de l'aconitine.** — On peut séparer l'aconitine des feuilles d'aconit à l'aide du procédé qui repose sur l'emploi du chloroforme ou de la benzine. L'éther et l'alcool amylique enlèvent l'aconitine aux solutions acides. L'éther de pétrole ne convient pas pour l'extraction de l'aloïde commercial, mais pour isoler l'aconitine pure cristallisée. Mais ce dissolvant enlève aussi aux extraits des diverses parties de l'aconit, ainsi qu'aux organes des animaux intoxiqués par cette plante, un corps qui se colore par l'acide sulfurique comme l'aconitine, mais qui n'agit pas sur l'acide phosphomolybdique, etc. Ce corps me semble être un pro-

¹ Böhm et Ewers, *Arch. f. exper. Pathol. u. Pharm.*, t. I, p. 385, 1873. Ewers, *Ueber die phys. Wirkung der aus Aconitum ferox dargest. Aconitin*, Diss. Dorpat, 1873, a observé que la népaline exerçait sur les muqueuses et la peau une action locale très énergique.

² *Beit. z. ger. Chemie*, p. 53, et *Adelheim, Forens. chem. Unt. üb. die wicht. Aconitumarten*, Dissert. Dorpat, 1869.

duit de décomposition de l'aconitine et mériter quelque attention au point de vue toxicologique.

Dans certaines aconitines du commerce (notamment dans celle qui était vendue autrefois sous le nom d'aconitine allemande), on trouve une substance qui se rapproche de ce corps et à laquelle appartient la réaction colorée avec l'acide sulfurique que j'ai décrite autrefois. La réaction avec l'acide phosphomolybdique, décrite par *Trapp* (coloration bleue graduelle du précipité d'abord jaune), ne doit pas être attribuée à cette substance, mais à l'aconitine réellement pure. *Jürgens*, qui doit publier prochainement un travail sur l'aconitine pure, a trouvé que la substance dont nous nous occupons est non azotée, presque insoluble dans l'eau pure, difficilement soluble dans l'eau acidulée, facilement soluble dans l'alcool, et précipitable de sa solution alcoolique par une grande quantité d'éther; il a en outre constaté que sa solution dans l'acide sulfurique concentré prend peu à peu une belle couleur violet rouge, qui se produit aussi à chaud avec de l'acide phosphorique, et qu'enfin elle se colore en un beau rouge avec le sucre et l'acide sulfurique.

Dans les recherches chimico-légales, nous avons donc à distinguer les cas dans lesquels il s'agit d'aconitine pure et ceux où l'on a affaire à la plante elle-même et à ses préparations pharmaceutiques, ou bien à l'aconitine impure dite allemande et au produit de décomposition qui se forme dans l'organisme.

Dans le *premier cas*, il faut se rappeler que, d'après les recherches de *Jürgens*, l'aconitine pure ne peut pas être enlevée aux solutions *acides* par l'éther de pétrole et la benzine, et seulement en petite quantité par le chloroforme, *tandis que des solutions alcalines elle passe dans l'éther de pétrole, ainsi que dans la benzine et le chloroforme, et qu'après évaporation des solutions acides elle reste à l'état cristallisé.* Cette aconitine pure ne donne pas de réactions colorées avec l'acide sulfurique, avec le sucre et l'acide sulfurique, l'acide phosphorique; *mais dans les solutions légèrement acidifiées par l'acide acétique, ne contenant que 1/200 de milligr., il se forme avec l'iodure de potassium une combinaison cristallisée, que l'on obtient facilement en desséchant le mélange et enlevant au résidu l'excès d'iodure de potassium à l'aide*

d'une goutte d'eau. Au microscope, la combinaison apparaît sous forme de cristaux tabulaires. Toute confusion de cette aconitine avec la quinidine est évitée par les réactions colorées de cette dernière, par sa saveur amère et les effets énergiques de l'aconitine, qui peuvent être facilement constatés au moyen d'expériences sur des grenouilles. Cette aconitine cristallisée, qui existe par exemple dans les préparations de *Duquesnel*, est précipitée, à une dilution de 1/20000, par l'eau iodée, l'iodure de potassium et de mercure, l'eau de brome; à 1/20000, par l'iodure de potassium, le bromure de potassium bromé; à 1/5000, par le chlorure d'or et les acides phosphomolybdique et phosphotungstique; à 1/4000, par l'acide periodique; à 1/2000, par le tannin.

Dans l'analyse d'objets renfermant de l'*aconitine impure* ou des parties et des préparations de l'*Aconitum napellus*, on pourra des solutions alcalines, à l'aide de la benzine et du chloroforme, isoler l'alcaloïde, et ce dernier présentera les réactions suivantes.

En chauffant avec précaution l'alcaloïde dans un verre de montre avec 1 ou 2 c. c. d'*acide phosphorique* officinal, il deviendra peu à peu *rougeâtre*, puis *violet*, si l'on continue de chauffer avec les mêmes précautions (en remuant la masse et soufflant dessus). *Otto* fait remarquer que la digitaline (commerciale) et la delphinine se comportent de la même manière; ces deux alcaloïdes ne sauraient cependant être confondus avec l'aconitine, puisque leurs solutions sulfuriques prennent avec l'eau bromée des teintes que ne produit pas cette dernière. D'après *Adelheim*, la réaction avec l'acide phosphorique, recommandée par *Prag*, *Hasselt* et *Otto*, ne se produit d'une manière sensible que lorsque le liquide renferme au moins 2 milligrammes d'aconitine. Je recommande pour le chauffage de se servir d'une feuille de platine un peu épaisse, sur laquelle on place le verre de montre, et qu'on fait lécher latéralement par la flamme.

L'*acide sulfurique concentré* donne une solution jaune qui brunit au bout de 1 à 2 minutes, s'il y a beaucoup d'alcaloïde, pour passer ensuite au brun rougeâtre, au brun rougeâtre clair, au violet et se changer, après vingt-quatre heures, en couleur brun chevreuil. La couleur violette se manifeste d'abord sur les bords et se produit d'autant plus lentement

qu'il y a plus d'aconitine; deux heures suffisent lorsqu'il n'y a que des traces d'alcaloïde; elle ne se produit qu'après 4 ou 5 heures lorsqu'il y en a des quantités plus fortes. Cette réaction est à peine reconnaissable avec 0,0007 gr. d'alcaloïde. L'acide sulfurique bihydraté ne la produit pas d'une manière aussi nette; elle est à peine visible avec 0,009 et 0,0018 gr. Avec les acides tri et tétrahydratés, elle fait complètement défaut.

En chauffant l'alcaloïde avec de l'acide sulfurique concentré, la couleur violette ne se produit plus avec netteté et pas mieux qu'en l'abandonnant avec cet acide sur le verre de montre à la température ordinaire. J'ai obtenu parfois avec de l'aconitine retirée des organes intoxiqués une belle coloration rougeâtre, qui apparut presque instantanément et persista plus ou moins longtemps pour passer ensuite au brun, puis au violet. *Schneider* a obtenu un résultat analogue en faisant agir le sucre et l'acide sulfurique sur l'aconitine commerciale.

Nous résumons ici la limite de sensibilité des principaux réactifs de précipitation pour l'aconitine commerciale.

Acide phosphomolybdique : Ce réactif tient le premier rang; on l'a expérimenté avec une solution en quantité variable d'aconitine dans de l'acide sulfurique, dilué au cinquième, dont on prenait chaque fois 1 c. c. Il se produit immédiatement un précipité gris qui devient bleuâtre à la longue lorsque le liquide renferme plus de 7 centièmes de milligramme par centimètre cube; le précipité est très faible avec 4 centièmes et ne se produit qu'après une demi-heure avec 7 centièmes. *Trapp* a fait voir que l'ammoniaque bleuissait rapidement le précipité.

Teinture d'iode : Précipite abondamment les solutions qui renferment plus de 0,00003 gr. d'alcaloïde.

Chlorure d'or : Précipite encore avec 0,0003 gr.; le précipité se réduit après vingt-quatre heures et devient jaune grisâtre.

Iodure de bismuth et de potassium : Limite extrême de la précipitation, 0,0005 gr.

Tannin : *Id.*, 0,000 gr.

Iodure de mercure et de potassium : Trouble laiteux avec plus de 0,0009 gr.; opalescence quand le liquide en contient

moins; cette dernière ne se produit plus avec 0,0001 gr. Chauffé à sec, le précipité se colore en rouge; chauffé avec de l'acide azotique, il se colore en rouge brique; traité à froid par le peroxyde de baryum et l'acide sulfurique, il se colore en jaune, et en rouge, si l'on chauffe (*Duquesnel*).

Iodure double de cadmium : Précipité abondant avec 0,0005 gr., à peine reconnaissable avec 0,0001 gr.

Le sublimé, le bichromate de potassium, l'acide picrique et le sulfocyanure de potassium ne précipitent qu'en solutions concentrées, et, comme on le sait, le chlorure de platine ne précipite pas l'aconitine commerciale des solutions très concentrées. L'aconitine de *Duquesnel* est précipitée des solutions concentrées, mais la combinaison est facilement redissoute par un peu d'eau.

On devra toujours avoir recours à l'*expérimentation physiologique*, en mettant à profit les travaux de *Schroff* et d'*Asch-scharunow*, de *Wartmann*, de *Wieland*, de *Plugge* et de *Ewers*, dont j'ai parlé plus haut.

Je ferai encore remarquer relativement à l'aconitine pure, telle que l'a préparée *Jürgens*, qu'elle cristallise dans le système rhombique, tandis que ses combinaisons chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, ses nitrates neutres et acides, le bromhydrate de bromure et l'iodhydrate d'iodure d'aconitine cristallisent dans le système monocline. L'aconitine cristallisée exige pour se dissoudre 63 parties d'éther pur, 38,4 parties d'éther officinal contenant de l'alcool, 27,56 parties d'éther de pétrole, 7,20 parties d'eau, 36 parties d'alcool absolu, 24,2 parties d'alcool à 90°, 5,65 parties de benzol. Elle est très soluble dans le chloroforme. Son nitrate acide se dissout dans 39 parties d'eau, sa combinaison bromhydrique dans 51 parties, sa combinaison iodhydrique dans 225 parties; le nitrate acide est plus difficilement soluble dans l'acide azotique que dans l'eau pure. Le chlorure double d'or, qui se sépare à l'état cristallin des solutions étherées et chloroformiques, contient 19,83 p. 100 d'or.

En employant notre procédé de séparation, on pourrait confondre avec l'aconitine, parmi les alcaloïdes dont il a été question jusqu'ici, la *quinine*, la *cinchonine*, la *quinidine*, l'*atropine* et l'*hyoscyamine*. L'aconitine peut être distinguée

de ces alcaloïdes à l'aide de l'expérimentation physiologique et à l'aide des réactions colorées de la quinine, de la quinidine, de l'atropine et de l'hyoscyamine. On peut la distinguer de la cinchonine par la réaction avec l'iodure de potassium. La *quinidine* et la *cinchonine* pourraient être séparées à l'aide du chlorure de platine, qui précipite ces deux alcaloïdes même en solutions très étendues.

L'aconitine et les autres alcaloïdes de l'aconit n'offrant qu'une faible résistance à l'action des acides minéraux et des bases, il est convenable, lorsqu'il s'agit de rechercher directement ces alcaloïdes, d'épuiser immédiatement la substance par l'alcool, en ajoutant un peu d'acide tartrique, et dans les cas où, après avoir éliminé l'alcool en excès par distillation, on doit opérer l'agitation sur des solutions alcalines, il faut produire l'alcalinescence au moyen de bicarbonate de soude.

§ 217. **Napelline et aconelline.** — Suivant *Hübschmann*, la *napelline* est insoluble dans l'éther et la benzine, mais très soluble dans le chloroforme, l'alcool étendu et absolu, et l'eau. L'éther la précipite de sa solution dans l'alcool affaibli sous la forme d'une masse gélatineuse; les carbonates alcalins troublent les solutions aqueuses. L'ammoniaque précipite des solutions chlorhydriques une masse également gélatineuse. Le tannin et l'acétate de plomb précipitent en blanc; ce dernier précipité est soluble dans un excès du précipitant; le sous-acétate de plomb ne précipite que les solutions aqueuses. Le chlorure d'or donne un précipité jaune pâle; le réactif molybdique précipite les solutions sulfuriques; l'acide sulfurique concentré dissout la *napelline* sans la colorer ¹. Elle se différencie de l'*aconelline*, autrement dit de la *narcotine*, parce qu'elle ne se dépose jamais à l'état cristallisé de ses solutions aqueuses, alcooliques ou acides. *Marquart* (de Bonn) m'a remis un échantillon de la *napelline* de *Hübschmann*, qui avait l'apparence d'un extrait brun, qu'*Adelheim* et moi avons soumis à quelques essais (*Hübschmann* l'a obtenue plus tard à l'état incolore). L'éther de pétrole enleva à la solution acidulée de cette

¹ *Vtjahrssch. f. pr. Ph.*, t. XIV, p. 401. Dans une lettre adressée à *Flückiger*, *Hübschmann* dit que l'ammoniaque ne précipite pas les solutions chlorhydriques de *napelline*.

matière une petite quantité d'une substance qui après l'évaporation se comporta avec l'acide sulfurique et l'acide phosphomolybdique comme l'aconitine. La benzine enleva de même à la solution rendue ammoniacale une matière qui présenta les mêmes caractères que l'aconitine. *Schroff* a expérimenté un produit qui diffère en quelques points du précédent; aussi n'admet-il pas que ces deux composés soient identiques. Je ne suis pas certain de l'identité de l'acolyctine et de la napelline.

L'*aconelline*, qui me fut également remise par *Marquart*, était incolore et cristallisée; l'éther de pétrole n'enleva à sa solution acidulée que des traces d'un corps offrant les caractères de l'aconitine; la benzine l'enleva très facilement à la solution ammoniacalisée; le résidu se colora en jaune par l'acide sulfurique, mais ne prit pas de teinte violette même après quelques heures.

§ 218. **Népaline.** — La *népaline* ou pseudoaconitine est, d'après *Jürgens*, plus soluble que l'aconitine dans l'eau, l'alcool, la benzine, le chloroforme, l'éther de pétrole, etc. Quelques-unes de ces solutions l'abandonnent par évaporation à l'état cristallin. On obtient la plus belle cristallisation en dissolvant la népaline dans l'alcool et ajoutant de l'eau jusqu'à ce que la solution se trouble. Au bout de quelques heures, il se sépare de beaux cristaux sphéroïdaux. Le sel d'or pouvait être obtenu cristallisé comme celui de l'aconitine, et il contient 19,44 d'or. J'ai examiné un alcaloïde qui m'avait été vendu sous le nom d'aconitine anglaise par un droguiste de Hambourg, lequel le tenait de *Mersen*; il était incolore, complètement soluble dans l'eau et se composait en partie de népaline. Les solutions acides et alcalines, traitées par l'éther de pétrole, la benzine, l'alcool amylique et le chloroforme, se comportaient comme celles de l'aconitin commerciale. L'éther de pétrole ne se chargeait d'aucun principe lorsqu'on le mettait en contact avec les solutions acides de l'alcaloïde pur; il isola au contraire quelque chose des organes des animaux empoisonnés avec cette népaline et des tubercules de l'*Aconitum ferox*. La népaline pure en solution acide ne peut pas être isolée par la benzine et seulement à l'état de traces par le chloroforme. De sa solution alcaline elle passa, bien que difficilement, dans l'éther de

pétrole; elle put être facilement isolée de sa solution alcaline par la benzine et le chloroforme.

Nous trouvons donc ici, absolument comme pour l'aconitine, des différences analogues entre la népaline pure et l'alcaloïde commercial ou isolé des organes. La népaline pure ne donne pas de réactions colorées avec les acides phosphorique et sulfurique, mais la préparation commerciale et l'alcaloïde isolé des organes des animaux empoisonnés avec la népaline présentent des réactions assez semblables avec celles du dérivé de l'aconitine obtenu dans des circonstances analogues. Ils se colorent peu à peu en violet avec l'acide phosphorique chaud et l'acide sulfurique. En chauffant avec de l'acide sulfurique étendu à 80° environ, nous avons vu la coloration rouge se produire avec plus de netteté qu'avec l'aconitine commerciale; la réaction avec l'acide sulfurique et le sucre n'eut pas lieu comme avec l'aconitine commerciale. *La népaline et l'aconitine se distinguent surtout par la manière différente dont elles réagissent avec l'acide azotique fumant et la solution alcoolique de potasse. La népaline se comporte avec ces réactifs comme l'atropine; l'aconitine ne donne pas de réaction colorée. Jürgens a obtenu la réaction de la népaline avec 1/50 de milligr. Si l'on traitait la népaline comme dans la réaction d'Arnold pour l'atropine, 1/10 de milligr. donnait encore une faible coloration rouge.*

Jürgens a encore obtenu des précipités ou des troubles dans les liqueurs au 1/20000 avec l'eau iodée, l'eau bromée, l'iodure de bismuth et de potassium et l'acide phosphotungstique, dans les liqueurs à 1/10000 avec l'acide phosphomolybdique et l'iodure de mercure et de potassium, dans celles à 1/8000 avec l'iodure de potassium et de cadmium, dans celles à 1/5000 avec l'acide tannique, dans celles à 1/100 avec le ferrocyanure de potassium.

Comme l'aconitine, la népaline donne avec l'iodure de potassium une combinaison iodhydrique cristallisée difficilement soluble, dont les cristaux aiguillés fréquemment réunis en amas peuvent encore être obtenus avec 1/100-1/50 de milligr.

§ 219. **Lycaconitine, myoconine, etc.** — La *lycaconitine* et la *myoconine*, les deux alcaloïdes que j'ai séparés avec

*Spohn*¹ de l'*Aconitum lycoctonum*, n'ont été obtenus jusqu'à présent qu'à l'état amorphe. Elles se distinguent l'une de l'autre par la manière différente dont elles se comportent avec l'éther exempt d'alcool. La lycaconitine est soluble dans ce dernier, la myoctionine y est très difficilement soluble. Du reste, les deux alcaloïdes produisent presque exactement les mêmes effets sur les animaux, et plusieurs de leurs propriétés sont identiques.

J'ai fait étudier par *Jacobowsky* et *Salmonowitz*² les effets des deux alcaloïdes. Leurs expériences ont montré que les deux poisons agissent comme le curare et que les doses de 1/30 à 1/4 milligr. de lycaconitine et d'environ 1/8 de milligr. de myoctionine donnent lieu au bout d'une heure à tous les symptômes morbides que produit le curare.

Pour la *séparation* des deux alcaloïdes des organes d'animaux intoxiqués, etc., on peut se baser sur les indications suivantes. La lycaconitine et la myoctionine ne sont pas enlevées aux extraits *acides* par l'éther de pétrole, elles le sont, mais en quantité très faible, par la benzine et plus facilement par le chloroforme. Des solutions rendues ammoniacales elles ne sont pas non plus isolées par l'éther de pétrole, mais par la benzine et le chloroforme. Pour la pratique, on pourrait conseiller le traitement par la benzine de la solution alcaline après épuration de la solution acide par l'éther de pétrole.

La *lycaconitine* (déshydratée) fond à environ 111-114°; l'éther de pétrole n'en dissout que des traces; elle se dissout presque en toutes proportions dans la benzine, l'alcool absolu, le sulfure de carbone, le chloroforme. L'éther en dissout à la température ordinaire 8,75 p. 100, l'eau 0,75 p. 100. La lycaconitine est dextrogyre, elle a une réaction alcaline, son sel double d'or contient 22,2 p. 100 d'or.

La *myoctionine* fond à 143,5-144°; elle se dissout dans 50 parties d'eau environ, mais il est probable que celle-ci la décompose en partie; avec l'éther de pétrole, la benzine, le

¹ *Pharm. Zeitschr. f. Russl.*, 1884, nos 20-24.

² *Jacobowsky, Beitr. z. Kenntn. der Alcaloïde des Acon. lycoct.* : I. *Lycaconitin*, Diss. Dorpat, 1884. *Salmonowitz, Beitr. z. Kenntn. der Alkal. des Acon. lyc.* : II. *Myoctonin*, Diss. Dorpat, 1885.

sulfure de carbone, l'alcool absolu, elle se comporte comme la lycaconitine. L'éther en dissout 0,4 p. 100. Elle est également dextrogyre et a une réaction alcaline. Le sel double d'or de la myoctionine contient 21,4 p. 100 d'or.

La plupart des *réactions colorées* qui ont été obtenues avec les deux alcaloïdes ne sont pas très caractéristiques et n'offrent que peu de valeur pour la pratique. L'acide sulfurique concentré les dissout en rouge brun tirant sur le rougeâtre, l'acide sulfurique et le sucre les colorent de la même manière; l'acide sulfosélénique employé à une douce chaleur donne une coloration rose ou rouge violet pâle; l'acide phosphorique sirupeux, à 80°, produit une coloration violet sale; l'acide sulfovanadique (avec le bihydrate) colore partiellement en violet; le réactif de *Frödhe* ne donne pas de réaction caractéristique; l'acide sulfurique et le brome produisent une coloration violette passagère.

Si l'on mélange avec 2 parties environ d'acide malique et ensuite avec de l'acide sulfurique concentré, la lycaconitine devient violet clair ou rouge cerise au bout d'une demi-heure seulement, et c'est à peine si la myoctionine prend cette coloration au bout du même temps (distinction d'avec la delphinoïdine).

Le traitement avec l'acide azotique fumant et la solution alcoolique de potasse, comme pour l'atropine et la népaline, donne avec la lycaconitine une coloration brun rouge et avec la myoctionine une coloration rougeâtre faible.

Les iodures de potassium et de bismuth, de potassium et de mercure, de potassium et de cadmium, l'iodure de potassium, l'acide phosphomolybdique, le chlorure d'or, le bromure de potassium bromé, l'acide picrique produisent des précipités ou des troubles dans les solutions de lycaconitine à 1/1250. L'acide phosphotungstique, le tannin, le chlorure de platine ne donnent des précipités que dans les solutions concentrées. La sensibilité de la myoctionine pour les réactifs généraux des alcaloïdes est à peu près la même.

A la suite de l'administration par la bouche (chez les chats), la lycaconitine n'est qu'incomplètement résorbée par l'estomac; ce qui passe dans le sang est éliminé, partie par l'urine, partie par l'intestin. Les portions de l'alcaloïde qui séjournent plus longtemps dans le corps paraissent se dé-

composer et perdre leur action toxique. A la suite d'injections sous-cutanées, une partie du poison est aussi éliminée rapidement par les reins et l'intestin (par la bile?). La muqueuse de l'intestin n'est pas altérée par la lycaconitine comme par l'aconitine. La myohtonine se comporte à peu près de la même manière. A la suite de l'ingestion de ces poisons, on peut les retrouver dans tous les organes, à l'exception du cerveau et de la moelle; l'estomac, l'intestin grêle, le sang, le foie, la bile et l'urine en renferment de grandes quantités.

Dans le cadavre, ils résistent pendant quelques semaines à la putréfaction.

Suivant *Hübshmann*, la *lycohtonine*, que j'ai déjà désignée précédemment comme produit de décomposition de la lycaconitine et de la myohtonine (elle se produit surtout facilement par l'action d'une solution de soude étendue), est très soluble dans l'alcool, difficilement soluble dans l'éther et peu soluble dans l'eau; cette dernière solution est cependant très amère et réagit à la manière des alcalis. L'éther ne précipite pas les solutions alcooliques. Elle se distingue de la narcotine par son alcalinité, sa forme cristalline et la non-précipitation de sa solution alcoolique par l'eau. L'acide sulfurique concentré la colore en jaune (*Flückiger* dit cependant que les acides sulfurique, azotique, phosphorique, chromique ne la colorent pas). Le tannin précipite en blanc des solutions dans les acides chlorhydrique ou sulfurique étendus. L'alcaloïde fond vers 98°, à 100 ou 104° seulement quand on le chauffe en quantité un peu notable (*Flückiger*); le produit fondu est amorphe, mais cristallise de nouveau quand on l'expose à la vapeur d'eau. La *lycohtonine* (d'après *Flückiger*) est, de plus, très soluble dans le chloroforme; elle se dissout à chaud dans l'alcool amylique, l'essence de térébenthine, l'huile d'amandes douces et l'éther de pétrole. 800 parties d'eau froide à 17° et 5 à 600 parties d'eau bouillante dissolvent 1 partie de *lycohtonine*. Le sublimé corrosif, le platinocyanure de potassium, le chlorure de platine, le cyanure double d'argent et de potassium, l'acide phosphomolybdique (les solutions salines font exception), l'iodure et le bromure de potassium ne la précipitent pas. Le tannin, le bromure de mercure, l'iodure double de

cadmium et de potassium, celui de bismuth, l'iodure ioduré, l'eau bromée, le bromure bromuré, l'iodure de mercure et de potassium précipitent; le dernier de ces précipités devient promptement cristallin; le bromure double de mercure et de potassium précipite après quelques jours à l'état cristallisé les solutions au 1/600.

Nous avons en outre trouvé que la lycoctonine est soluble dans 4 parties d'alcool absolu, dans 58,4 parties d'éther, dans 64,5 parties de benzine, dans 3 parties environ de chloroforme, qu'elle est dextrogyre et qu'elle fond à 90°,3-91°,8.

Sous l'influence de l'eau bouillante, sous pression, nous avons obtenu avec la lycaconitine et la myoctonine la lycaconine très fluorescente en solution acide et qui, dans cette solution, est colorée par l'eau de chlore en rouge ou en violet rougeâtre.

La lycoctonine et la lycaconitine agissent sur les grenouilles comme les substances mères, mais beaucoup moins énergiquement, la première surtout.

ALCALOÏDES DES DELPHINIUM : DELPHINOÏDINE, DELPHININE,
STAPHISAGRINE.

§ 220. **Propriétés et recherche.** — On avait découvert autrefois dans les *graines de staphisaigre* deux alcaloïdes différents, l'un soluble, la delphinine, et l'autre insoluble dans l'éther. Les expériences que j'ai effectuées avec *Marquis*¹ ont montré que la masse alcaloïdique soluble dans l'éther n'était qu'un mélange, qui pouvait être décomposé en un corps cristallisant bien, auquel nous laissons le nom de *delphinine*, et un autre corps, qui jusqu'ici n'a été obtenu qu'à l'état amorphe, et que nous nommons *delphinoïdine*. Tous les deux paraissent se comporter à peu près de la même manière au point de vue qualitatif et quantitatif, et offrir en même temps dans leurs réactions physiologiques beaucoup d'analogie avec l'aconitine et la népaline. La *sta-*

¹ Ueber die Alcaloïde des Delphinium staphisagria, *Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmacol.*, t. VII, p. 55, et *Pharm. Zeitschr. f. Russland*, 1877.

phisagrine, dont nous avons pu constater l'existence, se rapproche par ses effets physiologiques de la lycaconitine, de la myoctonine et du curare. La relation de quelques *empoisonnements* avec les extraits de staphisaigre a été publiée dans les recueils périodiques ¹.

Voici quelques indications relativement aux *propriétés* des trois alcaloïdes. La *delphinine* se sépare de sa solution étherée en beaux cristaux tabulaires ou prismatiques appartenant au système rhombique et ne fondant pas encore à 120°. Elle se dissout dans 50 000 parties d'eau environ, dans 20,8 parties d'alcool (à 98°), dans 11 parties d'éther, dans 15,8 parties de chloroforme. En solution alcoolique, elle a une réaction alcaline; elle a une saveur franchement amère, suivie, quelques minutes après, d'une sensation de froid et d'une diminution de la sensibilité de la langue qui persiste longtemps. Le sel d'or contient 26,7 p. 100 d'or. Elle ne donne pas de réaction colorée particulière avec l'acide sulfurique, le réactif de *Fröhde*, l'acide sulfurique et le sucre, ou le brome ou l'acide azotique; avec la plupart des réactifs généraux des alcaloïdes, elle donne en solutions déjà assez fortement étendues les précipités ordinaires.

La *delphinoïdine* ² se dissout dans 6475 parties d'eau, 3 parties d'éther anhydre, presque en toutes proportions dans l'alcool absolu et le chloroforme. Elle fond entre 110 et 120°, et, comme la delphinine, elle est dépourvue de pouvoir rotatoire. Elle a également une réaction alcaline et offre une saveur âcre et amère, mais émousse moins la sensibilité de la langue que la delphinine. Le sel d'or contient 30,4 p. 100 d'or.

Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une couleur brun foncé, devenant ensuite brun rougeâtre, dans le réactif de *Fröhde* avec une couleur brune, qui ne tarde pas à passer au rouge sang et au rouge cerise foncé. Si l'on mélange la delphinoïdine avec une goutte de sirop de sucre très concentré et ensuite avec de l'acide sulfurique concentré,

¹ Voy. par exemple, *Zeitschr. d. allgem. Oesterreich. Apoth. Ver.*, t. VII, p. 195, et *Union pharmaceutique*, 1881, p. 700.

² Nous avons trouvé quelquefois mélangé avec la delphinoïdine un quatrième alcaloïde, la *delphisine*, qui agit également comme la delphinoïdine et se présente en cristaux aiguillés.

on voit apparaître une coloration brune, qui passe très vite au *vert foncé*; mélangée avec 2 parties d'acide malique, puis avec de l'acide sulfurique concentré, elle donne lieu à une coloration orangée, puis rose, violette et enfin violet bleuâtre. Si à la solution sulfurique on ajoute un peu de brome (voy. Delphinine), il se produit une belle coloration violet rouge, passant au rouge cerise et au rouge sang. La delphinoïdine est aussi précipitée à une grande dilution par les réactifs généraux des alcaloïdes.

Jusqu'à présent, nous n'avons obtenu la *staphisagrine* qu'à l'état amorphe. Nous l'avons trouvée soluble dans 200 parties d'eau, dans 885 parties d'éther exempt d'alcool, presque en toutes proportions dans l'alcool absolu et le chloroforme. Elle fond un peu au-dessus de 90°, elle a une saveur analogue à celle de la delphinine, est sans action sur la lumière polarisée; sa réaction est alcaline; son sel d'or a fourni 29,7 p. 100 d'or (il est probable que ce sel, de même que celui de la delphinoïdine, est un peu décomposé par le lavage et ainsi rendu plus riche en or).

La staphisagrine, traitée par l'acide sulfurique concentré, donne une solution d'autant moins rouge ou violette qu'elle est plus pure; le réactif de *Fröhde* la dissout en rouge brun, puis en brun violet; le sucre et l'acide sulfurique ne la rendent que brune, mais non verte; l'acide sulfurique et le brome ne lui communiquent qu'une teinte rougeâtre passagère; l'acide azotique la dissout presque en rouge de sang; l'acide chlorhydrique en bleu et jaune verdâtre.

La delphinine, la delphinoïdine et la staphisagrine n'offrent que peu de résistance aux acides minéraux et aux bases, y compris l'ammoniaque. Si l'on veut rechercher directement ces alcaloïdes, il faut *épuiser directement l'objet avec de l'alcool contenant de l'acide tartrique, puis distiller l'alcool et, si l'agitation doit être effectuée en solution alcaline, produire l'alcalescence en ajoutant du bicarbonate de sodium*. Dans les traitements avec les trois principaux dissolvants employés par moi, la *delphinoïdine* et la *staphisagrine* se sont comportées à peu près de la même manière. Des solutions acides elles passent dans l'éther de pétrole et la benzine; le chloroforme en enlève des traces; des solutions alcalines il en passe à peine des traces dans l'éther de pétrole, mais la

benzine et le chloroforme les enlèvent facilement. La *delphinine* cristallisée ressemble à l'aconitine cristallisée en ce que, en solution *acide*, elle n'est enlevée en quantité notable par aucun des trois dissolvants, mais des solutions *alcalines* elle passe dans l'éther de pétrole, la benzine et le chloroforme.

G. Masing ¹ a donné quelques indications sur l'alcaloïde du *Delphinium consolida*; relativement à l'action des fleurs de *Delphinium Ajacis*, voy. le travail de Benvenuti ².

ALCALOÏDES DES VERATRUM : VÉRATRINE ³, SABADILLINE,
SABATRINE, VÉRATROÏDINE, JERVINE.

§ 221. **Action physiologique de la vératrine.** — La *vératrine* est le principe actif que l'on retire des semences de *cévadille* (*Veratrum sabadilla*, Retz, et *officinale*, Brandt). Administré à l'intérieur, cet alcaloïde détermine une irritation très vive des diverses parties du tube digestif, qui se traduit par des vomissements et des phénomènes inflammatoires plus ou moins prononcés; on a vu se produire chez les animaux de véritables symptômes de gastro-entérite. Le poison passe dans le sang ⁴, comme le démontrent l'accélération, puis le ralentissement des battements du cœur. G. P. Masing a, du reste, dans des expériences faites sur des chats sous ma direction, retiré ce corps du sang et de

¹ *Pharm. Zeitsch. f. Russland*, t. XXII, p. 33 (1883).

² *Giorn. Ital. dell. ma. ven. e delle pell.*, et *Arch. d. Pharm.*, 1883, p. 472.

³ Brandes a nommé d'abord cet alcaloïde *sabadilline*; plus tard, ce nom a été donné à un second alcaloïde qui se trouve en petite quantité dans les semences de cévadille. Dans la racine du *Veratrum album*, ainsi que dans celle des *Lobelianum nigrum* et *viride*, on a trouvé la jervine (identique avec la viridine de Wood) et la vératroïdine. Les bulbes de colchique ne renferment pas de vératrine, comme le croyait Pelletier. Wood a publié in *Philadelphia Med. Times*, 1874, un remarquable travail sur la jervine et la vératroïdine. Relativement aux propriétés de la vératroïdine et de la jervine, voy. Tobien, *Beitr. zur Kenntniss der Veratrumalkaloïde*, Diss. Dorpat., 1877.

⁴ Voy., pour son action physiologique, Guttman, *Arch. für Anat. u. Phys.*, 1866, p. 495; voy. aussi Pégaitaz, *Arch. f. klin. Medizin*, t. VI, p. 156; Böhm, *Studien über Herzgifte*, Wurzburg, 1871; Sick et Böhm, *Ueber die Wirkung der Veratrin auf d. Muskelfaser*.

l'urine. L'élimination du toxique par les urines paraît même être très rapide; je ne crois pas que le foie, la rate, le pancréas, etc., aient une affinité quelconque pour ce toxique; nous ne l'avons pas retrouvé dans les fèces. Dans les empoisonnements suivis de mort, on retrouvera généralement une partie du toxique dans l'estomac et dans les parties supérieures de l'intestin; mais il ne faudra pas négliger l'examen du sang. La vératrine déterminant promptement des vomissements, l'expert ne devra pas oublier qu'une partie du toxique a été éliminée avec les matières vomies. A l'autopsie, on a signalé une hyperémie du cerveau et des méninges, des poumons et des reins. Appliquée à l'*extérieur* (pommade de vératrine), la vératrine détermine des démangeaisons locales, suivies d'une douleur piquante, puis une sensation de froid. Une quantité très faible de ce corps mise en contact avec la muqueuse nasale provoque une douleur très vive et de violents éternuements; par son contact avec la conjonctive, cet alcaloïde développe principalement des accidents inflammatoires. La pupille se dilate quelquefois, mais souvent aussi elle se contracte.

§ 222. **Séparation et propriétés de la vératrine.** — La vératrine peut être facilement séparée par l'éther de pétrole, le chloroforme, l'alcool amylique ou la benzine; on ne doit cependant pas oublier qu'une quantité très faible d'alcaloïde est déjà enlevée à la solution acide par la benzine et surtout par le chloroforme et l'alcool amylique. Comme l'éther de pétrole n'enlève pas l'alcaloïde à une solution aqueuse acidulée (par l'acide sulfurique), ce liquide peut être employé pour la purification des extraits, et comme il enlève la vératrine aux solutions alcalines, bien qu'en très petites quantités, on peut aussi s'en servir pour la séparation de l'alcaloïde, malgré que sa solubilité dans l'éther de pétrole ne soit pas aussi grande que dans la benzine, le chloroforme ou l'alcool amylique. Les solutions dans l'éther de pétrole, la benzine ou le chloroforme abandonneront par l'évaporation une masse généralement amorphe et résinoïde, à peine colorée.

La vératrine est blanche, elle cristallise difficilement en prismes incolores par l'évaporation de sa solution alcoolique; les cristaux s'effleurissent au contact de l'air. Elle fond à 44°

en une masse résinoïde, qui se sublime en partie à l'état cristallisé à une température plus élevée. Elle se dissout dans 3 parties d'alcool, dans 2 de chloroforme, dans 10 d'alcool amylique, de benzine et d'éther; le pétrole en dissout des quantités plus faibles. Elle est presque insoluble dans l'eau (1 p. 100). Les acides la transforment en sels solubles cristallisant difficilement. Ces solutions sont précipitées par la potasse, la soude, l'ammoniaque et les carbonates alcalins; le précipité amorphe devient cristallin à la longue; il se dissout dans un excès de potasse, l'ammoniaque froide en dissout de petites quantités, qui se reprécipitent en partie par la chaleur. Les bicarbonates alcalins ne précipitent qu'incomplètement à chaud et pas du tout à froid.

Il a déjà été question (§ 159, 16, a, c, h, et 4) de la manière tout à fait caractéristique dont la vératrine se comporte avec l'*acide sulfurique*, le *réactif d'Erdmann*, l'*acide sulfovanadique*, le *réactif de Fröhde* et le *réactif de Mayer*. On ne peut confondre la belle coloration rouge que prend la vératrine sous l'influence de l'acide sulfurique concentré (peu à peu) ou de son volume d'eau bromée (immédiatement) avec celle de la brucine. La salicine, la populine, la colocynthine et la syringine se distinguent de la vératrine, par la manière dont elles se comportent avec le réactif de *Fröhde*, les agents d'oxydation et l'acide chlorhydrique.

La vératrine chauffée pendant quelque temps avec une solution concentrée d'acide chlorhydrique prend une magnifique coloration rouge.

J'ai fait comparer par *Masing* la sensibilité de cette réaction avec celle de l'acide sulfurique. Ce dernier permet de reconnaître facilement 0,00034 gr. de vératrine; il ne donne qu'une coloration faible avec 0,00017 gr. et une coloration douteuse avec 0,000085 gr. L'acide chlorhydrique ne donne pas de coloration avec le liquide qui ne contient plus que 0,000085 gr. de vératrine, mais produit encore très nettement la réaction avec 0,00017 gr. La réaction par l'acide chlorhydrique offre cet avantage que, lorsque l'alcaloïde n'a pas été isolé tout à fait pur, elle reste plus longtemps reconnaissable que celle par l'acide sulfurique.

L'essai par l'acide chlorhydrique doit être effectué de la manière suivante : Le résidu de l'évaporation dans un verre

de montre est dissous rapidement dans quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré; le liquide, versé dans un petit tube, est chauffé et maintenu pendant une ou deux minutes à l'ébullition. La présence de la strychnine, de la caféine, de la quinine n'entravent ni la réaction sulfurique, ni la réaction chlorhydrique; la solution rouge de vératrine conserve sa couleur pendant une semaine. La *syringine* se colore, il est vrai, en rouge ou en bleu, par l'action de l'acide chlorhydrique, mais cette coloration se produit à froid et disparaît à chaud; la *sanguinarine* se comporte de la même manière; la *rhoeadanine* se colore également déjà à froid et très rapidement.

Weppen a fait connaître la réaction suivante, qui mérite d'être signalée. Un mélange de 1/10 de milligr. de vératrine avec 2 à 4 parties de sucre, humecté avec un peu d'acide sulfurique concentré, se colore d'abord en jaune, puis en vert foncé au bout de quelque temps, puis en bleu magnifique et enfin en violet sale. J'ai trouvé que la jervine (extraite des *Veratrum album* et *viride*) se comportait tout à fait comme la vératrine, mais qu'il n'en était pas de même pour la sabadilline et la sabatine (voy. plus loin), ni pour la vératroïdine.

Voici quelle est la sensibilité de la vératrine pour les autres réactifs. La solution sulfurique diluée au 1/5000 (0,1 de milligramme dissous dans 1/2 centimètre cube d'eau) précipite distinctement par l'iodure ioduré, l'acide phosphomolybdique, l'iodure de mercure et de potassium et le tannin; faiblement par l'acide phosphotungstique et l'iodure de bismuth et de potassium; très faiblement par l'iodure de cadmium et de potassium, et pas du tout par le chlorure d'or.

La solution au millième précipite distinctement par le chlorure d'or et l'acide picrique, faiblement par le chlorure de platine et pas du tout par le bichromate de potassium.

Une solution au 1/500 est précipitée d'une manière très nette par le bichromate, faiblement par le sulfocyanure et l'iodure de potassium, et presque pas par le sublimé corrosif.

Autres réactions :

Le perchlorate et le ferricyanure de potassium ne donnent

pas de précipités cristallins, même dans les solutions très concentrées.

Le nitroprussiate de sodium ne produit qu'un trouble très léger.

§ 223. **Séparation et distinction de la vératrine d'avec les alcaloïdes précédemment étudiés, d'avec la sabadilline, etc.** — En suivant notre procédé d'extraction, on obtiendra avec l'éther de pétrole la vératrine mélangée de *strychnine*, de *brucine*, de *quinine*, d'*émétine*, d'*aconitine* et de *népaline*. Mais, lorsqu'il s'agit d'une recherche purement qualitative, une confusion est rendue impossible par la manière dont la vératrine se comporte avec l'acide chlorhydrique. On peut tenter de séparer la *strychnine* et la *brucine* en se basant sur la facile solubilité de la vératrine dans l'éther absolu.

La *quinine* et l'*émétine* pourraient être précipitées à froid, au moins des solutions concentrées, par une solution de carbonate acide de sodium (voy. § 186).

Nous avons déjà dit précédemment que les semences de cévadille renfermaient un second alcaloïde, que l'on a appelé *sabadilline*. Les recherches que j'ai effectuées avec *Weigelin*¹ nous ont permis de confirmer l'existence de cette base et nous ont aussi conduit à en découvrir une troisième, que nous avons nommée *sabatrine*. L'étude de ces substances est d'autant plus importante, que toutes les deux peuvent être isolées par les mêmes méthodes que celles employées pour la vératrine, et elles se rapprochent si complètement de celle-ci par les réactions caractéristiques avec les acides sulfurique et chlorhydrique, qu'à l'aide du spectroscope on ne peut même pas les différencier. Leur action physiologique est si différente de celle de la vératrine que c'est à peine si elles méritent le nom de poison.

L'expérimentation physiologique offre par suite une importance capitale, lorsqu'on a isolé un corps qui présente les réactions chimiques de la vératrine.

Weigelin a expérimenté avec une solution de *vératrine* dans

¹ *Beit. z. gericht. Chemie*, p. 85, et *Weigelin, Unters. über die Alkaloïde d. Sabadillsamens*, Diss. Dorpat, 1871. Voy. en outre *Bosecki, Arch. f. Pharm.*, 1883.

l'acide acétique qui renfermait 4 pour 1000 d'alcaloïde; 1 dixième de centimètre cube de cette solution (c'est-à-dire 0,0004 gr. de vératrine), administré par voie hypodermique, suffit pour réagir très fortement sur une grenouille de forte taille; il se produisit rapidement des vomissements, et l'activité cardiaque se ralentit. De 60 le nombre des pulsations est devenu 32 après dix minutes et 8 après quatre-vingt-dix. A partir de ce moment, le pouls devint complètement irrégulier et s'arrêta même parfois pendant un temps plus ou moins long.

La vératrine ne provoque d'accès tétaniques chez les grenouilles que lorsqu'on en administre des quantités un peu fortes. On injecta à un animal de moyenne taille 0,5 c. c. (0,002 gr.) de la solution acétique de vératrine; l'animal vomit presque immédiatement; au bout de quinze minutes, il présenta manifestement, quand on le touchait, des accès tétaniques réflexes; la mort survint au bout d'une heure.

Les expériences faites avec la sabatine et la sabadilline donnent des résultats bien différents.

0,15 c. c. d'une solution acétique de *sabatrine* contenant 0,0006 gr. d'alcaloïde n'ont produit au début qu'une légère augmentation des battements du cœur, sans aucun trouble. 1 décigramme d'alcaloïde solide fut introduit sous la peau; le train postérieur se paralysa peu à peu et la mort survint le lendemain, mais on n'observa aucun des symptômes que produit la vératrine.

La *sabadilline* se comporta comme la sabatine.

La sabatine et la sabadilline présentent les réactions chimiques de la vératrine avec les iodures doubles de mercure, de bismuth, de cadmium, l'iodure ioduré, le chlorure d'or, les acides phosphomolybdique et phosphotungstique, et le tannin; leurs solutions même concentrées ne sont pas non plus précipitées par le ferrocyanure, le chlorure ferrique, le sesquichlorure d'iridium et de sodium et l'eau bromée. Mais ce qui distingue ces corps de la vératrine, c'est qu'ils ne sont pas précipités de leurs solutions au 1/150 par les bichromate, sulfocyanure, ferricyanure et phosphate alcalins, par le chlorure de palladium, l'acide picrique, le sesquichlorure d'iridium et de potassium, le chlorure mercurique, le chlorure de platine et l'iodure de potassium. Ces caractères ne peuvent pas malheureusement

être mis à profit dans les recherches toxicologiques, car nos expériences nous ont appris qu'il existe à côté de la vératrine une deuxième base très soluble dans l'eau, dont l'action physiologique est la même, mais dont les précipités sont beaucoup plus solubles que ceux de la vératrine.

Il ne reste, par suite, comme caractère distinctif, que l'action de l'eau chlorée, qui dissout et colore la vératrine en jaune; l'ammoniaque fait passer cette couleur au jaune d'or; la sabatine et la sabadilline ne sont pas colorées par ces deux réactifs. La manière différente dont les trois alcaloïdes se comportent avec l'acide sulfurique et le sucre me paraît préférable. J'ai indiqué dans le paragraphe précédent comment la vératrine agit sur ces réactifs. En faisant des expériences analogues avec la sabadilline et la sabatine, j'ai vu qu'il se produisait d'abord une coloration *brune*, ne passant pas au vert et au bleu, mais au *rouge*, puis au *violet rougeâtre*.

La base soluble qui accompagne la vératrine, dont nous venons de parler, se produit quand on précipite par l'ammoniaque l'infusion aqueuse faite à froid des semences de cévadille. Mais alors le précipité ne représente qu'une proportion très faible de l'alcaloïde contenu dans le liquide; il se redissout en totalité dans l'eau pure¹. De cette solution la base peut être enlevée par agitation avec des dissolvants appropriés. *Boseki* ne considère pas cette substance comme une modification amorphe de la vératrine, comme l'avaient fait *Weigelin* et plus tard *Schmidt*; il la regarde au contraire comme un alcaloïde particulier, auquel il a donné le nom de *vératridine*.

Les solutions chlorhydriques au 1/450 de sabadilline et de sabatine ne sont précipitées ni à froid ni à chaud par l'ammoniaque et le carbonate d'ammonium; la potasse et son carbonate ne précipitent pas les mêmes solutions à froid, mais celle de sabatine se trouble légèrement quand on chauffe; elle s'éclaircit par l'addition d'un excès de réactif; les bicarbonates alcalins ne précipitent ces deux alcaloïdes, ni à chaud ni à froid.

Les deux alcaloïdes sont très solubles dans l'alcool.

¹ Voy. Dragendorff, *Beitr. z. gerichtl. Chemie*.

Leur solubilité dans l'eau est très différente. 1 de sabadilline n'en exige que 150 parties, et la sabatine se dissout déjà dans 40 parties.

L'éther dissout facilement la sabatine, moins facilement la vératrine et presque pas la sabadilline.

La sabadilline forme de très beaux cristaux tabulaires en se séparant de ses solutions benzéniques chaudes.

Les trois alcaloïdes sont des bases puissantes; ils bleuisent fortement le papier de tournesol et sont diatomiques. Leurs sels, quoique ne cristallisant pas, dialysent comme les substances cristalloïdes; leurs solutions aqueuses n'exercent pas d'action sur la lumière polarisée.

§ 224. **Jervine et véatroïdine.** — La *véatroïdine* et la *jervine* avaient déjà été autrefois signalées comme principes actifs des *rhyzomes* et des racines des *Veratrum album*, *viride nigrum* et *lobelianum*. De ces deux alcaloïdes, la *véatroïdine* surtout ressemble à la vératrine aussi bien par ses réactions chimiques que par ses effets physiologiques; elle donne comme cette dernière, avec laquelle elle peut aussi être isolée de la même manière, la réaction avec l'acide sulfurique concentré. Avec l'acide sulfurique et le sucre, elle se comporte comme la sabadilline. Elle est dissoute à froid en rougeâtre par l'acide chlorhydrique concentré, mais la coloration disparaît rapidement lorsqu'on chauffe. Cette dernière réaction peut être utilisée pour la distinguer d'avec la vératrine, la sabadilline et la sabatine.

La *véatroïdine* est assez soluble dans l'eau; elle se dissout aussi facilement dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, plus difficilement dans la benzine, et encore plus difficilement dans l'éther de pétrole. 3 milligrammes produisent chez des grenouilles, au bout de cinq minutes, des vomissements et des accès tétaniques réflexes et au bout de 4 jours la paralysie. La *jervine* est nettement caractérisée par sa difficile solubilité dans l'eau et les acides étendus de ses sulfate, azotate, chlorhydrate, etc. Simon l'avait déjà nommée *baryte végétale*, parce que de la solution de son acétate neutre elle est précipitée par l'acide sulfurique étendu. Le sulfate ne se dissoudrait que dans 427 parties d'eau (*Bullock*), le chlorhydrate dans 124 parties (*Bullock*), l'azotate dans 1200 parties seulement (*Tobien*).

La *jervine* agit comme la vératrine. Elle est très soluble dans l'alcool, assez soluble dans le chloroforme, plus difficilement dans la benzine, encore plus difficilement dans l'éther et presque pas du tout dans l'éther de pétrole. Le chloroforme et l'alcool amylique l'enlèvent facilement à ses solutions alcalines et seulement en quantités très minimes aux solutions acides.

L'acide sulfurique concentré la dissout avec une coloration jaune, passant peu à peu au vert clair. Les acides chlorhydrique et azotique concentrés la dissolvent sans changement de couleur; *Tobien*, en dissolvant le chlorhydrate de jervine dans l'acide azotique concentré, a cependant remarqué une coloration rose très fugace.

ÉSÉRINE OU PHYSOSTIGMINE ET CALABARINE

§ 225. **Généralités, propriétés et séparation.** — La *physostigmine* ou *ésérine* et la *calabarine* sont les principes actifs de la fève de Calabar (semences du *Physostigma venenosum*, Balf); la première est usitée dans le traitement des maladies des yeux, tandis que la fève de Calabar est employée par quelques peuples sauvages comme moyen d'épreuve juridique.

On a observé fréquemment des empoisonnements sur l'homme dus à la fève de Calabar. Relativement aux différents *symptômes* de ces empoisonnements, je renvoie aux mémoires originaux ¹, ainsi qu'aux traités de toxicologie. Il me suffira de mentionner comme réaction physiologique caractéristique de la physostigmine la forte contraction de la pupille, qui se produit à la suite de l'application de l'alcaloïde sur la conjonctive oculaire (ce qui n'a pas toujours lieu après l'emploi à l'intérieur). Cet effet est si remarquable qu'il doit être pris en sérieuse considération lorsqu'on soupçonne un empoisonnement par la fève de Calabar et qu'on pense avoir isolé le toxique ². Outre la physostigmine, on a

¹ Voy. Lingen, *Pharm. Zeitsch. f. Russland*, t. II, p. 479, et t. IV, p. 35.

² La contraction de la pupille est aussi produite par la *muscarine*, l'alcaloïde de l'*Amanita muscaria*. La muscarine a une réaction fortement

aussi trouvé dans la fève de Calabar un autre alcaloïde, auquel on a donné le nom de *calabarine*¹. Celle-ci n'a pas, comme la physostigmine, la propriété de contracter la pupille; elle produit le tétanos (chez les animaux à sang froid). Jusqu'à présent, nous ne possédons que très peu de renseignements sur ses réactions chimiques et ses autres propriétés. La calabarine se distingue de la physostigmine par son insolubilité dans l'éther et par l'insolubilité dans l'alcool de son iodure double de mercure.

Dans les expériences faites par *Pander* et moi avec la fève de Calabar et le mélange des alcaloïdes isolé de ce produit, nous avons toujours observé, même lorsque le poison était administré par voie hypodermique, de violents accidents d'entérite. La physostigmine, même après injection sous-cutanée, peut être retrouvée pendant un temps assez long dans l'estomac et dans les intestins, car elle y retourne par la salive et par la bile; les fèces en renferment également des traces. Cette élimination du toxique par la salive, sa résorption par l'estomac peuvent souvent durer assez longtemps; le foie et le sang le renfermeront par suite pendant un temps très long. L'élimination de la physostigmine se fait du reste également par les reins, et le chimiste ne devra jamais négliger l'analyse de l'urine.

Jobst et *Hesse*², *Amédée Vée* et *Leven*³, *Harnack* et *Witkowski* ont étudié les *caractères chimiques* de la physostig-

alcaline, elle est très soluble dans l'eau et l'alcool absolu, insoluble dans l'éther, difficilement soluble dans le chloroforme; elle n'est pas colorée à froid par les acides sulfurique et azotique. Elle est précipitée à l'état amorphe par le bichlorure de mercure, l'iodure de potassium et de bismuth, mais les précipités deviennent ensuite cristallins. Le chlorure d'or, l'eau bromée, les acides phosphomolybdique et phosphotungstique donnent des précipités amorphes. Le tannin ne précipite que les solutions concentrées de l'alcaloïde libre; le chlorure de platine, l'iodure de potassium, le cyanure de potassium et de platine et le ferrocyanure de potassium ne précipitent pas. Voy., pour les effets de cet alcaloïde, *Schmiedeberg* et *Koppe*, *Das Muscarin*, Leipzig, 1869, et *Rückert*, *Darstellung und Wirkung der Muscarins*, Marburg, 1872.

¹ *Harnack* et *Witkowski*, *Arch. f. exper. Pathol. und Pharmacol.*, t. V, 1876.

² *Annal. de Ch. n. Ph.*, t. CXXIV, p. 143 et 144, p. 82.

³ *Compt. rendus*, t. LX, p. 1194.

mine; leurs indications ne sont pas toujours d'accord sur tous les points, ce qui peut tenir à la décomposition facile que subit l'alcaloïde pendant sa préparation; on est sûr que cette altération s'est produite lorsque la solution primitivement incolore rougit (surtout en présence d'un acide) quand on l'expose à la lumière et surtout qu'on la chauffe entre 40 et 50°. Il faut en outre considérer qu'un grand nombre des expériences dont les résultats ont été publiés jusqu'à présent ont été effectuées avec des mélanges de physostigmine et de calabarine et des produits de décomposition.

Tout cela explique pourquoi l'extraction de l'alcaloïde par les liquides acides ne doit se faire qu'à une température peu élevée et autant que possible dans l'obscurité. La physostigmine peut être enlevée aux solutions alcalines par la benzine, par l'alcool amylique, par le chloroforme, mais non par l'éther de pétrole. Les solutions acides n'en cèdent à la benzine, à l'alcool amylique ou au chloroforme qu'une quantité si faible, qu'elle ne peut être constatée que par la réaction physiologique (contraction de la pupille) que produit le résidu dissous dans un peu d'eau acidulée lorsqu'on l'applique sur l'œil d'un chat.

§ 226. **Caractères chimiques de la physostigmine.** — La physostigmine possède les propriétés suivantes :

Elle cristallise en masses incolores, confuses, peu sapides et ayant une réaction alcaline très prononcée. Peu soluble dans l'eau, elle se dissout facilement dans l'alcool¹, l'éther, le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone et l'alcool amylique. Le charbon l'enlève à la solution éthérée; l'ammoniaque aqueuse, la potasse et la soude la dissolvent avec facilité. La solution acétique traitée par le bicarbonate de sodium laisse précipiter des gouttelettes huileuses. Les acides étendus, même l'acide carbonique, la dissolvent. Ces diverses solutions, acides ou alcalines, sont d'abord incolores, mais ne tardent pas à rougir, puis à se transformer en un liquide rouge cerise. L'hydrogène sulfuré, l'acide sulfureux et l'hyposulfite de sodium décolorent la solution

¹ On peut retirer tout l'alcaloïde des fèves de Calabar à l'aide de l'alcool (acidulé ou non).

rouge¹. A l'état libre, elle précipite de l'hydrate d'oxyde des solutions de perchlorure de fer.

Réactions (du mélange d'alcaloïdes isolé de la fève de Calabar, qui ne correspondent pas complètement à celles de la physostigmine qui se rencontre maintenant dans le commerce) :

1. L'acide sulfurique concentré la colore en jaune; cette réaction est très visible avec 1 milligramme et même avec 1/2 milligramme; le mélange rougit après vingt-quatre ou trente-six heures².

2. L'acide sulfurique et l'eau bromée la colorent en rouge brunâtre; la réaction est encore visible avec 1,05 milligr.

3. Le chlorure de chaux la colore en rougeâtre; la couleur se produit au bout de 5 à 10 minutes quand on traite 1 ou 1/2 milligramme d'alcaloïde par 1 centimètre cube de la solution du réactif.

4. L'eau bromée précipite en jaune des solutions diluées au 1/5000. L'iodure ioduré donne un précipité couleur kermès dans les solutions diluées au 1/25000.

5. L'acide phosphomolybdique précipite également les solutions diluées au 1/25000.

6. L'iodure de bismuth et de potassium précipite fortement les solutions au 1/10000 et faiblement celles au 1/25000.

7. L'iodure de mercure et de potassium précipite dans les solutions au 1/5000; trouble faible dans celles au 1/10000. L'iodure de cadmium et de potassium précipite en blanc jaunâtre dans les solutions à 1/1000.

8. Le chlorure d'or précipite les solutions au 1/2000; le précipité se réduit rapidement.

9. Le chlorure platinique ne précipite pas les solutions,

¹ Une ébullition prolongée colore en brun foncé le chlorhydrate; on ne peut donc pas confondre la physostigmine avec la vératrine.

² Une solution dans l'acide sulfurique étendu du mélange d'alcaloïdes, chauffée au bain-marie, en présence d'un excès d'ammoniaque, passe par une série de couleurs, — rougeâtre, jaune, verte, bleue; — cette réaction serait caractéristique, d'après *Petti*. La physostigmine cristallisée qui se rencontre maintenant dans le commerce est à peine colorée par l'acide sulfurique; elle ne prend qu'une coloration brun rougeâtre pâle avec l'acide sulfurique et l'eau bromée, et avec le chlorure de chaux elle se colore en rougeâtre, mais seulement si l'on évite un excès de réactif.

même au 1/250. Le chlorure mercurique précipite les solutions au 1/250, mais pas celles au 1/500; le précipité rougit rapidement. Le tannin précipite les liqueurs moins diluées qu'au 1/1000. L'acide picrique ne précipite pas les solutions au 1/250.

10. Le chromate acide de potassium précipite faiblement les solutions au 1/250, le liquide se colore cependant en rouge de sang après quelque temps.

Dans les expériences effectuées par Vée et Leven¹, la physostigmine produisait encore chez des cabiais et des lapins la contraction de la pupille avec des doses de 0,0005 milligr.

La physostigmine ne présente pas une grande *résistance à la décomposition*; je n'ai pu en retrouver 2 milligrammes dans 100 centimètres cubes de sang, au bout de trois mois².

¹ *Compt. rendus*, t. LX, p. 194, et *Union médicale*, 1865, n° 43, p. 74.

² En présence de la fréquence des empoisonnements par le *Cytisus laburnum* (par ses semences notamment), il est convenable de donner aussi quelques indications sur l'alcaloïde, la *cytisine*, qui se trouve dans cette plante. Relativement au mode d'action de cet alcaloïde, je renvoie aux recherches toxicologiques de Marmé et aux observations d'empoisonnement par la cytisine qui ont été publiées dans *Pharm. Journ. a. Trans.*, 1868 (février), p. 395 (empoisonnement par l'écorce de cytise), et (par Hinkeldeyn) dans *Deutsch. Klinik*, 1873, p. 252, n° 27. Les propriétés chimiques de la cytisine ont été surtout étudiées par Aug. Husemann et Marmé (*Zeitsch. f. Chemie*, 1865, p. 161, et *N. Jahrb. f. Pharm.*, t. XXXI, p. 193, 1867). De leurs expériences, il résulte que la cytisine est une base très forte, qui est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, mais qui se dissout difficilement dans l'éther, la benzine et le chloroforme. Le chlorure de platine donne une combinaison double assez soluble dans l'eau; le chlorure d'or précipite l'alcaloïde de ses solutions étendues, le bichlorure de mercure et le bichromate de potassium ne la précipitent pas même en solution concentrée. L'iodure de potassium et de mercure donne un précipité blanc, devenant peu à peu cristallin, jusqu'à 1/7000 de dilution; avec l'iodure de potassium et de cadimium, le précipité est immédiatement cristallin. L'iodure de potassium ioduré et l'eau bromée précipitent les solutions jusqu'à la dilution 1/15000. L'acide phosphomolybdique trouble encore à 1/30000, le tannin et l'acide picrique à 1/3000. L'acide sulfurique concentré dissout la cytisine sans coloration. Si à cette solution on ajoute de l'acide azotique, il se produit une coloration orangée; le bichromate de potassium ajouté dans la même solution donne une couleur brun sale. La cytisine ne peut pas être enlevée à sa solution aqueuse par agitation avec la benzine et le chloroforme.

PILOCARPINE ET JABORINE

§ 227. **Recherche.** — Maintenant que les *feuilles de jaborandi* (*Pilocarpus pennatifolius*) sont fréquemment employées dans la thérapeutique, il convient de donner aussi quelques indications sur ses principes actifs, la *pilocarpine* et la *jaborine*.

Relativement à l'action de la *pilocarpine* sur les animaux des classes élevées, nous ferons surtout remarquer l'abondante sécrétion de sueur, de larmes et de salive qu'elle produit même à petites doses, à la suite de son administration à l'intérieur ou en injections sous-cutanées ¹ (appliquée sur l'œil, elle contracterait la pupille). Sur les grenouilles elle produit des symptômes d'empoisonnement, qui rappellent jusqu'à un certain point ceux de la nicotine : à la suite de l'administration de 2 centigr., on observe une accélération de la respiration, une légère paralysie générale, des contractions tétaniques, etc., mais les animaux se remettent d'eux-mêmes assez rapidement. La *jaborine*, dont la préexistence dans le jaborandi est encore douteuse, agit d'une toute autre façon. A la suite d'injections sous-cutanées, elle produit chez les grenouilles, etc., des symptômes analogues à ceux de l'atropine ². Cette action presque antagoniste de la jaborine et de la pilocarpine donnerait à penser que certaines préparations commerciales de cette dernière sont fortement mélangées de jaborine et que pour le moment ce mélange peut être reconnu beaucoup plus sûrement par des expériences physiologiques que par l'examen physico-chimique. On a en outre observé dans les préparations de pilocarpine un autre corps auquel on donne le nom de *jaborandine* ³.

La pilocarpine et la jaborine peuvent être isolées d'après mon procédé général. Des solutions aqueuses acidulées elles

¹ Voy. Marmé, *Nachr. d. Götting. Ges. d. W.*, 1878, n° 3; Nawrocki, *Centralb. f. d. med. Wissensch.*, 1878, 9 février; Challand et Rabow, *Bull. de la Soc. méd. de la Suisse*, 1877, p. 2 et 3; Brenac, *Rech. comp. sur le jaborandi, la pilocarpine et la jaborine*, Lyon, 1881.

² Harnack et Meyer, *Annal. d. Chem. u. Phys.*, t. CIV, p. 671.

³ Voy. *Arch. f. Pharm.*, 1882, II, p. 636.

passent dans l'éther de pétrole et la benzine, et, à l'état de traces, dans le chloroforme. (La moitié de l'alcaloïde des sels neutres de la pilocarpine et de la jaborine passe dans le chloroforme et dans l'éther.) Elles ne sont pas enlevées aux liqueurs alcalines par l'éther de pétrole, mais par la benzine et plus facilement par le chloroforme.

On ne connaît pas encore pour la pilocarpine et la jaborine de réactions colorées caractéristiques.

Avec l'acide sulfurique et les réactifs d'*Erdmann* et de *Fröhde*, il ne se produit aucune réaction particulière; l'acide sulfurique et le bichromate de potassium donnent avec la pilocarpine une coloration vert intense. La jaborine est moins soluble dans l'eau, plus soluble dans l'éther que la pilocarpine. Elle possède une basicité plus grande que cette dernière, et de sa solution étherée elle est précipitée par l'acide azotique plus tôt que la pilocarpine. L'azotate de jaborine, qui se forme alors, est pulvérulent; celui de la pilocarpine est cristallin.

De l'extrait des feuilles de jaborandi on peut quelquefois enlever par agitation avec de l'éther de pétrole (acide) une petite quantité de l'huile essentielle contenue dans la plante mère.

ALCALOÏDES DE L'OPIUM

MORPHINE, NARCOTINE, CODÉINE, PAPAVERINE, THÉBAÏNE, NARCÉINE¹.

§ 228. **Généralités.** — L'*opium*, qui est le suc laiteux desséché que l'on obtient en faisant une incision aux capsules du pavot (*Papaver somniferum*) avant leur maturité, renferme ces alcaloïdes et quelques autres moins bien étudiés; lui-même est employé en médecine en nature, en *extrait* ou en *teinture* alcoolique ou vineuse (laudanum), etc. Les *têtes de pavot* desséchées de nos climats contiennent également quelques-unes de ces bases. La richesse en alcaloïdes des diverses variétés d'opium que livre le commerce est sujette à de grandes variations; les qualités inférieures, recherchées par les fumeurs et les mangeurs d'opium, n'en renferment

¹ Je n'ai pas encore examiné les autres alcaloïdes de l'opium, notamment ceux étudiés par Hesse. Voy. *Annal. d. Ch. u. Ph.*, t. CLIII,

que de 3 à 6 pour 100; le pharmacien, au contraire, n'emploie que des échantillons qui renferment 8 pour 100 au moins d'alcaloïde; récemment on a même signalé des opiums de très bonne qualité qui titraient 20 pour 100. La *morphine* est celui des alcaloïdes de l'opium qui domine; on en trouve de 3 à 13 pour 100; vient ensuite la *narcotine* (0,5 à 11 pour 100¹); la *codéine* et la *thébaïne* n'existent qu'en quantité très faible, 0,3 à 0,6 pour 100 au plus; enfin il y aurait à peine plus de 1 pour 100 de *papavérine* et de *narcéine*. Ces alcaloïdes n'existent pas dans l'opium à l'état de liberté, ils sont combinés en partie au moins avec l'*acide méconique*.

L'usage si répandu de l'opium comme moyen thérapeutique ou comme moyen de jouissance explique pourquoi nous rencontrons souvent accessoirement ces alcaloïdes dans les analyses toxicologiques. Le public connaît du reste les propriétés toxiques de ces composés, de sorte que les tentatives d'empoisonnement ou de suicide par eux ne sont pas rares; il sera souvent très difficile de décider dans ces derniers cas si l'opium a été administré comme médicament ou comme toxique. Il va de soi que, dans les intoxications par l'opium, on doit rechercher avant tout les alcaloïdes qui s'y trouvent en quantité un peu notable, comme la morphine et la narcotine.

Outre la *morphine*, on emploie aussi comme médicaments son *chlorhydrate*, son *acétate*, son *sulfate*, etc.; ces différents corps ont servi plus d'une fois à produire des empoisonnements. La *codéine*, la *narcéine* et la *papavérine* sont aussi entrées dans le domaine de la thérapeutique.

§ 229. **Action physiologique de l'opium et de la morphine.** — L'opium agit à peu de chose près comme la morphine, ce qui ne doit pas nous étonner, parce que nous savons que c'est cet alcaloïde qui domine dans l'opium et que c'est lui qui possède les propriétés les plus énergiques. La narcotine agit de la même manière².

p. 62, et *Supplément*, 8, p. 264. Pour la toxicologie de l'hydrocotarnine, voy. *N. Rep. f. Pharm.*, t. XXII, p. 321 (1873); pour celle de la cryptonine et de la laudanine, *Jahresber. f. Pharm.*, 1874; laudanausine, *ibid.*, 1877.

¹ Les chiffres plus élevés méritent confirmation.

² Claude Bernard a fait une étude comparée de l'action des différents

Les symptômes de l'empoisonnement par la morphine (ou par l'opium) sont les suivants : Excitation initiale, suivie bientôt d'une période de coma, qui peut se terminer par l'asphyxie ou par l'apoplexie. L'autopsie nous fait voir que le cerveau est fortement hyperémié, qu'il y a souvent des extravasations sanguines et que les ventricules sont gorgés de liquides. Les poumons sont de même parfois le siège de semblables désordres; les muqueuses de l'estomac et des intestins ne sont que rarement enflammées.

L'alcaloïde passe dans le sang, mais n'y séjourne pas longtemps. *Kauzmann* a fait quelques essais dans mon laboratoire; ces essais, répétés plus tard par *Schneider*, démontrent que la morphine administrée à l'intérieur ou par la voie hypodermique est rapidement éliminée par les urines. On n'a obtenu que des résultats négatifs chez l'homme, parce que l'on s'est servi d'un procédé d'extraction peu exact. *Lefort* a toujours constaté cette élimination partielle de la morphine par l'excrétion rénale, fait qui a été confirmé par les expériences de *Schneider*¹ et les miennes. Comme la morphine est une des bases qui ont le plus de tendance à se décomposer, rien ne s'oppose d'admettre qu'une partie de l'alcaloïde est décomposée dans le sang. L'examen dans les recherches toxicologiques devra porter sur les matières vomies, le contenu du tube digestif, les fèces et l'urine; on ne devra pas négliger l'analyse des organes sanguins; le toxique ne se localise pas spécialement dans ces organes; il y sera contenu en quantité proportionnelle au sang qu'ils renferment. (Il y a une exception à faire peut-être pour le foie.)

§ 230. **Résistance à la décomposition.** — La morphine résiste, du moins pendant un certain temps, aux causes d'al-

alcaloïdes de l'opium. Voy. *Comptes rendus*, t. LIX, p. 406, et *Albers*, *Arch. f. path. Anat.*, t. XXVI, 225. D'autres travaux ont été aussi publiés par *Falk*, in *Deutsche Klinik*, 1870 et 1871.

¹ Voy. *Beitr. z. gerichtl. Chemie*, p. 129; *Vogt*, *Arch. f. Pharm.*, t. VII, p. 23; *Bornträger*, *ibid.*, 1881, t. XVII, p. 121; *Landsberg*, *Pfluger's Arch. f. Physiol.*, t. XXIII; *Eliasow*, *Beitr. zur Lehr. von Schicksaal d. Morph. in Organismus*, Diss. Dorpat, 1882; *Burkart*, *Ueber Wesen u. Beschade der chron. Morphiumpvergiftung*, Samml. klin. Vorträge, n° 337, p. 16.

tération, car on a pu la retrouver après quelques semaines dans un mélange de matières organiques en solution.

§ 231. **De l'absorption des autres alcaloïdes de l'opium.** — Je rapporterai dans ce paragraphe le résumé des travaux qui ont été faits dans mon laboratoire par les docteurs *Kubly*¹, *Kauzmann*, *Schneider* et *Schmemann*².

La *narcotine* est aussi promptement absorbée par le sang et éliminée par les urines; on peut la retrouver dans le foie, la rate, l'estomac et les intestins (encore quarante-quatre heures après l'ingestion); j'ai réussi à l'isoler des organes précédents, avec la morphine, dans un empoisonnement par l'opium.

La *codéine* se comporte comme la morphine et la narcotine; je l'ai retirée du sang, de l'urine et du foie d'une personne qui avait été traitée par des injections hypodermiques. Elle s'élimine principalement par les urines, comme je m'en suis assuré dans un cas d'empoisonnement qui ne se termina pas par la mort.

La *thébaïne* donna les mêmes résultats que la codéine; l'élimination par les urines est plus faible, ce qui pourrait tenir à la décomposition partielle qu'elle paraît subir dans le sang.

La *papavérine*, administrée par la bouche, se rencontre en proportion très notable dans tous les organes et surtout dans le foie; la rate fait exception; la bile et l'urine en renferment de notables quantités. Injectée par voie hypodermique, on la retrouva abondamment dans l'urine et dans le foie, mais en quantité bien plus faible dans le cerveau et dans l'intestin grêle. Nous verrons plus loin que l'on trouve dans le commerce, outre la papavérine pure, une préparation qui se colore en bleu violet foncé par l'acide sulfurique, et dont l'action est à peu près la même que celle de la papavérine. Le principe qui donne la réaction avec l'acide sulfurique

¹ *Pharm. Zeitsch. f. Russl.*, t. V, p. 457.

² *Kauzmann, Beit. z. ger. Chemie : Nachweis der Morphins und Narcotins.* Diss. Dorpat, 1866. *Schmemann, Beitr. z. ger. Chemie : Nachweis der Kodeins, Thebains, Papaverins und Narceins.* Diss. Dorpat, 1870. *Schneider, Ueber die Schicksaale der Caffeins und Theobromins in Thierkörper nebst. Untersuchung. ueber der Nachweis der Morphins in Harn.* Diss. Dorpat, 1884.

peut être isolé avec la papavérine de l'estomac, du foie et du sang.

La *narcéine* n'est absorbée que très lentement et séjourne par suite pendant un temps très long dans l'estomac et dans les intestins; mais nous avons pu la retirer aussi du foie et des autres organes riches en sang; elle paraît être éliminée rapidement du torrent circulatoire par l'urine et par la bile.

Nous avons retrouvé la *codéine*, la *papavérine*, la *thébaïne*, la *narcéine* dans un mélange de sang abandonné à lui-même pendant deux mois; la substance étrangère qui accompagne souvent la papavérine ne résista pas à cette cause d'altération.

§ 232. **Recherche de la morphine.** — Le procédé de *Stas* ne peut pas être employé sans modifications pour la recherche de la morphine. Lorsque l'alcaloïde mis en liberté par une base forte a eu le temps de passer à l'état cristallin, il est devenu presque tout à fait insoluble dans l'éther. En outre, lorsque la morphine a été séparée de ses sels par l'hydrate de potasse ou de soude, ou par l'ammoniaque, l'éther n'enlève que difficilement la portion qui s'est redissoute dans l'excès du précipitant. Enfin, la solution éthérée de morphine amorphe laisse elle-même déposer au bout d'un temps assez court, à l'état cristallin, une grande quantité de l'alcaloïde. Plusieurs causes d'erreur se réunissent donc ici pour rendre le procédé inexact. On peut obtenir un résultat un peu meilleur en substituant à l'extraction par l'éther celle par l'éther acétique; mais c'est à peine si de cette manière on arrive à isoler la moitié de la morphine, ce qui tient à la solubilité de l'éther acétique dans l'eau et à l'énergie avec laquelle l'eau ammoniacale retient l'alcaloïde. L'extraction se fait d'une manière plus complète en déplaçant la morphine par la magnésie.

L'éther de pétrole n'enlève la morphine ni aux solutions acides ni aux solutions alcalines; la benzine n'en enlève que des traces aux solutions alcalines. Le chloroforme ne l'enlève que très lentement aux solutions alcalines et pas du tout aux solutions acides.

Le meilleur procédé d'extraction consiste à conduire la recherche de la morphine comme celle de la strychnine, en remplaçant la benzine par l'alcool amylique. Il est en outre

indispensable, lorsque l'objet soumis à l'examen renferme beaucoup de morphine, que la dissolution de l'alcaloïde dans l'alcool amylique et la séparation de la solution ainsi obtenue du liquide aqueux épuisé aient lieu à une température élevée, et il faut aussi que l'on puisse dissoudre l'alcaloïde dans l'alcool amylique immédiatement après sa séparation de sa solution saline, puisque, dès que la morphine est devenue cristalline, elle a perdu une partie de sa solubilité dans l'alcool amylique. Par l'évaporation des solutions amyliques mélangées, la morphine reste généralement à l'état amorphe. Une perte par volatilisation n'est pas à craindre.

La recherche de la morphine dans la bile et dans l'urine exige que les solutions acidulées soient épuisées un grand nombre de fois par l'alcool amylique, de manière que l'urée et les acides biliaires soient éliminés complètement. Sans cela, l'alcool amylique enlèverait ces corps à la solution ammoniacale en même temps que la morphine, dont ils altéreraient la pureté. La présence des acides biliaires surtout pourrait avoir de graves inconvénients, car ils donnent avec le réactif de *Fröhde* une coloration qui présente quelque analogie avec celle que donne la morphine.

La codéine agit de la même manière, surtout lorsque l'acide sulfurique est employé un peu étendu ¹.

Guhl a recommandé pour la recherche de la morphine une méthode qui ne me semble avoir quelque valeur que lorsque l'objet soumis à l'essai renferme beaucoup de l'alcaloïde. Cette méthode est basée sur la précipitation de la morphine par le bicarbonate de sodium et la possibilité d'enlever au précipité, avant de le filtrer, les matières étrangères au moyen de l'éther ².

§ 233. **Recherche des autres alcaloïdes de l'opium.** — Lorsque l'empoisonnement est dû à l'opium ou à une de ses préparations, l'alcool amylique dissoudra, outre la morphine, la *narcotine*, la *codéine*, la *thébaïne*, la *papavérine* et de petites quantités de *narcéine*.

On procède dans ce cas de la manière suivante : La benzine agitée avec la solution ammoniacale dissoudra la narco-

¹ Voy. Schneider, *Annal. f. Physik*, t. CXLVII, p. 128.

² *Schweizerische Wochenschr. f. Pharm.*, 1874, p. 37.

tine, la codéine et la thébaïne; le chloroforme, employé en second lieu, enlèvera à la solution alcaline ou acide la papavérine et la narcéine. Le liquide est acidulé et chauffé pour redissoudre un peu de morphine cristallisée, qui aurait pu se déposer; on ajoute ensuite de l'alcool amylique, un faible excès d'ammoniaque, et l'on agite vivement. L'alcool amylique dissout la morphine et un peu de narcéine; on reprend le résidu de l'évaporation du liquide amylique par de l'eau bouillante, qui dissout la *narcéine* plus facilement que la morphine.

L'extraction complète de la narcéine ne se fera que très difficilement par l'alcool amylique ou par le chloroforme. La solution chloroformique en renfermera cependant des quantités assez notables pour que l'on puisse tenter avec succès l'essai par les réactifs. J'ai déjà parlé du procédé de *Salomon* dans le § 178.

§ 234. **Séparation des alcaloïdes retirés de l'opium.** — On peut séparer très facilement les alcaloïdes de l'opium, quand on est sûr qu'ils existent seuls dans le liquide. Le résidu de l'évaporation du traitement par la benzine renferme la *narcotine*, la *codéine*, la *thébaïne* (et un peu de *papavérine*). L'alcool amylique froid lui enlève la codéine; l'eau aiguisée par de l'acide acétique (10 à 15 gouttes pour 10 cent. cubes d'eau) dissout la thébaïne et la papavérine, tandis que la narcotine reste à l'état insoluble. Nous avons déjà vu que le chloroforme enlevait aux solutions acidulées par l'acide sulfurique la *narcotine*, la *thébaïne*, la *papavérine* et la *narcéine*; on pourrait donc séparer d'abord ces quatre alcaloïdes; le liquide serait ensuite alcalinisé et agité avec de la benzine, qui dissoudra la codéine; il n'y aurait plus maintenant qu'à isoler la morphine et le reste de la narcéine à l'aide de l'alcool amylique. La *narcotine* pourrait encore être séparée des solutions acides par l'alcool amylique. — Nous ne pouvons guère espérer, dans les recherches toxicologiques des empoisonnements par l'opium, toujours retrouver d'une manière certaine les quantités si faibles de thébaïne, de codéine et de papavérine qu'il contient.

§ 235. **Caractères chimiques de la morphine.** — La *morphine* se présente sous forme de longs cristaux prismatiques

(syst. rhombique) ¹, inodores, inaltérables au contact de l'air, devenant opaques quand on les chauffe à 108° et perdant 5,95 pour 100 d'eau de cristallisation à 120°, température à laquelle ils fondent en un liquide huileux, qui cristallise par le refroidissement. Nous avons déjà parlé précédemment de la sublimation de la morphine. Elle se dissout dans 1000 parties d'eau froide (d'après *Abl* dans 960 à 18°,75) et dans 400 à 500 parties d'eau bouillante; sa solution brunit le curcuma et bleuit le papier de tournesol rougi; elle est sinistrotrogyre. La morphine est plus soluble dans l'alcool que dans l'eau; une partie se dissout à froid, d'après *Merk*, dans 90 parties d'alcool à 96° (l'eau ne précipite pas cette solution) et dans 24 parties d'alcool bouillant à 92°, d'après *Bucholz* et *Brandes*; 40 parties d'alcool absolu froid, d'après *Pettenkofer* (20 d'après *Duflos*), dissolvent 1 de morphine; à chaud, il n'en faut que 30 parties (13,8 d'après *Duflos*). Elle est peu soluble dans l'éther, et trois fois moins soluble quand elle est cristallisée que lorsqu'elle est amorphe; l'éther aqueux n'en dissout que des traces, mais l'éther renfermant de l'alcool en dissout davantage. L'éther acétique en dissout 0,213 pour 100; 60 parties de chloroforme, d'après *Schlimper*, et 175, d'après *Pettenkofer*, dissolvent 1 de morphine. Elle est presque insoluble dans la benzine. L'alcool amylique chaud dissout facilement la morphine, surtout lorsqu'elle est à l'état amorphe; à froid, la solubilité est de 0,260 p. 100; elle se dépose à l'état amorphe par l'évaporation de ses solutions amyliques et chloroformiques. Les acides étendus la dissolvent facilement et la transforment en sels d'ordinaire bien cristallisés, qui précipitent par l'ammoniaque, la potasse, la baryte, la chaux et la magnésie; les précipités amorphes, au moment de leur formation, deviennent bientôt cristallins. Tous ces précipitants, sauf la magnésie, employés en excès, redissolvent une partie ou la totalité du précipité; la solution dans l'ammoniaque laisse déposer la morphine à l'état cristallisé, dès que l'ammoniaque commence à s'évaporer (soit par l'exposition à l'air, soit par la chaleur); la

¹ On réussit quelquefois, en dissolvant la morphine séparée des organes et de l'urine et précipitant par l'ammoniaque, à obtenir ces cristaux. Voy. *Beitr. zur gericht. Chemie*, p. 126.

séparation n'est pas toujours complète, parce que certains corps étrangers retiennent une partie de l'alcaloïde en solution. Les dissolutions de morphine dans les autres bases alcalines abandonnent une partie ou la totalité de l'alcaloïde, sous l'influence de l'acide carbonique ou par l'addition de chlorure d'ammonium. Le noir animal récemment calciné enlève également la morphine aux solutions acides et alcooliques.

Nous avons déjà appelé l'attention du lecteur sur les réactions qu'elle présente avec le mélange d'*acide sulfurique et d'acide azotique*, le *perchlorure de fer* (§ 159, 16, g), l'*acide azotique pur*¹ et le *réactif de Fröhde*. L'acide sulfurique mélangé d'acide azotique est sensible au cent-millième; le réactif de *Fröhde* l'est encore davantage; sa réaction se produit encore avec 0,000005 gr.² de morphine. La caféine, la strychnine et d'autres alcaloïdes n'empêchent pas la production de la coloration avec le réactif de *Fröhde*. Les réactions de l'acide sulfovanadique, du *chlorure d'or* et de l'*iode* fournissent également de précieuses indications³ (voy. § 162).

¹ La solution orangée dans l'acide azotique se décolore par l'addition de sulfure d'ammonium et se colore en rouge brunâtre par le chlorure stanneux.

² Suivant Nagelwoort, on obtient encore la réaction de l'acide sulfurique et du molybdate d'ammonium avec 0,000001 gr. Le réactif de *Fröhde* ne doit pas être conservé pendant plus d'une ou deux semaines, parce qu'il devient promptement inactif.

³ D'après Favre et Hasselden, les *clous de girofle* et le *piment* renferment un principe qui se colore avec l'acide azotique pur ou mélangé d'acide sulfurique, comme le fait la morphine. J'ai, pour vérifier le fait, traité ces deux matières par le procédé d'extraction des alcaloïdes. L'éther de pétrole enlève aux extraits *acides* l'huile essentielle; la benzine et surtout l'alcool amylique dissolvent la *caryophylline*, qui produit avec les réactifs cités la réaction de la morphine. On ne pourra cependant jamais confondre ces deux corps, puisque la benzine enlève la *caryophylline* aux *solutions acides* qui n'abandonnent pas de morphine.

La benzine, le chloroforme et l'alcool amylique enlevèrent à la solution *acide* du piment un corps qui présenta la réaction de la morphine avec le réactif de Husemann; ce corps fut dissous par le réactif de *Fröhde*; la solution, d'abord brune, passa ensuite au rouge cerise; c'est là un premier caractère différentiel. La solution ammoniacale abandonna au pétrole une substance de nature alcaloïde ayant beaucoup d'analogies avec la conicine (§ 260). Ces données devront être mises à profit lorsque l'examen physique du contenu intestinal ou des matières vomies y décelera la présence de fragments de clous de girofle et de piment.

Autres réactions :

1° Le *chlorure ferrique* colore en bleu royal les *solutions neutres* de chlorhydrate ou de sulfate de morphine; un excès d'acide libre doit être évité avec le plus grand soin aussi bien dans la solution de l'alcaloïde que dans celle du réactif, et ce dernier doit être employé en aussi petite quantité que possible ¹. La réaction ne réussit nettement que lorsque la morphine est très pure; la dilution ne doit pas aller au delà de 1/1500. Cette réaction perd de sa sensibilité lorsque la morphine est mélangée de strychnine. Lorsque la quantité de morphine dont on dispose est très faible, on arrose le résidu *sec* sur un verre de montre avec de la solution étendue de chlorure ferrique, afin de mieux voir la réaction.

2° La morphine (de même que la codéine), mélangée avec du sucre, est colorée en rouge vineux par l'acide sulfurique, surtout si, d'après *Weppen*, on ajoute une petite quantité d'eau bromée (la réaction est encore reconnaissable avec 1/100 de milligr. de morphine).

3° *Siebold* décrit une autre réaction ². La morphine, chauffée avec quelques gouttes d'acide sulfurique pur et ensuite additionnée de perchlorate de potassium pur, donne une coloration brun foncé, qui est encore visible avec 0,0001 gr. L'acide perchlorique pur à 1,14 de densité ne donne pas de réaction colorée avec la morphine.

4° Si l'on chauffe la morphine à 150° avec un mélange de 2° parties d'acide sulfurique et 1 partie d'eau, il se produit de la sulfomorphide, qui après refroidissement est mise en liberté par l'ammoniaque et peut être rendue visible par agitation avec du chloroforme, auquel elle communique une couleur rouge. *Nadler* indique comme limite de sensibilité 0,25 milligr. La codéine réagit d'une manière analogue. *Jorissen* ajoute après le chauffage avec de l'acide sulfurique concentré un petit cristal de sulfate ferreux; lorsque ce dernier s'est désagrégé, il chauffe de nouveau et verse sur le liquide de l'ammoniaque caustique; il se produit alors une zone rouge ou violette, et en même temps l'ammoniaque se

¹ On doit employer pour préparer la solution nécessaire à ces expériences le chlorure ferrique sublimé.

² *Pharmaceutical Journ. and Trans.*, 1873, 18 octobre, p. 309.

colore en bleu. Sensibilité 0,0006 gr. (La codéine ne donnerait pas cette réaction.) *Arnold* chauffe la morphine avec un peu d'acide sulfurique concentré, et, à l'aide d'un petit tube capillaire, il ajoute goutte à goutte une lessive alcoolique de potasse à 30-40 p. 100. La morphine prend alors une coloration jaunâtre, puis rouge sale, puis bleue, et enfin rouge cerise si l'on ajoute plus de potasse. Si ensuite on reprend par l'eau, une partie se dissout en violet rouge, tandis que ce qui reste non dissous devient bleu ou vert bleuâtre. Si dès le commencement on remplace la solution alcoolique de potasse par une solution aqueuse, on voit apparaître une coloration rouge, puis vert mousse. La codéine donne aussi cette réaction lorsqu'on la chauffe avec l'acide sulfurique jusqu'à ce qu'elle commence à brunir.

5° L'eau de chlore colore la morphine en jaunâtre; en ajoutant de l'ammoniaque, la couleur passe au rouge et plus tard au brun (dilution 1/1000 au plus). Avec un mélange de quinine et de morphine, on obtient d'abord la coloration jaune de cette dernière avec l'eau de chlore seule. Après addition d'ammoniaque, si c'est la morphine qui prédomine, le liquide devient brun, ou vert s'il y a moins de 1/1000 de morphine (*Flückiger*).

6° Les acides iodique ¹ et periodique sont décomposés par la morphine, et de l'iode est mis en liberté. Ce dernier colore le liquide en jaune (même si la dilution est à 1/2000); il bleuit l'empois d'amidon, et, si l'on agite le liquide avec du chloroforme ou du sulfure de carbone, il s'y dissout en leur communiquant une coloration rouge, même si la liqueur est étendue au 1/10000. La coloration jaune de la solution de morphine mélangée d'acide iodique est rendue plus intense par une addition d'ammoniaque (on peut alors reconnaître encore la morphine dans une solution à 1/10000). La strychnine n'empêche pas cette réaction.

7° L'azotate d'argent est réduit à froid par une solution de morphine à 1/1000 au plus. Le ferricyanure de potassium est aussi peu à peu réduit (voy. 8). La solution ammoniacale de sulfate de cuivre est colorée en vert émeraude par la morphine.

¹ A la place de l'acide iodique, on emploie en général de l'iodate de potasse pur et de l'acide sulfurique.

8° Le précipité que donne la morphine avec l'acide phosphomolybdique est, d'après *Struve*¹, coloré immédiatement en bleu par l'acide sulfurique concentré, et il devient brun foncé à chaud. Il donne avec l'acide iodique et le chloroforme la réaction de l'iode. La potasse le colore immédiatement en bleu, puis en brun et enfin en orangé. Du liquide qu'on laisse s'évaporer à l'air il se sépare peu à peu des gouttes orangées. Cette réaction peut être utilisée pour rechercher si la quinine est mélangée de morphine. Le précipité de la quinine pure est dissous en jaunâtre et non en bleu par la potasse, et il se dépose de la quinine blanche. *Hager* et un autre chimiste se sont servis pour reconnaître la présence de la quinine dans la morphine de la manière différente dont se comportent les deux alcaloïdes avec le ferricyanure de potassium. La morphine réduit ce dernier et donne par suite dans les solutions claires de ferricyanure de potassium et de chlorure ferrique² un précipité de bleu de Berlin (voy. § 162.)

9° Le sulfocyanure de potassium donne un précipité blanc octaédrique dans les solutions de sulfate et de chlorhydrate de morphine, lorsque les liqueurs sont plus concentrées que 1/100.

10° L'acide iodique anhydre et l'acide sulfurique concentré colorent la morphine en violet foncé, puis en brun clair.

11° Si l'on mélange la morphine avec de l'acide sulfurique concentré et un peu d'arséniate de soude, il se produit, d'après *Tattersatt*, une coloration violet sale passant au vert de mer. Lorsqu'on chauffe, la masse devient gris foncé. *Vitali* fait remarquer à ce sujet que, si l'on chauffe le mélange de la morphine avec de l'acide sulfurique et de l'arséniate de soude, on voit apparaître une coloration violet bleu, puis vert clair, et devenant rouge rosé et bleue si l'on ajoute de l'eau, pour revenir ensuite au vert au contact de l'ammoniaque. Cette réaction ne réussit bien qu'avec la morphine pure, mais pas toujours avec l'alcaloïde séparé des organes ou de l'urine.

¹ *Zeitsch. f. anal. Chem.*, t. XII, p. 174 (1873).

² 5 c. c. de solution saturée de ferricyanure de potassium avec 20 à 25 c. c. d'eau, 10 à 15 gouttes de solution de chlorure ferrique et 5 gouttes d'acide chlorhydrique.

12° Une solution sulfurique de morphine, additionnée d'une solution de sulfure de sodium et chauffée, doit donner un mélange rouge de chair, puis violet et vert foncé. Lorsque *Vitali* ajoutait, après le sulfure de sodium, une solution de chlorate de potasse dans l'acide sulfurique, il observait une coloration verte, puis violette et enfin jaune. (La codéine réagirait de la même manière.)

13° Si l'on mélange de la morphine avec de l'acide sulfurique concentré et si l'on ajoute successivement quelques cristaux d'azotite de soude, le mélange se colore en vert foncé, et on voit ensuite apparaître une coloration bleue, puis brune (souvent aussi la couleur brune succède immédiatement au vert foncé). Avec la codéine, cette réaction est encore plus nette.

14° Si l'on mélange de la morphine en solution acétique avec de la chlorhydrine méthylacétique et ensuite avec un excès d'acide sulfurique, le liquide se colore en rose, puis en violet. Si l'on ajoute de l'eau, il redevient rose. Si l'on étend le mélange avec de l'eau au bout de vingt-quatre heures seulement et si l'on ajoute de l'ammoniaque, il se forme un précipité brun, qui se redissout dans l'acide sulfurique avec une couleur violet pourpre (*Grimaux*).

J'ai déterminé la limite de sensibilité de quelques autres réactifs :

Deux dixièmes de centimètre cube d'une solution au 1/5000 de sulfate de morphine ont donné :

Avec l'acide phospho-molybdique, un trouble très faible, qui ne s'est produit que lentement ;

Avec l'iodure de bismuth et de potassium, un précipité visible ;

Avec le chlorure d'or, un léger trouble ;

Avec l'iodure de potassium ioduré, un précipité très visible ;

Avec le bromure de potassium bromuré, un précipité très visible ;

Deux dixièmes de centimètre cube d'une solution au 1/1000 ont donné :

Avec l'acide phosphotungstique, un trouble visible ;

Avec l'iodure de mercure et de potassium, un précipité abondant et amorphe ;

Avec l'iodure de cadmium et de potassium, un précipité devenant cristallin au bout de deux heures;

Avec le tannin, un léger trouble;

Avec l'azotate d'argent, une légère réduction au bout de 15 minutes.

Le même volume d'une solution au 1/100 ne précipite plus avec le ferrocyanure de potassium, mais donne :

Avec le chlorure de platine, un précipité peu abondant;

Avec le chlorure de mercure, un précipité cristallin;

Avec le bichromate de potassium, un trouble à peine sensible;

Avec l'acide picrique, un précipité abondant.

Kauzmann a retiré quelquefois des fèces de chats empoisonnés par la morphine un corps qui se comportait comme elle avait le réactif de *Fröhde*, mais qui se colorait déjà en violet par l'action de l'acide sulfurique seul. Ce corps est probablement un produit de décomposition, qui offre quelques-unes des propriétés de la chélidonine (§ 250).

Certains glucosides (salicine, populine, syringine) pourraient être confondus au premier abord avec la morphine, si l'on ne prenait pas les précautions que nous avons indiquées précédemment.

§ 236. **Séparation de la morphine des autres alcaloïdes.** — Cette séparation, si l'on a suivi les indications du § 161, ne présente pas de grandes difficultés. L'éther de pétrole enlève à la solution acidulée la *pipérine*, la benzine la *caféine* et l'alcool amylique la *théobromine*. On neutralise alors par l'ammoniaque et l'on sépare la *strychnine*, la *brucine*, la *quinine*, l'*émétine* et la *vératrine* à l'aide de l'éther de pétrole et de la benzine; avec la benzine, on enlève la *quinidine*, la *cinchonine*, l'*atropine*, l'*hyoscyamine*, l'*aconitine* et la *physostigmine*. L'alcool amylique élimine la *morphine* de la solution alcaline, et le résidu de la solution aqueuse renferme la *curarine* et une partie de la *berbérine*.

Si en suivant le procédé d'*Erdmann-Uslar* on avait isolé la *morphine* avec la *strychnine* ou l'*atropine*, on pourrait séparer ces deux dernières en traitant par la benzine ou le chloroforme le résidu desséché.

§ 237. **Caractères chimiques de la narcotine.** — La *narcotine* forme des cristaux prismatiques incolores (syst.

rhomb.), plus lourds que l'eau ¹; elle fond à 170° en perdant de 2 à 3 pour 100 d'eau; par le refroidissement, la narcotine fondue se fige à 130° et reprend l'état cristallin. Chauffée à l'air au delà de son point de fusion, la narcotine devient rouge, brune, puis noire. Elle se dissout dans 25000 parties d'eau froide (20°) et 7000 parties d'eau bouillante; la solution est neutre aux papiers réactifs. La narcotine précipitée par l'ammoniaque se dissoudrait dans 1500 parties d'eau à 20° et 600 d'eau bouillante. Elle se dissout dans 120 parties d'alcool froid à 96° et dans 20 à 24 parties d'alcool bouillant; l'éther la dissout également; 1 de narcotine exige pour sa solution 126 parties d'éther froid et 56 d'éther bouillant (l'éther doit avoir 0,735 de densité). Cette solution refroidie laisse déposer une partie de la narcotine à l'état cristallin. 1 de narcotine se dissout dans 2,69 de chloroforme et dans 60 d'éther acétique; l'alcool amylique en dissout 0,325 pour 100 et la benzine 4,914. L'éther de pétrole n'en dissout que des traces tellement insignifiantes, que l'on peut admettre qu'il n'en enlève pas aux solutions alcalines. Les solutions neutres de narcotine sont sinistrogyses. Les acides étendus, sauf l'acide acétique (de la concentration que nous avons indiquée), dissolvent assez facilement la narcotine, mais les sels qui se produisent ont peu de stabilité. L'ammoniaque, les bases alcalines et leurs carbonates précipitent les solutions de narcotine; les précipités se dissolvent difficilement dans un excès de réactif. La narcotine ne paraît pas former de carbonate, car ses sels sont déjà précipités à froid par les bicarbonates alcalins. *Les solutions acidulées de narcotine agitées avec du chloroforme ne cèdent à ce dernier que des traces d'alcaloïde.*

La narcotine présente un certain nombre de *réactions caractéristiques*. Husemann recommande de la chauffer avec de l'*acide sulfurique concentré* qui la colore en rouge; 0,5 milligr. donnent très nettement la réaction avec deux dixièmes de centimètre cube d'acide; elle se produit encore avec 0,2 et 0,1 milligr. Je préfère dissoudre la narcotine dans de l'acide sulfurique dilué au cinquième et concentrer le mélange par

¹ La narcotine retirée des organes ou du sang cristallise presque toujours très facilement.

la chaleur; on peut de cette manière obtenir un résidu rouge encore bien distinct avec 0,1 milligr. d'alcaloïde; ce résidu refroidi, puis humecté par une trace d'acide azotique ou d'azotite de sodium, passe au violet. Cette coloration se produit, sans addition d'acide azotique, lorsqu'on chauffe à 200°. La curarine se colore déjà en violet entre 90 et 100° (caractère différentiel). Si au mélange chauffé avec de l'acide sulfurique et devenu violet on ajoute une solution alcoolique de potasse, le liquide se colore en violet (*Arnold*).

La narcotine abandonnée à froid avec de l'acide sulfurique concentré prend, au bout de deux heures, une coloration rouge très distincte, quand on lui ajoute quelques gouttes d'acide azotique; cette réaction est très nette avec 0,5 milligr. d'alcaloïde et se produit encore faiblement avec 0,1 milligr. On n'obtient que des stries brunes avec 0,1 à 0,5 milligr., en remplaçant dans cet essai l'acide azotique par de l'eau bromée. La solution sulfurique abandonnée pendant vingt-quatre heures prend elle-même une coloration rouge (même avec 0,1 milligr.), qui ne se fonce que peu par l'addition d'acide azotique. On a prétendu que cette coloration rouge n'était pas due à la narcotine, mais à un principe qui l'accompagne et que l'on a nommé *laudanine*.

Le réactif de *Fröhde* transforme la narcotine en un liquide vert; en ajoutant à ce réactif un excès de molybdate de sodium (5 centigr. de sel pour 1 centimètre cube d'acide), on obtient une couleur rouge cerise très vive qui se manifeste encore avec 0,1 milligr. d'alcaloïde. L'acide sulfovanadique colore en rouge cinabre, puis en brun rouge et enfin en rouge carmin.

La réaction de l'eau de chlore sur la narcotine (coloration verdâtre, que l'ammoniaque fait passer au jaune) est encore reconnaissable avec 0,5 milligr.

Autres réactions:

1. Le chlorure double d'iridium et de sodium précipite en jaune d'ocre le chlorhydrate de narcotine.

2. Le sulfocyanure de potassium précipite à l'état amorphe les solutions de ce sel diluées au 1/200 (caract. dist. de la morphine).

3. L'acide gallique ne précipite pas; le chlorure ferrique ne se colore pas en bleu, et les acides iodique et periodique ne sont pas réduits.

Voici la manière dont se comportent les solutions de *narcotine* au 1/8000 (0,2 c. c.) avec les autres réactifs des alcaloïdes :

Acide phosphotungstique et iodure de potassium et de cadmium, précipités à peine visibles.

Iodure de mercure et de potassium et bromure de potassium, précipités visibles.

Iodure de potassium, précipité abondant.

Les solutions au 1/4000 précipitent distinctement avec l'acide phosphomolybdique, l'iodure de bismuth et de potassium; le chlorure d'or, le tannin et l'acide picrique ne donnent que de légers troubles.

Le chlorure de platine précipite abondamment une solution au 1/400; le bichromate de potassium, faiblement.

Le sublimé corrosif trouble légèrement une solution au 1/200; le ferrocyanure ne la modifie pas.

La narcotine est bien moins toxique que la morphine.

§ 238. **Séparation de la narcotine.** — L'extraction de la narcotine doit se faire comme celle de la strychnine; j'ai pu en retirer 0,2 milligr. que j'avais incorporés à 200 centimètres cubes de sang. Elle peut être accompagnée dans les procédés d'extraction par la *strychnine*, la *brucine*, la *vératrine* et l'*émétine*; on peut l'en séparer en mettant à profit la manière différente dont se comportent ces corps avec l'éther de pétrole et quand on les précipite de leurs solutions aqueuses par les bicarbonates alcalins; ces derniers permettraient de la séparer de l'*atropine*, de l'*hyoscyamine* et de l'*ésérine*.

En suivant le procédé d'*Erdmann-Uslar*, on obtiendrait à la fois de la morphine et de la narcotine; la séparation de ces deux corps se fera à l'aide de l'éther ou du chloroforme, qui ne dissolvent pas la morphine.

§ 239. **Caractères chimiques de la codéine.** — La *codéine* se dépose de la solution éthérée sous forme de cristaux incolores et anhydres; des solutions concentrées de ses sels, quelques bases la précipitent en cristaux hydratés; ces derniers, chauffés à 100°, perdent 5,6 d'eau de cristallisation; en continuant l'action de la chaleur, la codéine fond et se fige à l'état cristallisé par le refroidissement. 1000 parties d'eau dissolvent 12,6 de codéine à 15° et 58,8, à l'ébullition. La solution aqueuse possède une réaction fortement alcaline;

elle est sinistrogyre. Elle est soluble dans l'alcool, dans l'éther, dans l'alcool amylique (15,68 pour 100), dans la benzine (9,6 pour 100). L'éther de pétrole la dissout en quantité si faible qu'il n'en enlève aux solutions alcalines que des traces insignifiantes. Le chloroforme la dissout facilement quand elle est en solution alcaline; il est sans action sur les solutions acides. La codéine se dépose sous forme de beaux cristaux par l'évaporation de ses solutions dans la benzine, l'alcool amylique et le chloroforme. Les acides étendus la dissolvent et la transforment en sels qui cristallisent presque tous avec une grande facilité; leurs solutions ne sont pas précipitées par l'ammoniaque, surtout si celle-ci est employée en excès; la potasse ne les précipite qu'incomplètement, et les bicarbonates alcalins ne les précipitent pas à froid. De tous les alcaloïdes de l'opium, c'est la codéine qui se rapproche le plus de la morphine par ses propriétés chimiques. Comme on l'a déjà dit § 235, elle partage un grand nombre de ses réactions (voy. notamment 2, 4, 12).

Sont caractéristiques pour la codéine les réactions que donnent l'*acide sulfurique*, le réactif d'*Erdmann* (coloration bleue qui se produit après quelque temps ¹), l'*acide azotique*, l'*acide sulfovanadique* et le réactif de *Fröhde* ² (solution vert brunâtre passant au bleu indigo après quelque temps; la réaction se produit plus vite qu'avec l'acide sulfurique seul). (Pour la réaction avec l'*iodure double de zinc et de potassium*, voy. § 159, 6.)

La coloration bleue que prend la codéine sous l'influence de l'*acide sulfurique* (0,5 de centimètre cube) se produit encore faiblement au bout de vingt-quatre heures avec 0,4 milligr. d'alcaloïde. Il y a parfois avantage à évaporer la solution de codéine dans l'acide sulfurique dilué au cinquième; dans beaucoup de cas cependant, je n'ai pu obtenir ainsi qu'une teinte vert brunâtre. *Hesse* pense que cela tient à la présence de fer dans l'acide employé ³. Dans tous les

¹ Après 72 heures pour 0,5 milligr.

² La coloration se produit encore faiblement avec cinq centièmes de milligramme de codéine.

³ Pour obtenir sûrement la coloration bleue avec l'acide sulfurique contenant du perchlorure de fer, *Hesse* dessèche d'abord la codéine dans l'exsiccateur.

cas, le perchlorure de fer colore en bleu violet la solution de codéine dans l'acide sulfurique concentré lorsqu'on la chauffe un peu. En chauffant avec de l'acide sulfurique et de l'arséniate de soude, *Tattersall* a aussi obtenu cette coloration. *Lafon* a observé une coloration verte très intense de 1 partie de séléniate d'ammonium dans 36 parties d'acide avec une solution sulfurique concentré.

La solution sulfurique de codéine prend, par l'addition de quelques gouttes d'acide azotique, une coloration brune qui passe au gris et disparaît au bout de douze heures. Cette réaction, très sensible avec 1 dixième de milligramme, ne se produit que d'une manière peu distincte avec 5 à 1 centièmes de milligramme.

L'eau chlorée dissout la codéine sans se colorer; l'ammoniaque fait passer la solution au rouge brun.

Pour la manière dont la codéine se comporte avec l'acide sulfurique et le sucre, voy. § 232.

Le cyanogène gazeux colore en jaune, puis en brun les solutions alcooliques de codéine; il se dépose ensuite un précipité cristallisé de bichlorure de codéine. Cette réaction, qui a quelque analogie avec celle que présente l'atropine, ne se prête pas plus qu'elle aux recherches toxicologiques.

Autres réactions :

1. L'acide iodique n'est pas réduit (caractère distinctif de la morphine).

2. Le perchlorure de fer ne donne pas de coloration.

3. Le chlorure double d'iridium et de sodium ne précipite pas (caractère distinctif de la narcotine).

4. Le chlorure de palladium donne un précipité jaune qui se réduit à l'ébullition, lorsque la solution est plus concentrée que 1/250.

5. Le ferrocyanure de potassium donne, dans les solutions alcooliques, un précipité incolore, qui devient peu à peu cristallin. (On ne doit pas employer trop de réactif, car l'alcool pourrait le précipiter). Il précipite aussi la codéine à l'état cristallin des solutions aqueuses de ses sels.

6. Le sulfocyanure de potassium précipite lentement des solutions froides un corps cristallin, incolore, soluble à chaud et se déposant de nouveau par le refroidissement.

La sensibilité des réactifs généraux des alcaloïdes est la suivante :

Acide phosphomolybdique : 1/50000 au maximum.

Iodure de bismuth et de potassium : Idem.

Iodure ioduré : Une solution de ce réactif, couleur vin de Madère, colore encore en rouge violet un fragment de codéine ne pesant qu'un centième de milligramme.

Iodure de mercure et de potassium : Précipité abondant dans un liquide dilué au 1/5000 ; trouble très faible dans une solution dix fois plus étendue.

Iodure de cadmium et de potassium : Précipité blanc abondant dans les liquides au 1/500, qui devient cristallin après deux heures ; les solutions au 1/1000 ne sont pas troublées au premier moment.

Iodure de zinc et de potassium : Ne précipite pas les solutions acidulées diluées au 1/1000.

Ferrocyanure de potassium : Trouble très faible dans les solutions de même concentration.

Chlorure d'or : Pas de précipité dans les solutions de même concentration.

Chlorure mercurique et chromate acide de potassium : La solution au 1/500 n'est pas troublée.

Chlorure de platine : Trouble à peine les solutions au 1/250.

Acide picrique : Trouble sensible dans les liquides de même concentration.

Tannin : Précipite encore les solutions très étendues.

§ 240. **Séparation de la codéine.** — La codéine pourrait être isolée en même temps que la *quinidine*, la *cinchonine*, l'*atropine*, l'*hyoscyamine*, l'*ésérine* et la *narcotine*. On la sépare de cette dernière en précipitant les solutions par un excès d'ammoniaque, et agitant le liquide ammoniacal avec de la benzine, qui enlève la codéine restée en solution. La codéine peut être isolée de la même manière d'avec la *quinidine* et la *cinchonine*. La réaction physiologique suffit pour différencier la codéine de l'*atropine*, de l'*hyoscyamine* et de l'*ésérine*. L'*aconitine* se reconnaît par la réaction de l'acide sulfurique. Je ne connais pas encore de procédé qui permette de séparer facilement les quatre derniers alcaloïdes.

§ 241. **Thébaïne.** — L'étude de cette substance, examinée principalement par *Hesse*, était pour moi d'un grand intérêt,

puisque cet auteur a démontré que ce corps se décompose sous l'influence des acides concentrés ou étendus. L'acide sulfurique étendu transforme la thébaine en deux produits, la *thébenine* et le sulfate de *thébaïcine*; l'acide chlorhydrique opère un pareil dédoublement après vingt-quatre heures et déjà à la température ordinaire; la coloration jaune qui se produit indique que la transformation a eu lieu. Comme ces produits de décomposition ne partagent pas la réaction de la thébaine avec l'acide sulfurique, il devenait très important de savoir : 1° Si la thébaine se décompose d'une manière identique dans l'économie; 2° si cette substance contenue dans les organes ou dans les aliments ne se dédoublerait pas par le traitement qu'on est obligé de leur faire subir quand on cherche à l'isoler; 3° si l'on pouvait espérer dans ce dernier cas retrouver les produits de décomposition.

Ma réponse est négative pour la troisième question; mes expériences me permettent aussi de répondre négativement aux deux premières, bien que les procédés d'extraction ne décomposent que partiellement la thébaine et que, par suite, il reste toujours assez d'alcaloïde inaltéré pour qu'on puisse le retrouver.

La *thébaïne* se présente sous forme de tablettes carrées incolores (en forme de choux-fleurs si elle s'est précipitée d'une solution alcoolique); elle fond à 130° (à 150° d'après *Kane*) et se fige de nouveau à 110°. Insoluble dans l'eau, elle se dissout dans 10 d'alcool froid et dans l'éther; 100 d'alcool amylique ou de benzine en dissolvent 1,67 et 5,27. L'éther de pétrole ne l'enlève ni aux solutions acides, ni aux solutions alcalines; le chloroforme ne la dissout qu'avec difficulté et l'abandonne à l'état amorphe. Sa solution alcoolique est alcaline; les acides étendus la dissolvent facilement. Les solutions sont précipitées à froid par l'ammoniaque, par la potasse et les carbonates neutres ou acides.

La sensibilité des divers réactifs généraux des alcaloïdes est la suivante :

Acide phosphomolybdique : Précipité visible avec 0,1 milligr. (solution au 1/5000); précipité faible avec 0,05 milligr.; trouble à peine sensible avec 0,01 milligr. (solution au 1/50000).

Iodures de potassium et de bismuth et de potassium et

d'argent : Se comportent comme l'acide phosphomolybdique.

Iodure double de cadmium et tannin : Précipités visibles dans un liquide dilué au 1/10000; la solution diluée au 1/30000 n'est pas troublée.

Iodure de zinc et de potassium et acide picrique : Précipitent encore les liquides au 1/500 (1 milligr.).

Iodure de potassium ioduré : Précipité abondant dans les solutions au 1/10000 (0,03 milligr.), visible encore dans celles au 1/50000 (0,01 milligr.).

Chlorure d'or : Précipite 1 dixième de milligramme (solution au 1/5000); mais cesse de précipiter cette solution diluée de moitié (1/10000). Le précipité, d'abord jaune, ne tarde pas à brunir. Chlorure de mercure : Les solutions au 1/250 ne sont pas précipitées. Chlorure de palladium : Ne trouble que faiblement les liquides de même concentration.

Ferrocyanure de potassium : Le précipité qui se produit dans les solutions au 1/500 se dissout dans un excès de sulfate de thébaïne.

Le tartrate acide de thébaïne est soluble dans 150 parties d'eau à 20°; *Hesse* tire parti de ce caractère pour distinguer et séparer la thébaïne d'avec les autres alcaloïdes de l'opium.

La coloration brun rouge que donne la thébaïne avec l'acide sulfurique concentré se produit encore avec 5 centièmes de milligramme d'alcaloïde; quand on emploie 1/2 centimètre cube d'acide avec 1 centième de milligramme, la teinte n'est que jaunâtre. La réaction de la thébaïne prédomine dans les mélanges contenant de une à deux fois moins de thébaïne que de codéine.

L'acide sulfovanadique et le réactif de *Fröhde* se comportent comme l'acide sulfurique. Avec ces réactifs, c'est encore la réaction de la thébaïne qui prédomine dans les mélanges de codéine et de thébaïne, même avec la proportion indiquée plus haut.

Le chlore et l'ammoniaque se comportent avec la thébaïne comme avec la codéine.

On réussit parfois à isoler la thébaïne à l'état cristallisé; une solution alcoolique abandonnée à l'évaporation spontanée a laissé déposer des cristaux microscopiques pesant environ 1 centième de milligramme; les cristaux avaient un

aspect gras et la forme d'aiguilles quadrangulaires réunies en groupes.

§ 242. **Papavérine.** — *Hesse* a démontré que la papavérine que l'on avait isolée autrefois n'était pas un produit pur, et que la réaction que donne le produit commercial avec l'acide sulfurique n'appartient pas à la papavérine, mais à une impureté. La papavérine pure reste incolore à froid; elle se colore légèrement quand on chauffe et ne prend la teinte violette que lorsqu'on continue longtemps l'action de la chaleur. J'ai trouvé dans le commerce un échantillon de papavérine qui se comportait comme celui de *Hesse*; d'autres échantillons, au contraire, se coloraient immédiatement en bleu ou en bleu violet par l'action de l'acide sulfurique. J'ai jugé, par suite, nécessaire de soumettre à un examen comparé les deux produits :

Les solutions de 5 milligr. des deux alcaloïdes dans 4 c. c. d'alcool et 24 c. c. d'eau se comportèrent de la manière suivante :

ALCALOÏDE PUR

ALCALOÏDE SE COLORANT EN BLEU
PAR L'ACIDE SULFURIQUE

Les solutions acidulées par l'acide sulfurique furent agitées avec les dissolvants suivants :

<i>Éther de pétrole.</i> — Sans action.	Sans action.
<i>Benzine.</i> — Id.	Enlève des traces d'un corps que l'acide sulfurique dissout en brun et qui est précipité par l'iode.
<i>Alcool amylique.</i> — Enlève un peu d'alcaloïde.	Comme la benzine.
<i>Chloroforme.</i> — Dissout beaucoup d'alcaloïde.	Dissout beaucoup d'alcaloïde; l'acide sulfurique le colore en bleu.

Les solutions rendues ammoniacales furent traitées par les mêmes dissolvants.

<i>Éther de pétrole.</i> — Sans action.	Enlève des traces.
<i>Benzine.</i> — Enlève des traces.	
<i>Alcool amylique.</i> <i>Chloroforme.</i>	Ces deux dissolvants enlèvent l'alcaloïde avec une grande facilité.
	Ces trois dissolvants enlèvent l'alcaloïde, qui se colore en bleu par l'acide sulfurique.

S'il s'agit d'une impureté, il est vraiment étonnant qu'elle paraisse adhérer si solidement à la papavérine et qu'elle ne passe qu'avec celle-ci dans la benzine, l'alcool amylique et le chloroforme.

Voici maintenant quelles sont les réactions les plus importantes des deux préparations :

<i>Acide phosphomolybdique.</i> — Trouble dans les solutions au 1/10000 (0,05 milligr.).	Se comporte de même, mais trouble encore légèrement les solutions au 1/50000 (0,01 milligr.).
<i>Iodure double de bismuth et de potassium.</i> — Trouble faible dans la sol. au 1/10000 (0,05 milligr.).	Trouble faible dans la solution au 1/50000 (0,01 milligr.).
<i>Iodure double de cadmium et de potassium.</i> — Trouble faible dans la solution au 1/1000 (0,5 milligr.).	Même réaction, mais le précipité devient promptement cristallin.
<i>Iodure de mercure et de potassium.</i> Comme le précédent.	Même réaction que pour l'alcaloïde pur.
<i>Iodure de potassium iodé.</i> — Précipité abondant dans la solution au 1/5000 (0,1 milligr.).	Id.
<i>Eau iodée.</i> — 1 cent. de milligr. d'alcaloïde solide humecté par ce réactif devient rouge foncé, puis passagèrement rouge brique, et enfin redevient rouge foncé.	Id.
<i>Chlorure d'or.</i> — Précipité dans les solutions au 1/5000 (0,1 milligr.).	Id.
<i>Tannin.</i> — Id.	Id.
<i>Chlorure de platine.</i> — Ne précipite plus les solutions au 1/500 (1 milligr.).	Précipite encore celles au millième (0,5 milligr.).
<i>Chlorure mercurique.</i> — Id.	Ne précipite plus les solutions au 1/500 (1 milligr.).
<i>Iodure de zinc et de potassium.</i> — Id.	Précipite les solutions au 1/10000 (0,05 milligr.).
<i>Ferrocyanure de potassium.</i> — Id.	Précipite faiblement les solutions au 1/1000 (0,5 milligr.).
<i>Acide picrique.</i> — Id.	Précipite les solutions au 1/500 à l'état amorphe (1 milligr.).
<i>Bichromate.</i> — Id.	Précipite abondamment les solutions au millième (0,5 milligr.). Le précipité devient cristallin après 24 heures; traité par l'acide sulfurique, le précipité brunît (car. dist. de la strychnine).

Acide sulfurique. — Ne se colore en bleu qu'à chaud, avec 0,5 milligr. ; ne se colore plus avec 0,01 milligr.

Acide sulfurique bihydraté. — Solution incolore avec 2 milligrammes ; elle devient bleue violet en chauffant ; la même coloration se produit encore avec l'acide dilué au 1/3.

Réactif de Fröhde. — Solution verte immédiatement avec 0,5 et 0,1 milligr. d'alcaloïde ; chauffée, elle devient rapidement bleue, puis violette et enfin rouge cerise. Le même effet se produit par la digestion à froid. La réaction est très faible avec 0,05 et 0,01 milligr.

L'acide sulfurique et l'acide azotique colorent encore 0,01 milligr.

Se colore immédiatement avec 0,1 milligr. à froid ; la couleur bleue disparaît après 24 heures ; 0,05 milligr. ne peuvent plus être reconnus.

Se comporte comme l'acide sulfurique pur.

L'eau chlorée agit d'une manière identique sur les deux variétés de papavérine ; la solution verdit, et l'addition d'ammoniaque produit une couleur rouge foncé, qui, après quelque temps, devient d'un noir brunâtre.

La papavérine pure se colore avec l'acide sulfovanadique en bleu foncé, en vert, puis en bleu. Après chauffage avec de l'acide sulfurique, une solution alcoolique de potasse la rend violette, puis rougeâtre. En chauffant avec de l'acide sulfurique et de l'azotate de soude, il se produit un mélange violet bleu, qui prend une couleur orangée avec beaucoup d'eau et une couleur presque noire avec la soude caustique.

Le réactif de *Fröhde* donne surtout la réaction de la papavérine (la couleur bleue se produit peut-être un peu plus tard) avec des mélanges de 1 de codéine et 1,5 ou 10 de papavérine pure et impure ; celle de la codéine prédomine dans les mélanges de 1 de papavérine pure avec 5 ou 10 de codéine ; la coloration bleue de la papavérine se produit au contraire dans ces cas si le mélange contient de la papavérine *impure*, même en faible quantité. L'acide sulfurique produit la réaction de la papavérine dans les mélanges de

1 de thébaïne et de 1 ou 10 de papavérine *pure*; celle de la thébaïne lorsque le mélange renferme, pour 1 de papavérine, 5 ou 10 de thébaïne. Il n'en est pas ainsi lorsque la papavérine est impure; la réaction de la thébaïne se produit dans les mélanges de 1 de papavérine et de 10, 5 ou 1 de thébaïne; les réactions de la thébaïne et celles de la papavérine se produisent à peu près avec la même facilité dans un mélange de 1 de thébaïne pour 5 de papavérine; celle de la papavérine prédomine quand le mélange renferme 10 fois plus de papavérine que de thébaïne. Le réactif de *Fröhde* se comporte comme avec l'alcaloïde pur lorsqu'il réagit sur un mélange de 1 de produit pur et de 1 ou de 10 parties de papavérine *impure*; la réaction de la papavérine impure se produit, au contraire, quand on fait réagir l'acide sulfurique sur des mélanges qui, pour 10 ou 5 d'alcaloïde pur, ne renferment que 1 alcaloïde impur.

D'après *Hesse*, l'oxalate acide de papavérine pure, qui n'est soluble que dans 388 parties d'eau froide à 10°, peut servir à la séparer de la narcotine; le tartrate acide est au contraire très soluble.

On obtient, en abandonnant à l'évaporation spontanée une solution alcoolique de 0,05 milligr. de papavérine pure, une masse amorphe, qui cristallise en partie en rhomboèdres. Le produit impur se reconnaît encore à ses cristaux très fins lorsqu'on opère sur 0,01 milligr.

La *papavérine* est, ainsi que ses sels, presque insoluble dans l'eau; l'alcool froid et l'éther la dissolvent avec assez de difficulté; l'alcool bouillant la dissout en quantité notable, et le liquide se prend en bouillie par le refroidissement. Elle est presque insoluble dans la benzine; l'alcool amylique en dissout 1,30 pour 100. L'éther de pétrole la dissout à chaud et la laisse déposer à l'état cristallisé par le refroidissement; le chloroforme l'enlève lentement aux solutions acides et alcalines et l'abandonne cristallisée par l'évaporation. Elle bleuit le tournesol et retient l'ammoniaque avec beaucoup d'énergie. L'ammoniaque, la potasse, les carbonates alcalins neutres ou acides la précipitent de ses solutions.

Lorsqu'on veut rechercher directement la papavérine, il suffit d'épuiser l'extrait aqueux acidulé par de la benzine et

de reprendre ensuite par le chloroforme le liquide après neutralisation par de l'ammoniaque. Le résidu abandonné par ce dissolvant est soumis à l'action du réactif de *Fröhde* ou de l'acide sulfurique chauffé ou contenant du fer. J'ai pu retirer une quantité suffisante d'alcaloïde pour le caractériser d'un mélange de 1000 centimètres cubes d'urine ou de lait et de 5 dixièmes de milligramme d'alcaloïde.

On pourrait, si l'on avait à rechercher l'alcaloïde, employer le procédé qui nous a servi à l'extraction de la strychnine.

§ 243. **Séparation de la thébaïne et de la papavérine des autres alcaloïdes.** — On peut isoler la *thébaïne* de la *quinidine* et de la *cinchonine* en mettant à profit sa grande solubilité dans la benzine à la température ordinaire. Comme la thébaïne est déjà précipitée à froid de ses solutions aqueuses par les bicarbonates alcalins, on peut se servir de ce caractère pour l'isoler de l'*atropine*, de l'*hyoscyamine*, de la *physostigmine* et de la *codéine*. L'*atropine*, l'*hyoscyamine*, l'*aconitine*, la *physostigmine* et la *cinchonine* peuvent être séparées des solutions acides; la thébaïne pourrait être accompagnée dans ce cas par de la *théobromine*, mais il est facile de séparer ces deux corps à l'aide de la benzine, qui ne dissout que la thébaïne.

La benzine enlève à la fois la *narcotine*, la *codéine* et la *thébaïne* aux solutions alcalines, tandis que la *morphine* reste dans le liquide et peut être extraite par l'alcool amylique. On évapore la benzine et l'on reprend le résidu par de l'eau acidulée; l'ammoniaque précipite de cette solution la thébaïne et la *narcotine*, tandis que la *codéine* peut être retrouvée dans le liquide filtré par agitation avec de la benzine. Il ne reste par suite qu'à séparer la thébaïne de la *narcotine*; l'acide tartrique employé en excès ne conduirait au but que si l'on avait une quantité un peu forte de matière à sa disposition. Le plus souvent on se verra obligé de se contenter d'une analyse qualitative. La réaction de l'acide sulfurique caractérise très facilement la thébaïne; la *narcotine* se reconnaît d'autre part à l'aide du réactif de *Fröhde* ou de l'acide sulfurique étendu. La thébaïne pure ne prendrait ainsi qu'une coloration rouge passagère, qui passerait au jaune, brun, violet, vert et noir. La belle coloration rouge violet de la *narcotine* se reconnaît encore lorsque le mé-

lange renferme deux fois plus de thébaine que de narcotine. Le réactif de *Fröhde* se comporte d'une manière identique, mais la réaction de l'eau chlorée sur la narcotine ne se produit plus nettement dans ces cas (voy. du reste § 234).

Les réactions de la *papavérine pure* avec l'acide sulfurique pur et le réactif de *Fröhde* présentent de grandes analogies avec celles de la codéine; les changements de couleur pour cette dernière se produisent, il est vrai, un peu plus lentement, et l'on n'obtient pas à la fin avec la codéine une coloration rouge par le réactif de *Fröhde*. La solution ammoniacale de ces deux corps se comporte d'une manière un peu différente avec la benzine; ce dissolvant entraîne facilement la codéine et très difficilement la papavérine (*Hesse* dit, au contraire, que la papavérine est très soluble; il parle, il est vrai, du produit solide).

Il existe quelques autres alcaloïdes et notamment la *lanthopine* de *Hesse* que le chloroforme, par exemple, n'enlève pas aux solutions alcalinisées par la potasse, mais bien aux solutions ammoniacales. On pourrait toujours tenter d'isoler la codéine en agitant à plusieurs reprises avec de la benzine, et ensuite la papavérine au moyen du chloroforme.

J'ai en effet réussi à extraire par la benzine, d'une solution ammoniacale contenant 0,01 gr. de chacun des deux alcaloïdes, un alcaloïde réagissant comme la codéine, et le résidu dissous dans le chloroforme donnait très nettement avec le chlore et l'ammoniaque la réaction de la papavérine.

§ 244. **Narcéine.** — La *narcéine* se présente sous forme de cristaux hydratés, longs et soyeux; elle fond à 145°,2 et se fige en une masse cristallisée par le refroidissement. 1 partie de narcéine se dissout dans 1285 parties d'eau à 13°; l'eau chaude la dissout facilement et l'abandonne à froid à l'état cristallisé. Elle se dissout dans 945 parties d'alcool à 80 0/0 (à la température de 13°); l'alcool bouillant en dissout davantage; elle est insoluble dans l'éther; la benzine et l'éther de pétrole ne l'enlèvent pas aux solutions aqueuses. Les solutions acides l'abandonnent à l'alcool amylique et au chloroforme. La narcéine est sinistroyre.

Nous avons pu retrouver facilement la narcéine en épuisant la solution acide ou ammoniacale par le chloroforme; très souvent le chloroforme, agité avec le liquide acide, l'en-

lève en totalité. J'ai pu retirer 1 et même 1/2 milligramme de ce corps dissous dans 100 centimètres cubes de lait, de sang ou d'urine.

Chauffée jusqu'au moment où il se dégage de l'ammoniaque, la narcéine abandonne à l'eau une matière qui bleuit par le perchlorure de fer.

La sensibilité des divers réactifs des alcaloïdes pour la narcéine est très grande.

Acide phosphomolybdique : Trouble dans les solutions au 1/10000 (0,05 milligr.); limite extrême de la sensibilité : 1/30000.

Iodure de mercure et de potassium : Trouble faible dans les solutions au 1/10000; le précipité fourni par 0,1 milligr. ne devient pas cristallin.

Iodure de bismuth et de potassium : Trouble faible dans les solutions au 1/40000 (0,01 milligr.).

Iodure de cadmium et de potassium : Précipite les solutions au 1/1000 (0,5 milligr.); le précipité ne devient pas cristallin.

Iodure double de zinc et de cadmium : Précipité encore abondant dans les solutions au 1/1000 (0,5 milligr.), faible dans celles au 1/5000 (0,1 milligr.). Le précipité bleuit rapidement. Je suis de l'avis de *Stein*¹, qui admet que cette coloration est due à l'iode qui est mis en liberté. *Pelletier*² et *Winckler*³ ont annoncé il y a longtemps que la narcéine était colorée en bleu par l'iode.

Iode : Coloration bleue; 1 centième de milligramme évaporé sur un verre de montre bleuit manifestement quand on le mouille avec de l'eau iodée.

Une solution concentrée d'iode produit, comme on le sait, dans les solutions aqueuse ou sulfurique de narcéine, un dépôt brun; cette réaction réussit avec 0,1 milligr. (1/50000); avec 0,05 milligr. (1/1000), on peut même constater la formation subséquente d'iodure de narcéine cristallisé.

Chlorure d'or : Précipite les solutions au 1/5000 (0,1 milligr.).

¹ *Journ. f. pr. Chem.*, t. CVI, p. 310.

² *Ann. de chim. et de phys.*, t. L, p. 252 et 262.

³ *Buchner's Rep. f. Pharm.*, t. LI, p. 1.

Chlorures de palladium et de mercure : Ne précipitent plus les solutions au 1/100 (0,5 milligr.).

Chlorure de platine, tannin et bichromate : Ne précipitent pas les solutions au 1/500 (1 milligr.).

Ferrocyanure et sulfocyanure de potassium : Ne précipitent pas même celles au 1/250 (2 milligr.).

Acide sulfurique concentré : Solution gris brunâtre avec 0,1 milligr., devenant rouge de sang après 24 heures; la réaction est peu prononcée avec une quantité dix fois moindre. La narcéine se comporte comme la narcotine quand on la chauffe avec de l'acide sulfurique étendu. Si l'on chauffe avec de l'acide sulfurique concentré et si l'on ajoute ensuite une solution alcoolique de potasse, la narcéine devient brune, rouge clair et blanc sale; si l'on ajoute un peu plus de solution de potasse avec l'acide sulfurique et l'azotate de soude, la narcéine se colore en vert brunâtre, bleu clair, violet ou rouge de sang.

Le réactif de *Fröhde* donne une solution vert brunâtre, puis verte, puis rouge de sang comme avec l'acide sulfurique; on obtient une couleur rouge cerise si l'on chauffe quelques instants. Des quantités un peu fortes de narcéine donnent, avec un réactif qui renferme 2 à 3 centigr. de molybdate de soude pour 1 cent. cube d'acide, une coloration vert brunâtre, qui passe au vert, puis au rouge et finalement au bleu.

Cette dernière réaction se produit finalement même en présence de la morphine; la réaction de cette dernière n'apparaît qu'au commencement. L'acide sulfovanadique donne, comme on l'a déjà dit précédemment, une solution brune, devenant ensuite violette, puis rouge orangé. Avec des mélanges de narcéine et de morphine, je n'ai pas pu obtenir, ou seulement d'une manière peu évidente (lorsque la narcéine prédominait), la coloration avec l'eau iodée. J'ai pensé d'abord que cela tenait à ce que ces mélanges se trouvaient généralement à l'état amorphe lorsqu'ils ont été extraits des organes par agitation avec du chloroforme, et que la narcéine doit être à l'état cristallisé pour donner la réaction. Il doit cependant y avoir une autre raison. Lorsque je dissolvais de pareils mélanges de narcéine et de morphine dans de l'eau acidulée et que je précipitais par l'iodure de zinc et

de potassium, je n'observais pas non plus de coloration bleue sur le précipité (ne devenant pas cristallin).

Le chlore et l'ammoniaque, employés successivement, donnent avec la narcéine une coloration rouge de sang foncé.

La réaction de *Fröhde* de la narcéine se produit dans un mélange de 1 de codéine et de 10 de narcéine; celle de la narcéine avec l'eau iodée se manifeste encore quand elle est mélangée avec son décuple de codéine. La réaction de la thébaine avec l'acide sulfurique se produit dans un mélange de 1 de thébaine et 10 de narcéine; celle de la narcéine avec l'eau iodée se manifeste encore dans son mélange avec son décuple de thébaine. Le réactif de *Fröhde* indique la papavérine dans un mélange de papavérine *pure* avec 1 à 10 de narcéine; l'eau iodée se comporte, au contraire, comme avec la narcéine même alors qu'elle est mélangée avec son décuple de papavérine. Si le mélange précédent renferme de la papavérine impure, l'acide sulfurique donne la réaction de la narcéine, tandis que celle due à l'eau iodée se produit comme avec les mélanges de narcéine et de papavérine pure.

§ 245. **Séparation de la narcéine.** — Nous avons encore à nous occuper de la séparation de la *narcéine* d'avec la *berbérine* et la *curarine*. On pourrait tenter cette séparation en précipitant les deux derniers alcaloïdes par le bichlorure de mercure. Ce réactif ne donne pas de précipité dans les solutions étendues de narcéine. La recherche qualitative de ces trois alcaloïdes ne présente pas de difficultés, puisque la *berbérine* se caractérise par sa couleur et la *curarine* par sa réaction avec l'acide sulfurique et le chromate de potasse.

Je me suis efforcé de retirer successivement chacun des alcaloïdes du mélange suivant : narcotine (0,025 gr.), codéine (0,025 gr.), narcéine (0,025 gr.) et morphine (0,0187 gr.). La solution ammoniacale fut traitée par de la benzine qui enleva 0,0382 gr. d'un mélange de codéine et de narcotine, et celles-ci furent séparées d'après le procédé indiqué précédemment. L'alcool amylique, employé en second lieu, abandonna un résidu qui pesait 0,0301 gr., ne se colora pas en bleu par l'eau iodée, mais donna avec le réactif de *Fröhde* d'abord la réaction de la morphine, puis celle de la narcéine. Le liquide fut enfin épuisé par deux traitements successifs au

chloroforme; le résidu donna de même avec le réactif de *Fröhde* la réaction de la morphine, puis celle de la narcéine; le résidu du deuxième traitement par le chloroforme se colora en bleu par l'eau iodée.

Dans un autre essai, j'avais mélangé 0,025 gr. de morphine avec son poids de narcéine; j'épuisai la solution alcaline d'abord deux fois par le chloroforme et ensuite par l'alcool amylique. Le chloroforme laissa un résidu qui pesait 0,068 gr. et qui donna les réactions de la narcéine et celles de la morphine; la majeure partie de la morphine ne fut cependant dissoute que par l'alcool amylique, mais avec de la narcéine.

§ 246. **Rhœadine.** — Je terminerai l'étude des alcaloïdes de l'opium en disant que *Hesse* a retiré de toutes les parties du coquelicot (*Papaver rhœas*) un alcaloïde qu'il a nommé *rhœadine*; il l'a retrouvé également dans les fruits non mûrs du *Papaver somniferum* et dans l'opium. Il crut pendant quelque temps que cette rhœadine formait la majeure partie de la substance nommée, par *Merk*, *porphyroxine*. Elle est caractérisée par sa réaction avec les acides minéraux; chauffée avec des solutions aqueuses même très étendues de ces acides, la rhœadine se dédouble et donne une coloration *rouge de sang* encore visible dans un liquide dilué au 1/880 000 (voy. § 209).

La rhœadine est presque insoluble dans l'éther, la benzine, le chloroforme, l'alcool et l'eau; l'acide acétique étendu la dissout, mais la décompose. La solution, saturée par l'ammoniaque et agitée avec de l'éther, abandonne la rhœadine à ce dernier; ce caractère tendrait à prouver que la rhœadine est plus soluble dans l'éther à l'état amorphe (voy. § 222, les caractères qui la distinguent de la vératrine). Elle est précipitée par les chlorures d'or et de platine, l'iodure de mercure ioduré ¹.

§ 247. **Empoisonnements par l'opium; méconine.** — Si l'on veut démontrer qu'un empoisonnement est dû à l'opium, on cherche à isoler, outre les alcaloïdes, l'*acide méconique* et la *méconine* (voy. § 593). La *méconine* est enlevée en petite

¹ *Annal. d. Chem. u. Ph.*, t. CXL, p. 145, *Suppl.*, 4, p. 50, et les travaux ultérieurs de *Hesse*.

quantité aux solutions acidulées par l'éther de pétrole; le résidu de l'évaporation de l'éther de pétrole me paraît être un mélange de corps étrangers et de méconine, car l'acide sulfurique donne avec lui la réaction de cette dernière. La benzine enleva, au contraire, à cette solution acide la méconine en proportion assez notable pour que le résidu abandonnât des cristaux incolores. Ces derniers, dissous dans l'acide sulfurique, se colorèrent en vert; la coloration verte passa au rouge après vingt-quatre heures. On obtient, en chauffant avec précaution la solution verte (ou rouge), la succession de teintes suivantes : vert émeraude, bleu, violet et rouge. Le chloroforme et l'alcool amylique enlèvent également la méconine aux solutions acides, mais l'emploi de la benzine est préférable, puisque le résidu laissé par elle est très pur et ne renferme que peu de corps étrangers.

Je conseillerai de suivre, dans la recherche de l'empoisonnement par l'opium, la marche suivante :

1° Le liquide filtré *acide* (provenant de la digestion des matières à analyser) est traité deux fois par de la *benzine*, qui dissout la *méconine*.

2° Ce liquide *acide* est traité par de l'*alcool amylique*, qui enlève l'*acide méconique*.

3° On enlève à ce liquide l'alcool amylique qu'il retient en l'agitant avec de l'éther de pétrole.

4° Le liquide acide est neutralisé par un excès d'*ammoniaque*; on l'agite avec de la *benzine*. Ce traitement est renouvelé deux ou trois fois; le résidu laissé par l'évaporation des solutions benziniques renferme de la *codéine*, de la *narcotine* et de la *thébaïne*.

5° Le *chloroforme* enlève ensuite au liquide ammoniacal une partie de la *narcéine* et de la morphine.

6° L'*alcool amylique* dissout le reste de ces deux alcaloïdes.

En soumettant à ce traitement l'*extract aqueux* et la *teinture d'opium*, j'ai pu obtenir les réactions de la méconine, de la narcéine, de la codéine, de la narcotine, de la thébaïne et de la morphine. La teinture opiacée benzoïque a abandonné à l'éther de pétrole (en solution acide) du camphre et de l'essence d'anis. Dans l'infusion aqueuse d'opium, on put trouver un alcaloïde réagissant comme la morphine.

§ 248. **Empoisonnement par les capsules de pavots.** —

On a signalé assez fréquemment des tentatives d'empoisonnement à l'aide des *capsules de pavots*, que l'on emploie surtout en décoction ¹. Winckler ² a démontré que les capsules renfermaient le plus de morphine quelque temps avant leur maturité, que la proportion en est toujours faible et n'est pas la même pour les diverses espèces. Il y a de plus constaté la présence de la narcotine, de la codéine, de la narcéine; Hesse y a signalé celle de la rhœadine. J'ai soumis à l'analyse par le procédé indiqué au § 161 plusieurs variétés de têtes de pavots achetées dans diverses pharmacies, et j'y ai toujours constaté la présence de la thébaïne, de la codéine, de la morphine et quelquefois de la narcéine. L'extrait aqueux de ces capsules renfermait toujours de la morphine, mais souvent en quantité presque impondérable ³.

¹ Voy., par exemple, Winckler et Buchner, *N. Repert. f. Pharm.*, t. XVI, p. 35 et 38.

² Voy. *Buchner's Repert.*, 2^e série, t. IX, p. 1; 1^{re} série, t. XXXIX, et 2^e série, t. I, III, VII, et Meurin, *N. Repert. f. Ph.*, t. II, p. 462.

³ Je dois ajouter ici encore quelques lignes au sujet de deux autres substances qui sont également employées comme narcotiques; je veux parler du *lactucarium* (suc laiteux desséché des *Lactuca virosa* et *sativa*) et du *chanvre indien* avec les produits qu'on en extrait (*haschisch*, *gunjah*, etc.). L'étude des principes actifs de ces substances étant encore incomplète, je ne m'occuperai que de la question de savoir si, dans une recherche légale, ils peuvent être confondus avec les alcaloïdes en général, et surtout avec ceux de l'opium. J'ai fait examiner par G.-P. Masing, d'après la méthode décrite § 161, la laitue vireuse et de bon lactucarium, ainsi que du chanvre indien et un *haschisch* achetés à Alexandrie. Les solutions acidulées de ces quatre substances n'abandonnèrent à l'éther de pétrole, à la benzine, à l'alcool amylique et au chloroforme aucun corps alcaloïdique. L'alcool amylique enleva, au contraire, à la solution alcaline du chanvre indien et du *haschisch* des traces d'un corps qui fut précipité de sa solution aqueuse par l'iodure double de bismuth et de potassium et se colora en rouge violet fugace par le réactif de Fröhde. Ce corps ne peut pas néanmoins être confondu avec la morphine, puisqu'il ne donne pas les autres réactions. Frommüller a décrit récemment le tannate d'un alcaloïde nommé *cannabine* (*Med. chir. Raudschaw.*, t. XXIII, p. 737). Hay parle, dans *Pharm. Journ. and Trans.*, n° 675, p. 998 (1883), d'une substance alcaloïdique appelée *tétano-cannabine*. Il a été aussi question d'un corps non azoté, la *cannabinine*. La solution alcaline obtenue avec la laitue céda également à l'alcool amylique seul une substance qui était précipitable par l'iodure de potassium et de bismuth, mais qui n'était pas colorée par le réactif de Fröhde. De l'extrait

§ 249. **Dosage de la morphine et de la narcotine.** — Le dosage de la morphine peut se faire à l'aide de la méthode volumétrique de Mayer, en se rappelant que la concentration du liquide influe sur l'exactitude du dosage autant que pour l'atropine. 1 cent. cube du liquide de Mayer correspond à 0,01886 de morphine, d'après Kubly (Mayer indique 0,02 gr.). On reconnaît de la manière suivante que l'opération est terminée; chaque goutte du réactif produit, quand l'opération touche à sa fin, un précipité gélatineux qui se contracte et adhère fortement aux parois du verre; lorsque la précipitation est achevée, ce phénomène ne se produit plus; s'il res-

du lactucarium, rendu alcalin, les quatre liquides n'enlèveront aucune matière suspecte.

Enfin, nous donnerons aussi quelques indications sur l'apomorphine, qui est employée comme vomitif. Relativement à ses effets, je renvoie aux travaux originaux et ne m'occupe ici que des faits qui peuvent être mis à profit pour la recherche de l'apomorphine dans les organes. L'apomorphine ne peut pas être enlevée à sa solution sulfurique par l'éther de pétrole, la benzine, le chloroforme (ce dernier en dissout cependant des traces). Si l'on rend la solution ammoniacale, elle prend une coloration violet pâle et se trouble. Elle cède alors une petite quantité du produit de décomposition à l'éther de pétrole en donnant une solution rougeâtre, ainsi qu'à la benzine et au chloroforme, avec lesquels il se forme des solutions rouge groseille.

On sait du reste que l'apomorphine est très instable. Ses solutions, primitivement incolores, deviennent vertes au bout de peu de temps. Suivant Quehl, ces solutions vertes seraient encore actives. D'après le même, les solutions d'apomorphine donnent des précipités rouge de sang avec l'iodure de potassium ioduré, blancs avec le chlorure stanneux, l'acétate d'étain, le sulfocyanure de potassium, et jaunes avec l'acide picrique: ces précipités se redissolvent tous à chaud. Elles sont précipitées en rouge pourpre par le chlorure d'or, en jaune verdâtre par le tannin, en jaune rouge et en vert de poireau à chaud par le ferrocyanure de potassium, en blanc devenant rapidement violet verdâtre par le ferricyanure de potassium. Ces précipités ne sont pas tous solubles à chaud. En outre, Matthiesen et Wright nous ont appris que l'apomorphine est colorée en améthyste foncé par le perchlorure de fer, en rouge de sang par l'acide azotique, en brun par l'acide sulfurique et le bichromate de potassium; que les lessives alcalines et l'eau de chaux, etc., les précipitent incolores, mais qu'au contact de ces liquides elle verdit ou noircit, et que de ses solutions très étendues elle est en partie précipitée en jaune orangé par le bichromate de potassium, en blanc devenant vert par l'iodure de potassium, en jaune par le chlorure de platine et en blanc par le bichlorure de mercure.

tait le moindre doute, il faudrait filtrer avant d'ajouter une nouvelle quantité de réactif.

Le dosage de la *narcotine* se fait plus aisément encore par le procédé de *Mayer*, car les résultats sont plus indépendants de la concentration; *Kubly* a obtenu les mêmes chiffres avec une solution diluée au 1/200 ou au 1/350; la fin de la précipitation seulement ne se reconnaît que difficilement dans les solutions très étendues. On a recommandé pour ce dosage d'étendre de son volume d'eau le réactif de *Mayer*, de manière que chaque cent. cube indique 0,01065 gr. de narcotine (d'après les expériences de *Fricker* et *Mayer*, 1 c. c. de solution non étendue correspond à 0,0213 gr. de narcotine sèche¹). Un mélange de morphine et de narcotine exige pour sa précipitation un nombre de centimètres cubes égal à la somme de ceux qu'il faudrait pour chaque précipitation isolée.

ALCALOÏDES DE LA CHÉLIDOÏNE : SANGUINARINE ET CHÉLIDONINE.

§ 250. **Généralités, séparation et réactions.** — Les effets thérapeutiques et toxiques de la grande chélidoïne et de ses préparations pharmaceutiques ont été jusqu'ici surtout attribués à la *sanguinarine*. La *chélidonine*, qui accompagne cette dernière dans la plante, passe pour n'avoir qu'une action nulle ou seulement très faible. Dans les empoisonnements par la chélidoïne ou ses préparations, ces deux substances doivent, malgré cela, attirer l'attention. Comme jusqu'à présent on ne connaissait absolument rien sur la manière dont ces alcaloïdes se comportent dans l'organisme, j'ai engagé *A. von Kügelgen* à faire des expériences à ce sujet².

Ces expériences ont montré que la *sanguinarine*, qui, chez les chats, produit des vomissements à la dose de 0,2 gr., mais ne les tue pas même à la dose de 0,5 gr., n'est pas encore résorbée complètement par l'estomac dans les cinq pre-

¹ Voy., pour les détails de l'expérience, *Dragendorff, Werthbestimmung*, etc.

² *Beitr. zur forens. Chemie des Sanguinarins und Chelidonins*, Diss. Dorpat, 1884, et *Pharm. Zeitsch. f. Russland*, 1884.

mières heures, mais que, même à la suite de son administration en injections sous-cutanées, elle peut être retrouvée aussi dans l'estomac, l'iléon, le jéjunum et le gros intestin, que, par suite, elle est passée du sang dans le tube digestif. On peut la rechercher dans le sang, le foie, la bile, la rate, les reins; on a pu aussi la retrouver chez l'homme dans l'urine, après l'administration de doses de 0,05 gr.; elle semble passer assez rapidement dans cette sécrétion.

La *chélidonine*, donnée à des chats à la dose de 0,2 à 0,3 gr., fut encore retrouvée en grande quantité au bout de trois à quatre heures dans le contenu de l'estomac, ainsi que dans le jéjunum et les parties inférieures de l'intestin. Les préparations faites avec le sang, le foie, les reins, la rate (même après l'emploi en injections hypodermiques) donnèrent, mais faiblement, les réactions de la chélidonine. Il ne paraît s'éliminer par l'urine qu'une petite quantité de chélidonine.

La sanguinarine et la chélidonine, mélangées avec du sang, des aliments, de l'urine, purent encore être retrouvées dans les dix premières semaines. De ces mélanges et des organes on peut, d'après ma méthode, isoler la *chélidonine* par agitation du liquide *acide* avec du chloroforme, dans lequel il ne passe que des traces de sanguinarine; la *sanguinarine* peut ensuite être extraite de la solution *ammoniacale* par la benzine ou le chloroforme.

Kügelgen a fourni sur les *réactions* des deux alcaloïdes les indications suivantes : La *sanguinarine* donne avec l'acide sulfurique concentré une solution violet bleuâtre pâle, devenant ensuite verte (coloration faible avec 0,02 milligr.); avec le réactif de *Fröhde*, la solution est violet rougeâtre, comme pour la morphine, puis elle devient verte (0,02 milligr.); avec l'acide sulfovanadique, on obtient une coloration violet bleuâtre passant ensuite presque au noir (0,02 milligr.).

0,02 milligr. dissous dans une goutte d'eau acidulée par l'acide sulfurique sont précipités par l'iodure de potassium iodé, le bromure de potassium bromé, l'acide phosphomolybdique, l'acide phosphotungstique et le tannin; ils sont troublés par l'acide picrique, l'iodure de potassium et de cadmium et le chlorure d'or; 0,04 à 0,05 milligr. sont trou-

blés par le chlorure de platine, le sulfocyanure de potassium, le bichlorure de mercure.

La *chélidonine* se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une couleur vert pâle, qui passe au brun et au brun violet (0,2 milligr.); cette réaction ne réussit bien qu'avec l'alcaloïde pur); elle est dissoute par le réactif de *Fröhde* avec une couleur verte, puis vert bleuâtre, bleue, et enfin vert noirâtre (0,5 milligr. — limite extrême, 0,02 milligr.). Humectée avec de l'acide sélénique et ensuite avec de l'acide sulfurique, la chélidonine devient verte, bleue et redevient brun verdâtre (même sensibilité qu'avec le réactif de *Fröhde*). L'acide sulfurique et le bichromate ou le salpêtre colorent en vert et en bleu, l'acide sulfovanadique en vert émeraude et en bleu royal. (La réaction s'est aussi produite quelquefois avec des extraits d'urine ou de sang ne contenant pas de chélidonine.) L'acide sulfurique et le sucre donnent une coloration violet rose (0,02 milligr.).

Dans les conditions indiquées pour la sanguinarine, on a observé avec 0,02 milligr. de chélidonine des précipités ou des troubles par l'iodure de potassium iodé, le bromure de potassium bromé, l'acide picrique, l'acide phosphomolybdique, l'iodure de potassium et de cadmium, l'iodure de potassium et de bismuth, le chlorure d'or, le tannin, le chlorure de platine; les mêmes phénomènes ont été produits avec 0,04 milligr. par le sulfocyanure de potassium, le bichlorure de mercure, mais non par le ferrocyanure de potassium.

ALCALOÏDES VOLATILS : NICOTINE, CONICINE, LOBÉLIINE, SPARTÉINE,
ANILINE, QUINOLINE, ETC.

§ 231. **Généralités.** — Nous avons déjà dit précédemment que la conicine et la nicotine et d'autres alcaloïdes analogues avaient reçu la dénomination générale d'alcaloïdes volatils; ces corps sont liquides à la température ordinaire; ils offrent, pour la plupart, une odeur intense et se volatilisent plus facilement que les bases végétales dont nous nous sommes occupés jusqu'ici. La *nicotine* est le principe actif des diverses variétés de tabac (feuilles des *Nicotiana tabacum*,

N. rustica, *N. macrophylla*, etc.)¹, et elle se trouve (avec d'autres amides volatiles) dans les préparations faites avec ce produit : tabac à fumer, etc. La *conicine* constitue la principale substance active de la grande ciguë (*Conium maculatum*). La conicine se trouve aussi bien dans les tiges et les feuilles (qui en renferment à l'état frais de 0,02 à 0,05 pour 100) de cette plante que dans ses fruits (0,70 pour 100, et encore plus dans ceux recueillis avant maturité)². L'usage du tabac sous ses différentes formes (tabac à fumer, tabac à priser) étant très répandu, il faut s'attendre à rencontrer quelquefois la nicotine dans les recherches chimico-légales, et en effet on a découvert que la nicotine introduite dans l'organisme notamment par la fumée du tabac et les bases volatiles (pyridine, etc.) provenant du tabac sont en

¹ La teneur en nicotine des différentes sortes de tabac varie de 1,5 à 7 p. 100 ; mais les diverses préparations que l'on fait subir aux feuilles de tabac font perdre une certaine quantité de l'alcaloïde.

² La *conhydrine* et l'*éthylconicine*, qui se trouvent aussi dans la grande ciguë, agissent comme la conicine, mais avec moins d'énergie. Voy. *Beitr. z. gerichtl. Chem.*, p. 13. La *méthylconicine* agit à peu près comme la conicine. Ce corps offrait autrefois pour nous quelque intérêt, parce que Stener croyait l'avoir découvert dans les semences du *Lupinus luteus*. Voy. aussi Beyer, *Landw. Vers. Stat.*, t. XIV (1871), et *Arch. f. Pharm.*, t. I (3^e série), p. 40 (1872). De nouvelles recherches ont cependant montré qu'un des alcaloïdes qui se trouvent dans le *Lupinus luteus* offre la même composition que la conicine, mais que, comme la *paraconicine* préparée synthétiquement par Schiff, il ne produit aucun des effets de la conicine. Outre cette base, nommée *lupinidine*, Baumert a aussi trouvé son hydrate et la *lupinidine* solide (*Annal. d. Chem. u. Phys.*, t. CCXXIV, p. 321, 1884). Mais ce dernier nom a été donné par Schulze et Barbieri à un glucoside non azoté extrait du lupin. Arnold (*Ber. d. Chem. Ges.*, t. XVI, p. 461, 1883) appelle *lupinotoxine* le principe du lupin qui produit chez les moutons la maladie désignée sous le nom de lupinose (voy. Kühne, *Ber. d. landwir. Instit. der Univ. Halle*, 1880, Heft 2), et il se réserve de donner ultérieurement d'autres renseignements sur cette substance. Suivant Camponi et Betelli, il existerait dans le *Lupinus albus* un alcaloïde volatil qui exerce une action toxique sur les grenouilles (*Gaz. Chim.*, t. II, p. 240). La ciguë aquatique (*Cicuta virosa*) ne contient pas de conicine. Les fréquents empoisonnements par la racine de cette plante, prise pour du céleri, doivent être attribués à une substance non encore suffisamment étudiée, de sorte que quant à présent le chimiste est dans l'impossibilité de constater un pareil empoisonnement. Voy. Pincus, *N. Rep. f. Pharm.*, t. XX, p. 194.

partie résorbées. On a aussi fréquemment observé des empoisonnements criminels ou accidentels par le tabac et surtout par le jus condensé dans les pipes ¹. La conicine a quelquefois donné lieu à des empoisonnements accidentels, par suite de la confusion de la grande ciguë avec le persil, etc.

§ 252. **Action physiologique de la nicotine et de la conicine.** — La *nicotine* produirait la mort en paralysant le cerveau et les muscles inspireurs ²; la *conicine*, au contraire, paralyse les nerfs périphériques, tandis que le cœur continue à battre encore longtemps après la mort. Les parois gastriques et intestinales sont quelquefois plus ou moins enflammées dans l'empoisonnement par la nicotine. Dans quelques cas, on aurait observé à l'autopsie l'odeur de l'alcaloïde; dans d'autres, rien de semblable n'aurait été remarqué ³. *Zalewsky* et *Adelheim* ont sous ma direction retiré la conicine du sang, des organes sanguins et de l'urine; on la retrouve dans l'estomac souvent très longtemps après son ingestion par la bouche; les intestins n'en contiennent généralement que des traces. Les poumons en renfermaient, et il semble qu'elle s'élimine en partie par ces organes ⁴.

Wright prétend que la nicotine empêche l'oxydation du sang; on l'a retirée plusieurs fois du contenu du tube diges-

¹ Empoisonnement par l'application externe de feuilles de tabac, *OEster. Zeitsch. f. Pharm.*, t. II, p. 448. — De la présence de la nicotine dans les poumons et le foie d'un fumeur, *Morin, Gaz. hebdomadaire*, 1861, p. 52. — Empoisonnement chronique par la nicotine, *Schotten, Arch. f. path. Anat.*, t. XLIV, p. 172; *Vohl et Eulenberg, Arch. f. Pharm.*, t. CXCVII, p. 130; *Heubel, Centralbl. f. med. Wissensch.*, 1872, n° 41, et *Beitr. f. gerichtl. Chemie*, p. 18.

² Voy. du reste *Traube, Med. Centralbl.*, 1863, p. 103; *Nasse, Beitr. z. Physiol. der Darmbeweg.*, 1866; *Truhart, Ein Beitr. zur Nicotinwirkung.*, Dorpat, 1869, et *Krocker, Ueber die Wirkungen der Nicotins*, 1868.

³ Modifications que subissent le cerveau et la moelle dans l'empoisonnement par la nicotine et la conicine. *Jacobowitsch, Mittheilungen u. d. feinere Structur des Geh. u. Rückenm.*, 1857, p. 44; et *Gultmann, Klin. Woch.*, 1866.

⁴ *Beit. z. gerich. Chemie*, p. 44; et *Zalewsky, Unters. u. das Conin.*, Dorpat, 1869.

tif. *Taylor* en a constaté la présence dans la langue (ce à quoi je n'ai pu arriver) et dans le sang des animaux empoisonnés; il l'a aussi retrouvée dans le foie, le cœur et le poumon.

§ 253. **Recherche toxicologique de la nicotine et de la conicine.** — Ces deux alcaloïdes ont une grande tendance à se décomposer plus ou moins complètement quand on les chauffe au contact de l'air, en présence de bases ou d'acides puissants. Dans les expériences faites en vue de leur *séparation*, il faut tenir compte de cette circonstance, ainsi que de leur volatilité, sur laquelle l'attention a déjà été attirée. J'ai déjà dit précédemment que les méthodes primitives de *Stas* et d'*Erdmann-Uslar* n'étaient pas applicables à ce cas. La crainte de voir l'alcaloïde s'altérer lors de l'évaporation de la benzine m'a aussi empêché de recommander l'emploi de la méthode de séparation indiquée pour la strychnine et d'autres alcaloïdes. Bien que le point d'ébullition de la benzine soit beaucoup plus bas que celui de l'alcool amylique, une partie de l'alcaloïde pourra cependant s'évaporer avec ces liquides. L'emploi du chloroforme serait préférable. Tous ces liquides n'enlèvent l'alcaloïde qu'à la solution alcaline, mais non à la solution acide. J'ai obtenu de bons résultats en agitant d'abord avec de l'alcool amylique, enlevant ensuite l'alcaloïde à ce liquide par de l'eau acidulée et le faisant passer dans l'éther.

Reichardt a trouvé très utile pour la séparation de la conicine de modifier d'une manière analogue le procédé d'*Erdmann-Uslar*¹. J'ai également reconnu qu'il était très avantageux de modifier le procédé d'extraction par la benzine, en faisant passer finalement l'alcaloïde dans l'éther.

Le meilleur procédé pour la recherche de *tous les alcaloïdes volatils* consiste à traiter la solution acide par la benzine, qui élimine les substances étrangères, et à enlever ensuite l'alcaloïde en agitant la solution ammoniacalisée avec de l'éther de pétrole aussi léger et aussi inodore que possible. L'évaporation se fait dans un verre de montre hu-

¹ *Reichardt* a été conduit à modifier ce procédé en analysant le contenu de l'estomac de pores morts après avoir mangé des feuilles de ciguë.

mecté par de l'acide chlorhydrique concentré, à une température qui ne doit pas dépasser 30°. Le résidu est examiné par les procédés indiqués au § 161, VII. On reconnaît souvent l'alcaloïde, quand il y en a des quantités un peu notables, à l'odeur de sa solution dans le pétrole; dans ce cas, on peut même évaporer sans ajouter d'acide; il s'en perd cependant toujours un peu par l'évaporation simple. Ce procédé m'a permis de retrouver facilement 2 centigrammes d'alcaloïde dissous dans 100 ou 200 centimètres cubes de liquide renfermant des matières organiques.

L'acide chlorhydrique éthéré trouble les solutions dans l'éther de pétrole, lorsqu'elles sont concentrées. Si elles renferment de la nicotine, les précipités se déposent peu à peu sous forme d'une masse *amorphe* résinoïde, tandis que si c'est de la conicine qu'elles renferment ils sont généralement *cristallins*.

On a proposé d'isoler la nicotine et la conicine par la distillation. Les matières suspectes sont transformées par addition d'eau en une masse fluide, à laquelle on ajoute un excès de solution potassique, et le mélange est distillé dans une cornue en verre munie d'un récipient refroidi. Le liquide concentré aura l'odeur de l'alcaloïde, et, si on l'agite avec de l'éther, celui-ci dissoudra l'alcaloïde. J'ai déjà appelé l'attention sur cette méthode de séparation à propos de l'essai préliminaire, et je la recommande dans ce but. Mais si l'on a des raisons pour croire à la présence d'un alcaloïde volatil, il vaut mieux employer les procédés mentionnés plus haut.

La *nicotine* et la *conicine* se déposent par l'évaporation de leurs solutions dans l'éther, l'éther de pétrole, le chloroforme ou la benzine, sous forme de *gouttelettes huileuses* qui, chauffées à la main, répandent l'odeur caractéristique de l'alcaloïde.

Nous allons maintenant indiquer les caractères à l'aide desquels on peut distinguer les alcaloïdes volatils.

§ 254. **Nicotine.** — La *nicotine* se présente sous la forme d'un liquide huileux, incolore, de 1,048 de densité, répandant des fumées blanches quand on la chauffe à près de 100° et se volatilisant à 240°, en éprouvant une décomposition partielle; elle laisse un résidu brun composé de matières résinoïdes. Elle se volatilise facilement en présence des va-

peurs d'eau et d'alcool amylique; elle se solidifie à -10° , se comporte comme une base puissante, est fortement sinistroyre, a une odeur désagréable de tabac, surtout à chaud, et possède une saveur très âcre. Elle attire l'humidité atmosphérique et paraît se dissoudre dans l'eau en toutes proportions; la potasse concentrée la sépare en partie de ces solutions. La solution aqueuse se comporte dans un grand nombre de réactions comme l'ammoniaque. L'alcool et l'éther la dissolvent également en toutes proportions; les premières portions de la solution alcoolique (ou éthérée) distillée ne renferment pas (à ce qu'on dit) de nicotine. Les acides étendus la dissolvent facilement. Les solutions de ses sels peuvent être réduites par évaporation à un petit volume sans perdre beaucoup de nicotine, si l'opération est faite à une basse température et avec précaution; mais s'il y a un grand excès d'acide, le sel de nicotine peut se décomposer. Les bases alcalines et alcalino-terreuses déplacent la nicotine de ses solutions salines, mais elle-même précipite les solutions métalliques (plomb, cuivre, cobalt, etc.). Le chlorhydrate de nicotine se volatilise plus facilement que l'alcaloïde lui-même; il est soluble dans l'alcool (caractère distinctif et séparatif du chlorure d'ammonium) et insoluble dans l'éther. L'oxalate de nicotine est également soluble dans l'alcool (celui d'ammonium ne l'est pas). La nicotine exposée à la lumière se colore bientôt en jaune, puis en brun; elle s'épaissit en même temps et abandonne par la distillation des masses résineuses brunes que l'éther de pétrole ne dissout qu'en partie.

Les réactifs généraux des alcaloïdes se comportent de la manière suivante avec les solutions de nicotine.

Solutions acides :

Iodure de bismuth et de potassium : Trouble manifeste dans les solutions au 1/40000.

Acide phosphomolybdique : Trouble peu sensible dans les liquides de même concentration.

Solutions neutres :

Iodure de mercure et de potassium : Trouble dans les solutions au 1/15000.

Chlorure d'or : Trouble dans les solutions au 1/10000 après quelque temps de repos.

Chlorure platinique : Trouble dans les solutions au 1/5000.

Tannin : Trouble dans celles au 2/1000.

Chlorure mercurique : Trouble dans celles au 1/1000.

Le chlorure de platine produit un précipité blanc jaunâtre, amorphe, qui se redissout à chaud et se reprécipite par le refroidissement sous forme de cristaux jaunes. Une solution de chlorhydrate de nicotine très acide ne se trouble pas de suite par le refroidissement, mais elle abandonne après quelque temps un précipité bien cristallisé.

La nicotine en solution aqueuse donne avec l'iodure de potassium et de platine un précipité brun, qui se redissout peu à peu (*Selmi*); la conicine fournit un précipité jaunâtre, qui ne se redissout pas. En solution acétique, la nicotine donnerait un précipité noir, la conicine un précipité jaune. Si l'on dessèche les mélanges sur une plaque de verre, la nicotine donne des cristallisations brunes et rouge grenat, la conicine ne laisse qu'un résidu jaune avec quelques cristaux d'iodure de potassium.

Autres réactions :

1. Le chlore colore la nicotine en rouge de sang ou en brun; ce produit de décomposition est soluble dans l'alcool et s'en sépare à l'état cristallisé par le refroidissement.

2. Le cyanogène produit la même coloration brune; mais le produit ne cristallise pas dans l'alcool; je n'accorde pas une grande valeur à ces deux réactions.

3. Le chlorure platineux donne un précipité rougeâtre cristallisé, qui se dissout à chaud et se reprécipite par le refroidissement.

4. L'acide gallique donne un précipité floconneux.

5. Une goutte de nicotine projetée sur de l'acide chromique sec s'enflamme, d'après *Kletzinsky*, avec production d'une odeur camphrée de tabac.

Les réactions des chlorures de platine et d'or peuvent servir à différencier la conicine de la nicotine; celles du chlore, du cyanogène et de l'acide chromique exigent trop de matière; l'acide gallique et le chlorure platineux donnent déjà de mauvais résultats dans les solutions au 1/100. J'ai observé avec l'acide chlorhydrique une réaction un peu différente de celle qui est décrite par beaucoup d'auteurs. La nicotine chauffée avec précaution avec de l'acide chlorhy-

drique à 1,12 de densité devient brune ou rouge brunâtre; en ajoutant de l'acide azotique à 1,3 de densité à la solution chlorhydrique évaporée à consistance sirupeuse et refroidie, on obtient une coloration violette plus ou moins nette qui passe peu à peu au brun orangé. Toutefois cette réaction ne réussit bien qu'avec une certaine quantité de matière. La réaction due à *Roussin* est plus nette. On ajoute à une solution éthérée de nicotine au 1/100 son volume d'une solution éthérée d'iode; il se dépose après quelques minutes déjà des cristaux ayant quelquefois la longueur de 1 centimètre. Une solution au 1/150 se troubla au premier moment, puis abandonna un dépôt brun amorphe, qui après une heure présenta des traces manifestes de cristallisation; après 4 heures, tout le précipité était transformé en longues aiguilles cristallines. L'éther iodé au premier moment ne produisit aucun trouble dans une solution au 1/500 (0,08 gr. dans 40 d'éther); mais après 4 heures le liquide renfermait un dépôt cristallin surmonté de quelques cristaux très longs et très bien formés.

§ 255. **Conicine.** — La conicine est un liquide clair, facilement altérable à la lumière et par la chaleur et analogue à la nicotine. Sa densité est de 0,89¹. Elle se volatilise déjà sous le vide de la machine pneumatique, émet beaucoup de vapeurs à une température inférieure à 100° et se volatilise entre 187°,5 et 189° (212° d'après d'autres). La vapeur d'eau l'entraîne, mais la décompose partiellement. Son odeur rappelle, quand elle est délayée, celle de l'urine de souris; elle a une saveur âcre, analogue à celle de la nicotine. Chauffée au contact de l'air, elle se laisse enflammer. Sa solution aqueuse est alcaline; elle est moins soluble que la nicotine (1/100 environ). Sa solution se trouble quand on la chauffe (distinction d'avec la nicotine). Elle se dissout facilement dans l'alcool; la solution concentrée est troublée par l'eau; l'éther, la benzine, l'alcool amylique, le chloroforme et l'éther de pétrole la dissolvent avec facilité; elle n'est pas aussi soluble

¹ La densité de la *paraconicine* préparée artificiellement est égale, d'après Schiff, à 0,893-0,895. Elle paraît un peu plus soluble dans l'eau chaude, et elle est sans action sur la lumière polarisée, tandis que celle préparée avec la conicine est dextrogyre.

dans le sulfure de carbone. La conicine coagule l'albumine (ni la nicotine, ni les alcaloïdes solides ne possèdent ce caractère). Les acides étendus la dissolvent avec facilité, mais les sels se décomposent facilement pendant l'évaporation, et une partie de l'alcaloïde se volatilise. Les cristaux de chlorhydrate de conicine, examinés à la lumière polarisée, présentent les teintes les plus vives, ce qui les distingue facilement du chlorure d'ammonium. Le chlorhydrate et l'oxalate de conicine sont solubles dans l'alcool.

Le chlorhydrate de conicine doit être examiné aussitôt après la dessiccation de la solution aqueuse, qui se forme immédiatement après l'évaporation de l'éther de pétrole avec de l'acide chlorhydrique très étendu. Le résidu observé à un grossissement de 180 à 250 se compose de groupes étoilés de cristaux aiguillés ou prismatiques; quelquefois les cristaux sont enchevêtrés, dendritiques ou ont l'apparence de la mousse. *Helwig* a donné de ces cristaux un dessin très fidèle ¹, mais *Erhard* n'a figuré que des produits de décomposition. Les cristaux peuvent être examinés avec avantage au microscope polarisant; ils sont presque toujours incolores, quelquefois un peu jaunâtres. Exposés pendant quelque temps à l'air, ces cristaux se modifient; les prismes disparaissent, et, si la cristallisation avait l'apparence de la mousse, on voit se produire en certains points des formes qui rappellent celles des sporanges; peu à peu on voit se former des cristaux jaunes, présentant des formes cubiques, octaédriques, tétraédriques; ces cristaux sont quelquefois groupés et simulent des croix, des poignards; ils sont sans action sur la lumière polarisée. Ce sont ces derniers cristaux qu'*Erhard* a figurés ². Ces formes rappellent celles que l'on obtient en évaporant à 20 ou 30° une solution de chlorure d'ammonium; je ne serais pas étonné que le produit de la décomposition du chlorhydrate de conicine fût en effet ou du chlorure d'ammonium ou le chlorure d'une base organique d'une constitution moins compliquée que celle de la nicotine.

Zalewsky s'est demandé si la présence de l'ammoniaque ne

¹ *Mikroskop in der Toxicologie*, pl. XVI, fig. 1.

² *Neues Jahrb. f. Pharm.*, t. I, fig. 2.

pouvait pas faire naître des confusions; il a épuisé des solutions ammoniacales par l'éther de pétrole, et évaporé ce dernier, après lavage à l'eau distillée, avec de l'acide chlorhydrique; l'éther de pétrole n'abandonna pas de cristaux, mais il s'en produisait lorsque l'air ambiant était ammoniacal. Les cristaux de chlorure d'ammonium ne peuvent être confondus avec ceux de chlorhydrate de conicine, car leur forme est différente, et ils n'ont pas d'action sur la lumière polarisée. Du reste, il vaut mieux, comme je l'ai indiqué autrefois, ajouter aux solutions provenant de l'agitation avec l'éther de pétrole, au lieu d'acide chlorhydrique étendu d'eau, une solution de cet acide dans l'éther, et ensuite soumettre le mélange à l'évaporation. Il n'y a aucun avantage à transformer la conicine en sulfate; l'excès d'acide, au contraire, que l'on ne peut éliminer aussi facilement que l'acide chlorhydrique, peut donner lieu à des décompositions secondaires. En évaporant à 20-30° avec de l'acide sulfurique une solution aqueuse de conicine, on obtient aussitôt, d'abord des cristaux aiguillés, et ensuite ces grandes lamelles cristallines qui ont été figurées par *Erhard* (*loc. cit.*, pl. I, fig. 4) et qui peuvent aussi se produire avec une solution très étendue de sulfate d'ammonium et lorsque la conicine s'est décomposée. La même remarque s'applique aux solutions de conicine dans l'acide phosphorique étendu; le phosphate de conicine figuré par *Erhard* (pl. II, fig. 1) ressemble à s'y méprendre au phosphate d'ammonium.

La conicine ne possède pas de réactifs bien caractéristiques; les uns sont peu sensibles et exigent trop de matière, les autres se comportent de la même manière avec d'autres alcaloïdes. On a même signalé des réactions qui n'appartiennent pas à l'alcaloïde pur et qui doivent être évidemment attribuées à ses produits de décomposition ou à ses impuretés. La réaction de l'acide chlorhydrique à 1,2 de densité appartient à cette dernière catégorie, car la coloration bleu verdâtre se produit d'autant moins nettement que le produit est plus pur; c'est ainsi qu'on ne l'observe pas avec le résidu abandonné par le pétrole. L'acide chlorhydrique gazeux, le chlore, l'acide iodique et l'azotate d'argent ne donnent pas de réaction assez sensible, car ils exigent l'emploi d'une quantité de matière que le toxicologiste

n'a jamais à sa disposition. Nous ne pouvons également pas songer à mettre à profit la coagulation de l'albumine par la conicine.

Nous allons passer en revue la manière dont se comporte cet alcaloïde avec les réactifs généraux; les essais ont été faits toujours avec 1/10 de cent. cube d'une solution de sulfate de dilution variable.

Iodure de bismuth et de potassium : Précipité rouge orangé dans les solutions au 1/2000; celles au 1/4000 se troublent; la goutte de réactif versée dans le liquide s'entoure d'une auréole opaque. Un liquide dilué au 1/6000 ne se trouble plus; la goutte de réactif elle-même ne produit qu'une auréole peu visible.

Acide phosphomolybdique : Solutions au 1/1000, précipité jaunâtre abondant.

Iodure de mercure et de potassium : Solutions aqueuses au 1/800, trouble visible; — au 1/1000, limite extrême de la réaction; cette limite est déjà atteinte pour une solution sulfurique quand elle est diluée au 1/800.

Iodure de cadmium et de potassium : Trouble faible dans les solutions au 1/200.

Tannin : Précipité faible dans les solutions au 1/100.

Chlorure de platine : Se comporte de la même manière dans les liquides qui ne sont pas acides.

Chlorure d'or et chlorure de mercure : Les solutions au 1/100 précipitent difficilement.

Iodure de potassium ioduré : Ce réactif est des plus sensibles; la précipitation est distincte dans un liquide dilué au 1/8000; elle est encore visible dans une solution au 1/10000 (limite de la sensibilité).

La présence de la conicine n'est démontrée que lorsqu'on peut constater avec le produit que l'on a isolé l'ensemble des réactions suivantes :

1. Le résidu, abandonné par l'évaporation de l'éther de pétrole dans un verre de montre humecté d'acide chlorhydrique, doit être cristallisé soit à simple vue, soit au microscope; les cristaux doivent être aiguillés, prismatiques ou dendritiques.

2. Ces cristaux doivent avoir une action sur la lumière polarisée.

3. Ils répandent l'odeur de la conicine, surtout quand on projette sur eux l'haleine humide.

4. On les dissout dans 1/10 de cent. cube d'une eau acidulée par de l'acide sulfurique (4 : 30); cette solution doit se troubler par l'iodure double de bismuth et de potassium et par l'acide phosphomolybdique.

Le sublimé corrosif ne doit être employé que lorsqu'on a à sa disposition une quantité un peu forte de conicine.

Le résidu de l'évaporation de la solution de la *nicotine* dans l'éther de pétrole acidifié est tout à fait différent de celui de la conicine. J'ai obtenu, avec 0,004, 0,0005 et 0,0002 gr. de nicotine dissous dans l'éther de pétrole et ensuite évaporés avec de l'acide chlorhydrique, un résidu jaune *amorphe*, qui ne devint cristallin qu'après quelque temps en présentant les formes de croix, poignards, etc., du chlorhydrate de conicine décomposé. Ces cristaux proviennent aussi certainement d'une décomposition du chlorhydrate de nicotine, qui reste *amorphe* tant qu'il n'a pas subi d'altération. *Erhard* (pl. II, fig. 3) considère les cristallisations qui viennent d'être décrites comme du chlorhydrate de nicotine, ce que l'on ne peut admettre qu'avec la même réserve que pour celles du chlorhydrate de conicine.

La nicotine présente de même quelques légères différences avec les réactifs généraux; elle est en général précipitée de solutions beaucoup plus étendues que la conicine (voy. plus haut § 254¹).

§ 256. **Conhydrine, méthyl-éthylconicine, etc.** — Lorsque la conicine du commerce renferme de la *conhydrine*, cela ne présente aucun inconvénient, mais cette dernière est séparée en même temps que la première. S'il y en avait beaucoup, on pourrait, en évaporant la solution dans l'éther de pétrole, obtenir quelquefois (mais pas toujours) des cristaux qui ne manqueraient pas d'attirer l'attention. Si la solution a été évaporée avec de l'acide chlorhydrique, il reste d'abondantes cristallisations incolores analogues à celles que fournit la

¹ L'*alcaloïde du piment* resta sur le verre de montre humecté d'acide chlorhydrique. Il était précipité par presque tous les réactifs généraux; seuls l'acide tannique et le chlorure de platine ne donnèrent pas de précipité dans les solutions étendues. Le réactif de Fröhde ne le colora pas.

conicine, mais qui ont plus l'apparence de feuilles de roseau ou de mousse, du moins lorsque la solution est très étendue; une solution dans l'éther de pétrole un peu plus concentrée, préparée par dissolution directe, abandonne aussi, par évaporation à la température de l'appartement, d'abondantes cristallisations. *Wertheim* n'a pas obtenu de chlorhydrate de conhydrine cristallisé. Ceux que j'ai obtenus n'étaient pas encore décomposés complètement au bout de 24 et même 72 heures. Les solutions de ce sel se comportent comme celles de conicine avec le phosphomolybdate de sodium, l'iodure ioduré et les iodures doubles de bismuth et de mercure.

La *méthylconicine* est isolée par les mêmes procédés que la conicine; ces deux corps sont très difficiles à différencier, car ils possèdent la même odeur, précipitent tous deux par l'iode, l'acide picrique, le tannin, le phosphomolybdate, l'iodure double de bismuth et ne précipitent pas le chlorure de platine. La même remarque s'applique à l'*éthyl-* et à la *méthyléthylconicine*; leurs chlorhydrates cristallisent. L'*éthylconicine* a une odeur un peu différente, qui tient le milieu entre celle de la conicine et celle de la nicotine.

§ 257. **Empoisonnements par la ciguë.** — On a prétendu dans ces derniers temps que certains animaux, comme les alouettes et les cailles, étaient réfractaires aux propriétés toxiques de la ciguë, au point que l'on pouvait les nourrir sans inconvénient avec cette plante. Leur chair se sature dans ce cas d'une telle quantité de toxique, que son ingestion peut suffire pour empoisonner des carnivores.

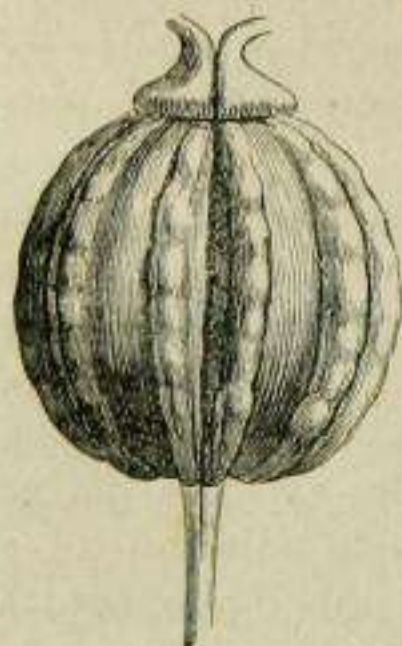


Fig. 7. — Fruit de la ciguë.

Pour constater un empoisonnement par la ciguë, il faut chercher par les moyens mécaniques à isoler les débris végétaux, que l'on reconnaît alors souvent à leur aspect, quand ils ne sont pas trop altérés; la forme des feuilles et des fruits (fig. 7) est en effet assez caractéristique.

§ 258. **Séparation de la nicotine et de la conicine des**

alcaloïdes fixes. — La volatilité de ces deux corps peut être mise à profit pour les séparer des alcaloïdes que le pétrole enlève aux solutions aqueuses alcalinisées, c'est-à-dire de la *strychnine*, de la *brucine*, de la *quinine*, de l'*émétine*, de la *vératrine* et de la *sabadilline*. La solubilité dans l'eau de la nicotine et de la conicine (cette dernière est moins soluble que la nicotine) permet encore de les isoler d'une manière satisfaisante des alcaloïdes précédents. La *conicine* pourrait du reste être séparée de la *strychnine* et de la *brucine* par l'éther absolu, de la *quinine*, de la *vératrine* et de la *sabadilline* par l'éther de pétrole froid.

§ 259. **Lobéline.** — *Zalewsky* a soumis à un examen comparatif la conicine et la *lobéline*; nos connaissances chimiques sur cette substance sont très bornées, mais nous savons d'une manière certaine qu'elle existe, qu'elle est toxique et que c'est à elle qu'il faut attribuer les propriétés vénéneuses des feuilles et des semences des lobéliacées et de leurs préparations ¹.

On traita 30 grammes de feuilles de lobélie d'après la méthode qui nous avait réussi pour la recherche de la conicine et de la nicotine. La benzine n'enleva pas d'alcaloïde aux solutions acides, tandis que les solutions ammoniacales en cédèrent à l'éther de pétrole. La lobéline se comporte donc comme la conicine. Le résidu laissé par l'évaporation à 20° de la solution dans l'éther de pétrole ternit légèrement le verre de montre, répandit l'odeur des feuilles de lobélie quand on l'humecta avec de l'eau, et bleuit le papier de tournesol. L'évaporation en présence de l'acide chlorhydrique ne fournit pas, comme on le dit parfois, des prismes à 4 pans, mais une masse amorphe jaune qui ressemblait beaucoup au résidu chlorhydrique de la nicotine; c'est là un bon caractère distinctif de la conicine. Le chlorhydrate

¹ Voy. Taylor, *On Poisons*, et Ott, *Philadelphia med. Times*, 1875-76. — D'un échantillon de *Lobelia nicotianæfolia*, provenant des Indes orientales, Rosen a isolé, dans mon laboratoire, un alcaloïde présentant la même action et les mêmes réactions chimiques que la lobéline, puis un autre principe alcaloïde solide à action énergique, qui peut être enlevé par agitation avec du chloroforme. Nous avons également trouvé ce dernier corps dans la *Lobelia inflata* du commerce. Les détails de ces recherches seront ultérieurement publiés.

de lobéline dissous dans de l'eau acidulée précipita distinctement par les iodures doubles de mercure et de bismuth et par l'acide phosphomolybdique.

La solution dans l'eau pure se comporta de la manière suivante :

Iodure de cadmium et de potassium : Précipité abondant laiteux et floconneux.

Tannin : Trouble faible d'une couleur jaune sale.

Chlorure de platine : Trouble jaune blanchâtre.

Chlorure d'or : Précipité jaunâtre très faible.

Chlorure mercurique : Précipité jaunâtre soluble dans un excès de réactif.

Iodure de potassium ioduré : Précipité abondant rouge brunâtre.

Bichromate de potassium : Précipité jaune très abondant.

Acide picrique : Précipité jaune intense.

Le résidu, examiné immédiatement après sa dessiccation, se colore en violet foncé par le *réactif de Fröhde* après deux minutes; l'intensité de cette coloration augmente pendant deux heures, reste inaltérée pendant douze heures, puis passe au brun, et enfin au jaune. Le chlorhydrate abandonné pendant quelque temps dans le laboratoire ne se colore plus. La sixième partie du produit que j'avais retiré de 30 grammes suffit à donner cette réaction d'une manière bien distincte. La réaction de la lobéline ne saurait être confondue avec celle de la morphine, de la salicine, de la populine et des autres glucosides. On ne peut pas non plus confondre la lobéline avec la conicine, à cause des réactions qu'elle présente avec l'acide picrique et le bichromate. Je recommanderai donc de suivre le procédé qui vient d'être indiqué, dans les cas où il y aurait lieu de rechercher un empoisonnement par les feuilles de lobélie.

§ 260. **Spartéine.** — *Mitchels*¹ a publié les résultats de quelques expériences toxicologiques faites avec cette substance, et nous devons à *Fick*² une étude exacte de ses effets

¹ *Philosoph. Transact.*, t. II, p. 422 (1861).

² *Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmakol.*, t. I, p. 397 (1874), et *Ueber die phys. Wirkungen des Sparteins.*, Diss. Dorpat, 1873.

physiologiques. Ses caractères chimiques ont été surtout étudiés par *Stenhouse*¹ et *Mills*². J'ai aussi trouvé que la spartéine peut être isolée comme la conicine. Elle est précipitée par les chlorures mercurique et platinique, et sa combinaison chlorhydrique ne cristallise pas; ces caractères la distinguent de la conicine. Elle se distingue de la nicotine en ce que son chlorhydrate est inodore et que l'alcaloïde libre ne dégage qu'une légère odeur d'aniline. La *Ruta graveolens* renferme aussi un autre alcaloïde volatil.

§ 261. **Triméthylamine.** — L'éther de pétrole ne dissout que des quantités très faibles de triméthylamine; le résidu de l'évaporation a l'odeur si caractéristique de cette base; son chlorhydrate ne cristallise pas. La solution acide ne précipite pas l'iodure de bismuth et de potassium. Si dans des solutions de conicine, de nicotine, de lobéline, d'aniline, de triméthylamine, dans l'éther de pétrole, on verse une solution saturée d'acide picrique dans l'éther de pétrole, la solution de la lobéline se trouble immédiatement par suite de la formation d'un précipité floconneux. Les solutions de conicine, de nicotine et d'aniline ne se troublent que peu à peu, celle de triméthylamine reste d'abord claire, mais abandonne un dépôt par l'évaporation lente. L'évaporation complète fournit des gouttes jaunâtres avec la conicine, la nicotine et la lobéline; le résidu d'aniline est en partie cristallisé (au microscope, on voit des formes dendritiques); le picrate de triméthylamine cristallise en lamelles triangulaires très nettes (voy. § 29).

§ 262. **Principe volatil du seigle ergoté.** — J'ai traité le *seigle ergoté* comme s'il s'agissait de rechercher la conicine; le résidu chlorhydrique de l'évaporation de l'éther de pétrole était cristallisé, mais peu abondant. La solution précipita faiblement par l'iodure de bismuth et de potassium, par l'acide phosphomolybdique, par l'iode; l'acide picrique ne modifia pas la solution aqueuse; je ne sais si le principe isolé était de l'*ergotinine* (voy. § 333).

§ 263. **Principe volatil de la jusquiame.** — Je n'ai pas réussi à démontrer d'une manière bien certaine l'existence

¹ *Annal. d. Ch. u. Ph.*, t. LXXVIII, p. 45 (1851).

² *Ibid.*, t. CXXV (1863).

de l'alcaloïde volatil que quelques auteurs prétendent avoir retiré de la jusquiame.

§ 264. **Principe volatil du *Sarracenia purpurea*.** — *Björklund* et moi¹ avons signalé, il y a quelque temps, la présence d'une amide volatile dans cette plante. On obtient en effet, en la traitant comme la ciguë, un chlorhydrate cristallisé qui précipite par l'iode, l'iodure de bismuth et l'acide phosphomolybdique.

§ 265. **Principe volatil du *Capsicum annum*.** — *Felletar* a retiré un alcaloïde volatil de cette plante². J'ai traité, d'après le procédé employé pour la recherche de la conicine, 30 grammes de capsicum finement pulvérisé; l'éther de pétrole n'enleva presque rien aux solutions acides; la benzine et le chloroforme, au contraire, dissolvèrent une notable quantité d'une résine molle, rougissant la peau, que l'on nommait autrefois *capsicine*. L'alcool amylique enleva cette substance, ainsi qu'une autre, qui au bout de quatre à cinq heures se colorait en rougeâtre par l'acide sulfurique et le réactif de *Fröhde*. Mais de la solution acide on ne peut isoler aucune substance alcaloïdique. Il en fut tout autrement lorsque la solution aqueuse, après avoir été traitée par les quatre dissolvants et finalement de nouveau par l'éther de pétrole, fut rendue alcaline et agitée encore avec ce dernier. Dans ces conditions, l'éther de pétrole entraîna une petite quantité d'une substance alcaloïdique qui présentait l'odeur de la conicine; le résidu chlorhydrique cristallisa en donnant naissance aux formes que nous avons regardées comme appartenant aux produits de décomposition des chlorhydrates de nicotine et de conicine (croix, poignards, tétraèdres et octaèdres). La solution chlorhydrique de l'alcaloïde du capsicum fut précipitée abondamment par l'acide phosphomolybdique, par l'iodure ioduré, par les iodures doubles de bismuth et de mercure et par le chlorure d'or; les solutions étendues furent précipitées par le chlorure de platine et le tannin. Le réactif de *Fröhde* ne se colore pas. On pourra différencier cet alcaloïde, de la conicine et de la nicotine par les formes cristallines de son

¹ *Pharm. Zeitsch. f. Russland.*, t. II, p. 317.

² *Vjschr. f. pr. Pharm.*, t. XVII, p. 360.

chlorhydrate, de la lobéline par le réactif de *Fröhde*, de l'aniline par les hypochlorites ou par le bichromate. L'extrait acidifié par l'acide sulfurique des fruits du capsicum, agité avec l'éther de pétrole, la benzine, etc., cède à ces dissolvants le principe âcre, tandis que l'éther de pétrole enlève à la solution alcaline le principe alcaloïdique; ces réactions pourraient peut-être être utilisées, par exemple, pour l'essai de certaines eaux-de-vie, etc. (§ 326), bien que l'alcaloïde volatil n'ait qu'une faible part dans les effets produits par les fruits du capsicum.

ANILINE

§ 266. **Généralités.** — Comme on l'a déjà dit, l'aniline pourrait aussi être isolée à l'aide des méthodes précédentes, et, comme elle est absolument liquide, elle pourrait donner lieu à des confusions avec la nicotine et la conicine. Comme cette dernière, elle n'agit pas sur l'albumine. L'odeur de ces trois substances amidiques est cependant très différente. En outre, on pourra reconnaître facilement l'aniline à ses réactions avec le chlorure de chaux et avec l'acide sulfurique et le bichromate de potassium. Enfin, on pourra aussi la différencier d'avec la conicine par le résidu chlorhydrique amorphe que donne sa solution dans le pétrole, et par le précipité qu'elle fournit avec le chlorure de platine.

L'aniline se trouve souvent en quantité très considérable dans les fabriques ¹; en médecine, on s'en est servi quelquefois, mais plus fréquemment de ses sels.

§ 267. **Action physiologique.** — *Bergmann, Sonnenkalb* ²,

¹ Nous avons dit précédemment que la nitrobenzine du commerce est généralement mélangée de substances étrangères; il en est aussi de même pour l'aniline qui est préparée avec ce produit, mais on ne sait pas si les différences que l'on a observées dans l'action de ces deux liquides en expérimentant avec des sortes commerciales différentes dépendent de la pureté plus ou moins grande de la matière et surtout si certaines de ces substances étrangères n'agissent pas plus énergiquement que la nitrobenzine ou l'aniline pure.

² *Das Anilin und die Anilinfarben in toxicol. und medico-polizeil. Beziehung*, Leipzig, 1864.

*Schuchardt*¹ et *Leloir*² ont étudié l'action toxique de ce corps, qu'ils ont fait inhaler en vapeurs ou ingérer en solutions.

L'empoisonnement n'a jamais eu jusqu'à présent, du moins à ma connaissance, d'issue fâcheuse chez l'homme; chez les animaux empoisonnés par l'aniline, on a rencontré à l'autopsie une altération du poumon (infiltration des lobes) et un engorgement sanguin de la dure-mère; l'estomac ne présentait qu'un état catarrhal; les intestins ne paraissaient pas avoir été modifiés³.

L'aniline entre plus facilement dans le torrent circulatoire que la nitrobenzine, parce qu'elle forme des sels solubles; l'urine, d'après quelques expérimentateurs, acquiert une forte odeur d'aniline⁴.

D'après quelques auteurs, cette base coagulerait l'albumine; suivant d'autres, elle s'opposerait à toute coagulation (*Sonnenkalb, Olivier et Bergeron*); je ne puis me prononcer entre ces deux opinions contradictoires. *Letheby, Turnbull et Leloir* admettent que ce corps s'oxyde partiellement lorsqu'il se trouve à la surface du corps humain. Le premier explique ainsi la coloration pourpre que l'on observe aux lèvres et aux ongles des personnes empoisonnées par l'aniline. *Bergmann* n'est pas de cet avis; la coloration violette des ongles et des cheveux et la couleur rouge violette de la sueur, que j'ai vue manifestement chez un certain nombre de personnes maniant de l'aniline, ne peut guère s'expliquer cependant qu'en admettant une semblable oxydation. On ne doit cependant pas confondre cette coloration, due à l'aniline modifiée, avec celle que l'on peut attribuer à l'arrêt de la circulation veineuse de la peau.

¹ *Virchow's Arch. f. path. Anat.*, t. XX, p. 446. *Journ. de Pharm. et de Chimie*, t. XIX, p. 341 et 417, et *Rep. f. Ph.*, t. XXIII, p. 628.

² Empoisonnement très grave par l'aniline chez un homme. *Voy. Jahresb. f. Pharm. und Toxicol.*, 1875, p. 550.

³ Action de la méthyl- de l'éthyl- et de l'amylaniline. *Voy. Compt. rend.*, t. LXVI, p. 131.

⁴ Ce cas ne peut se présenter que si l'urine est alcaline au moment de son émission, ou si elle a subi la fermentation ammoniacale. *Wöhler et Frerichs, Friedland* n'ont jamais perçu cette odeur (*Nonnulla de experimento pharmacologico*, Dorpat, 1852, p. 38).

§ 268. **Séparation de l'aniline.** — Le produit commercial renferme souvent de la pseudotoluidine et de la toluidine. Ces corps peuvent être isolés en ajoutant aux matières soumises à l'analyse de la potasse, jusqu'à ce qu'il se produise une réaction alcaline très prononcée, et en distillant au bain de chlorure de calcium. On peut encore, puisque les sulfates de ces bases ne sont pas volatils, les rechercher dans le résidu acide de la distillation qu'on a entreprise pour séparer la nitrobenzine; on ajoute à ce résidu de l'eau et de la potasse. *Letheby* le reprend ensuite par de l'alcool marquant 90°, précipite la teinture alcoolique par de l'acétate de plomb (qui élimine des corps étrangers), éloigne l'excès de ce dernier par une solution de sulfate de sodium, concentre fortement le liquide filtré et distille le résidu avec de la potasse. On voit que ces procédés présentent beaucoup d'analogie avec ceux que nous avons employés pour la recherche de l'ammoniaque et de ses dérivés (§ 24 et 29).

L'aniline, la toluidine, etc., surnagent le nouveau liquide distillé sous forme de gouttelettes huileuses, lorsqu'il y en a des quantités un peu fortes; elles ne se séparent pas lorsque le liquide n'en renferme que des traces; le traitement par l'éther, ou mieux par l'éther de pétrole, suffira toujours pour isoler du distillatum aussi bien l'aniline dissoute que celle qui s'est séparée.

Je préfère du reste la méthode que j'ai indiquée pour la séparation de tous les alcaloïdes végétaux volatils connus (§ 253).

§ 269. **Caractères chimiques.** — La solution étherée abandonne l'aniline sous forme d'une huile rarement incolore, presque toujours colorée en jaune ou brun, ayant une odeur désagréable et un pouvoir réfringent considérable. Insoluble dans l'eau, l'aniline se dissout en toutes proportions dans l'alcool, l'éther et les huiles essentielles et grasses. Elle bout à 182°; lorsqu'elle est pure, elle ne modifie pas la couleur du papier de tournesol; les solutions aqueuses des acides organiques ou inorganiques la transforment en sels qui presque tous sont incolores. L'aniline précipite les oxydes hydratés des solutions des sels de zinc, d'alumine, de protoxyde et de peroxyde de fer; au contact de l'air, elle brunit au bout d'un certain temps et se résinifie. Un

copeau de sapin se colore en jaune quand on l'imbibe d'aniline en présence d'un acide libre.

La solution *aqueuse* ¹ de l'aniline pure et de ses sels est colorée en bleu ou en violet bleuâtre par une addition de quelques gouttes de solution de chlorure de chaux (ou d'un autre hypochlorite soluble — hypochlorite de soude, etc., ainsi que par un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse). Limite de la sensibilité : 1/26000. Il faut éviter un excès du réactif. La couleur passe peu à peu au rouge sale. Les acides la font virer au rouge rose. Sa réaction est encore plus sensible qu'avec l'érythrophénate de soude (§ 64). D'après *Landolt*, l'aniline est encore précipitée en rouge de chair de ses solutions au 1/69000 (la toluidine est précipitée en jaune, puis en rougeâtre de ses solutions concentrées).

La réaction suivante est très sensible : On dissout l'aniline dans quelques gouttes d'acide sulfurique et on la place sur une lame de platine qui communique avec le pôle positif d'une pile de *Grove*; on ferme le courant en plaçant un fil de platine dans le liquide; la lame de platine se recouvre d'un enduit bronzé, bleu ou rose, selon la quantité de toxique. La réaction de l'hypochlorite de chaux n'est sensible qu'au 1/6000; celle-ci l'est encore, d'après *Letheby*, au 0,00003 (voy. § 270).

Le chlorure mercurique versé dans les solutions alcooliques d'aniline y produit un précipité blanc, cristallin au moment de sa formation ou peu de temps après.

Le chlorure d'or et celui de platine donnent des précipités cristallins colorés en rouge brun ou jaune orangé; le précipité platinique est difficilement soluble dans l'alcool étheré; le chlorure de palladium donne également un précipité jaune orangé. Celui dû à l'acide picrique est d'un jaune citrin; soluble dans l'alcool bouillant, il se dépose à l'état cristallisé par le refroidissement (voy. § 261).

§ 270. **Quelle est l'origine de l'aniline retrouvée?** — On devra dans un cas d'empoisonnement s'efforcer de déterminer l'état sous lequel l'aniline a été introduite dans l'éco-

¹ Mais non la solution étherée. La solution alcoolique n'est colorée qu'en rouge pâle.

nomie, car les sels d'aniline sont bien moins toxiques que l'aniline elle-même. On ne doit pas oublier de plus que de petites quantités d'aniline pourraient provenir de la réduction de la nitrobenzine (§ 57).

Il sera important, dans un empoisonnement par l'aniline, de déterminer si celle-ci a été administrée à l'état pur ou mélangée avec de la toluidine, de la méta et de la pseudotoluidine. Comme on l'a dit précédemment, toutes ces bases sont séparées en même temps. Il s'agit donc maintenant d'indiquer les réactions à l'aide desquelles on peut distinguer l'aniline pure de l'aniline mélangée avec ses homologues. *Rosenstiehl* a fourni sur cet objet de précieux renseignements. On commence par l'essai à l'aide du chlorure de chaux. (On prend pour 1 gr. d'aniline environ 5 c.c. d'une solution à 1,055 de densité.) Si l'on agite le liquide avec de l'éther, celui-ci n'enlève pas la couleur bleue, mais des produits résineux de décomposition colorés en brun, qui peuvent masquer la coloration bleue de la solution ou l'empêcher de se produire. La pseudotoluidine, traitée de la même manière par le chlorure de chaux, se colore en jaune; la matière est enlevée par agitation avec de l'éther, et si l'on décante l'éther coloré en jaune, puis si on l'agite avec de l'eau acidulée, celle-ci se colore en violet rouge magnifique. La toluidine, soumise aux mêmes expériences, donne des résultats négatifs. Si l'on a un mélange d'aniline et de pseudotoluidine, on procède comme pour l'essai de l'aniline pur. La solution aqueuse colorée en bleue est agitée avec de l'éther, et celui-ci est décanté au bout de quelque temps. Si le mélange contenait réellement de la pseudotoluidine, on doit obtenir en traitant l'éther par l'eau acidulée la coloration violet rougeâtre de son produit d'oxydation.

L'aniline et la pseudotoluidine dissoutes dans l'acide sulfurique sont colorées en bleu magnifique, lorsqu'on les met en contact avec du peroxyde de manganèse, du chromate de potasse, etc. La toluidine pure ne donne pas cette coloration. *Rosenstiehl* recommande, pour ces expériences, l'emploi de l'acide sulfurique bihydraté = $\text{SO}^4\text{H}^2 + \text{H}^2\text{O}$. Je me suis cependant assuré que des acides plus riches en eau sont encore convenables pour produire la réaction. Tandis que l'acide sulfurique monohydraté ordinaire ne donne pas avec l'aniline

les colorations d'une manière satisfaisante, on peut l'obtenir avec des mélanges de SO^4H^2 avec 1, 2, 3, 4 et 5 atomes H^2O .

On a souvent dit que la réaction de l'aniline avec l'acide sulfurique et le chromate de potasse pouvait donner lieu à des confusions avec la strychnine. Pour mon compte, je ne partage pas cette crainte. Abstraction faite des autres différences, je ferai remarquer que la dilution de l'acide sulfurique à laquelle se produit encore la réaction de la strychnine est celle de 1 équiv. SO^4H^2 pour 4 équiv. H^2O . Avec un mélange de $\text{SO}^4\text{H}^2 + 5 \text{H}^2\text{O}$, je ne l'ai plus vu se produire. En outre, dans la solution sulfurique de la strychnine pure, la moindre quantité de chromate de potassium donne *instantanément* la coloration caractéristique, tandis que dans la solution sulfurique d'aniline la coloration ne se développe que lentement (dans l'espace de une ou plusieurs minutes) et seulement par l'addition de quantités plus grandes du réactif. Mais tandis que la belle coloration *bleu de roi* pur de l'aniline demeure pendant longtemps, même pendant plusieurs heures, inaltérée, la couleur plus *bleu violet* de la strychnine est très rapidement remplacée par un rouge violet, qui vire plus tard au rouge pur. Lorsqu'on ajoute 2 à 3 volumes d'eau, la solution bleue de la matière colorante de l'aniline devient violette, puis rapidement rouge cerise, et cette coloration reste ainsi très longtemps inaltérée.

Une solution *froide* de toluidine pure dans l'acide sulfurique hydraté, additionnée d'une trace d'acide azotique *pur*, se colore, même si la base n'est qu'en faible quantité, en bleu foncé, en violet au bout d'une minute, puis en rouge. L'aniline *pure* et la pseudotoluidine ne se colorent pas dans ces circonstances. Dans le cas de la présence simultanée d'une trace seulement d'un chlorure ou d'un chlorate, la coloration se produit. D'après mes expériences, les trois bases se distinguent aussi par ces réactions d'avec la strychnine, qui, dans ces circonstances, n'est pas colorée. Les mélanges de toluidine avec une petite quantité d'aniline ou de pseudotoluidine sont colorés en rouge de sang ou en violet bleu par l'acide sulfurique et l'acide azotique pur. *Braun* a, comme on le sait, indiqué, il y a quelques années, une méthode pour la recherche de petites quantités d'acide azotique et d'azotates, basée sur cette réaction. Il mélange la solution aqueuse à

essayer avec un peu de solution sulfurique d'aniline, et il verse par-dessus de l'acide sulfurique concentré. Aux surfaces de contact on voit immédiatement apparaître une coloration violette ou rouge, qui vire bientôt à l'orangé. Il est indispensable d'employer dans ce cas de l'aniline commerciale impure. Du reste, l'acide azoteux et, comme l'a plus tard montré *Böttcher*¹, l'acide *chlorique* et le chlorate donnent dans ces circonstances la réaction de l'acide azotique. Enfin, je ferai remarquer qu'on n'obtient qu'une coloration jaune très faible à la surface de séparation de l'acide sulfurique lorsqu'on remplace l'aniline par de la strychnine; la brucine au contraire donne la coloration. L'aniline et la paratoluidine sont précipitées de la solution de leur chlorhydrate par le phosphate de sodium; l'orthotoluidine ne l'est pas.

La *métatoluidine* donne un azotate et un chlorhydrate difficilement solubles.

Quelques gouttes d'aniline obtenues par l'évaporation de la solution étherée peuvent servir comme *pièce de conviction*.

§ 271. **Quinoline.** — La *quinoline* (quinoléine) ayant acquis dans ces derniers temps, d'abord comme médicament, une certaine importance, nous devons aussi donner sur cette substance quelques indications.

La quinoline constitue un liquide huileux, incolore, réfractant la lumière, d'une odeur particulière et entrant en ébullition à 228°; exposée à l'action de la lumière, elle prend une couleur foncée. Elle est plus lourde que l'eau et s'y dissout difficilement; elle se mêle à l'éther, à l'alcool, à la benzine et au chloroforme. Avec les acides, elle forme des sels difficilement cristallisables, parmi lesquels le tartrate et le salicylate notamment sont employés dans la thérapeutique. Les carbonates alcalins et l'ammoniaque donnent dans les solutions de ses sels des précipités, qui se redissolvent dans un excès des réactifs.

Les expériences effectuées dans mon laboratoire ont montré que la quinoline, comme la nicotine et la conicine, peut être enlevée de sa solution ammoniacale par agitation avec l'éther de pétrole, la benzine et le chloroforme. Lorsqu'on l'évapore avec de l'acide chlorhydrique étheré, elle donne un

¹ *Neues Repert. f. Pharm.*, t. XVII, p. 570.

chlorhydrate généralement amorphe. Le sel double qu'elle forme avec le chlorure de platine est très caractéristique; ce sel se sépare des solutions diluées au 1/1000 sous forme d'aiguilles cristallines assez grandes, mais il se redissout dans l'eau bouillante. Les cristaux sont difficilement solubles dans l'alcool et le chloroforme.

Suivant *Donath*, la quinoline est précipitée de ses solutions au 1/25000 par l'iodure de potassium iodé, de celles au 1/17000 par l'acide picrique, de celles au 1/5000 par le bichlorure de mercure, de celles au 1/3500 (à l'état cristallin) par l'iodure de potassium et de mercure. Le ferrocyanure de potassium colore la solution (1/1000) en rougeâtre, et l'addition d'un acide minéral produit un précipité jaune rougeâtre, devenant cristallin par la suite. Le ferricyanure de potassium ne donne un précipité cristallin que dans les solutions concentrées. Le tannin et le perchlorure de fer ne produisent pas de précipités, et les acides sulfurique et azotique ne donnent pas de réactions colorées, tandis que les solutions chlorhydriques ou sulfuriques de la quinoline commerciale sont colorées en violet par l'eau de chlore ou un peu de chlorure de chaux.

§ 272. **Kairine, antipyrine et thalline.** — Quelques-uns des dérivés de la quinoline ont aussi été introduits récemment dans la thérapeutique comme antipyrétiques. Parmi ces corps, nous devons mentionner ici la *kairine* (hydrure de méthoxyquinoline), l'*antipyrine* (diméthoxyquinizine) et la *thalline* (tétrahydrure de paraméthoxyquinoline ou tétrahydrure de paraquinanisol). La première est surtout employée à l'état de chlorhydrate; ce sel se trouve dans le commerce sous forme d'une poudre incolore, soluble dans l'eau.

Lorsqu'on traite des mélanges renfermant de la kairine d'après ma méthode, ce corps paraît se décomposer assez facilement sous l'influence de l'ammoniaque; pour cette raison, et aussi parce que la kairine ne peut pas être isolée de sa solution acide par l'éther de pétrole, la benzine et le chloroforme, il faut produire l'alcalescence à l'aide du bicarbonate de sodium. Des solutions alcalines elle peut être enlevée par l'éther de pétrole (ainsi que par la benzine et le chloroforme).

Parmi les *réactions* de la kairine, nous indiquerons les suivantes: La kairine est colorée par la solution de perchlorure

de fer en brun foncé sale, et le mélange devient rouge pourpre si l'on y ajoute une goutte d'acide sulfurique concentré. Avec la solution de chlorure de chaux, elle se colore en rouge, puis en brun sale (l'antipyrine reste incolore); un peu d'acide chlorhydrique rend le mélange jaune clair (l'antipyrine donne un précipité jaune). L'azotate de bioxyde de mercure donne avec la kairine un mélange jaune orangé, puis un précipité brun sale (l'antipyrine donne un précipité blanc). Avec le réactif de *Fröhde*, la kairine se colore en violet pâle, puis en violet sale, en vert sur les bords, puis en bleu clair. Si l'on verse le réactif de *Fröhde* sur la kairine et si l'on ajoute de l'eau immédiatement, le mélange se colore en vert olive et prend peu à peu une belle couleur rose. Si l'on dissout dans l'eau et si ensuite on ajoute le réactif de *Fröhde*, on voit apparaître immédiatement la coloration rose, qui vire plus tard au rouge framboise. Si l'on dissout dans l'acide sulfovanadique et si l'on ajoute de l'eau immédiatement, il se produit une coloration rouge de sang et ensuite rouge cerise, que donne aussi le réactif dans la solution aqueuse.

A la suite de son administration, la kairine se retrouve en partie intacte dans l'urine, qui alors est généralement colorée en vert foncé.

L'*antipyrine* se rencontre dans le commerce sous forme d'une poudre cristalline presque incolore; elle a une saveur amère; elle se dissout, d'après *Schweissinger*, dans 50 parties d'éther, très facilement dans l'eau; elle fond à 110°, se colore en rouge, puis en brun à une plus haute température. Le résidu rouge qui reste après le chauffage est soluble dans l'alcool et le chloroforme.

L'antipyrine peut être enlevée à ses solutions acides et alcalines par la benzine et le chloroforme, mais non par l'éther de pétrole. Au contact d'une solution de perchlorure de fer, elle se colore en brun rougeâtre (très nettement à 1/1000); le mélange se décolore si l'on ajoute une goutte d'acide sulfurique (distinction d'avec la kairine). En solution aqueuse étendue (1/1000), l'antipyrine prend une belle coloration verte avec l'acide azoteux (2 à 3 gouttes d'acide azotique fumant avec un peu d'acide arsénieux). Si l'on chauffe le liquide vert et si ensuite on ajoute encore de l'acide azotique fumant, il se colore en rouge de sang et il

se sépare une huile de couleur pourpre, soluble dans le chloroforme (la kairine se colore en rouge orangé avec l'acide azoteux). Dans les solutions d'antipyrine, l'iodure de potassium iodé donne un précipité jaune rougeâtre, soluble à chaud, l'iodure de potassium et de mercure des cristaux jaunes, le tannin un précipité blanc, le protochlorure d'étain et le bichlorure de mercure un précipité blanc, l'acide picrique, mais surtout dans les solutions concentrées, un précipité jaune. L'antipyrine se dissout dans l'acide sulfovanadique avec une couleur verte magnifique.

Dans l'urine (quelquefois brun foncé) de malades qui avaient pris de l'antipyrine, *Schweissinger*¹ a pu découvrir cette substance directement ou après traitement par le charbon animal à l'aide de la réaction du perchlorure de fer.

La *thalline*² est surtout employée sous forme de sulfate ou de tartrate. Le premier est soluble dans environ 5 parties d'eau froide, dans 100 parties d'alcool, et à peine dans l'éther. Le second se dissout dans 10 parties d'eau environ, et il est aussi plus difficilement soluble dans l'eau que le sulfate. En agitant des solutions acides de sulfate de thalline, il n'a été enlevé que des traces de ce dernier par la benzine et le chloroforme (résidus roses). De la solution rendue ammoniacale (colorée en rose), la thalline est passée facilement dans l'éther de pétrole, dans la benzine, etc. Il est probable qu'il vaut mieux aussi, pour la thalline, produire l'alcalescence avec le bicarbonate de sodium.

Dans les solutions des sels de thalline, le perchlorure de fer produit (jusqu'à 1/100000) une coloration vert émeraude, qui persiste lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique, mais qui change au contact des corps réducteurs. L'hyposulfite de soude rend le mélange violet et rouge vineux, le protochlorure d'étain rouge rosé au bout de quelque temps, l'acide oxalique jaune et couleur safran à chaud. L'acide chromique et les bichromates, l'azotate de bioxyde de mercure, le chlore, le brome, l'iode, l'azotate d'argent colorent

¹ Schweissinger (*Arch. d. Pharm.*, 1884, p. 686) a décrit l'antipyrine et les réactions de la kairine indiquées plus haut.

² Oechsner de Conick et Pinet, *Bull. Soc. Chim. de Paris*, t. XXXIX, p. 113.

en vert les solutions de thalline (il faut éviter un excès des réactifs). Les vapeurs d'acide azotique colorent la thalline solide en rouge et en brun. L'acide picrique donne, dans les solutions de thalline, un précipité jaune. Le tannin, le bichlorure de mercure ne précipitent pas.

§ 273. **Picoline.** — La *picoline*, dont l'action fortement toxique a été observée récemment chez les animaux à sang chaud et chez ceux à sang froid, ne peut pas être enlevée à sa solution acide par l'éther de pétrole, la benzine et le chloroforme; en solution ammoniacale, elle est isolée par l'éther de pétrole. Évaporée à la température de l'appartement avec de l'acide chlorhydrique éthéré, elle laisse un résidu amorphe, qui ne devient cristallisé qu'après une longue exposition sous une cloche en présence d'acide sulfurique, et offre une forte odeur aromatique.

Avec le chlorure de platine, la picoline donne un chlorure double très soluble dans l'eau, difficilement soluble dans l'alcool et cristallisant avec facilité.

TAXINE

§ 274. **Généralités, recherche, etc.** — Suivant *Marmé*, la *taxine* peut être considérée comme le principe toxique de l'if (*Taxus baccata*)¹. On a observé fréquemment des empoisonnements avec les feuilles et les fruits de cette plante².

Suivant *Marmé*, la *taxine* se dissout dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et le benzol; elle est à peine soluble dans l'eau froide, insoluble dans l'éther de pétrole; sa réaction est fortement alcaline; elle cristallise assez facilement. Je n'ai pas pu l'isoler de sa solution acide par l'éther de pétrole et la benzine; le chloroforme en a enlevé des traces; en solution alcaline, l'éther de pétrole n'en sépare que des traces, tandis que la benzine et le chloroforme la séparent facile-

¹ *Jahresb. f. Pharm.*, 1876, p. 93.

² Comme la chair des fruits mûrs de l'if ne paraît pas contenir de *taxine*, il importe de savoir si, lorsque les fruits ont été mangés, les semences qui renferment la *taxine* ont ou n'ont pas été écrasées avec les dents. Dans ce dernier cas, on n'aurait à craindre aucune suite fâcheuse. *Voy. Arch. f. Pharm.*, 1878, t. XII, Heft 2.

ment. Je l'ai obtenue cristallisée par évaporation de sa solution benzinique.

Marmé n'a indiqué comme réactif permettant de reconnaître la taxine que l'*acide sulfurique concentré*, qui la colore en rouge. Je dois ajouter cependant que la taxine est précipitée par la plupart des réactifs, même en solution très diluée, mais que ses solutions, même concentrées, ne donnent pas de précipités avec les chlorures d'or et de platine, le bichlorure de mercure et le cyanure de potassium et de platine. *Marmé* a également donné quelques indications relativement à la solubilité des combinaisons.

Dans les solutions dans l'éther de pétrole obtenues en traitant des mélanges contenant des feuilles d'if, on trouve quelquefois de petites quantités de l'*huile essentielle* renfermée dans ces feuilles.

COLCHICINE

§ 275. **Généralités.** — La *colchicine* est le principe actif des *bulbes* et des *semences de colchique* (*Colchicum autumnale*), qui sont employées en médecine (vin, vinaigre de colchique, teinture de bulbes de colchique, etc.); je n'ai pas trouvé de colchicine dans les hermodactes.

On a observé plusieurs fois chez l'homme des empoisonnements par le vin de colchique. La description des symptômes observés dans ces cas a été donnée in *Arch. für Pharmacie*, t. CXXXI, p. 1¹. Les lésions locales que l'on a remarquées chez les animaux empoisonnés par la colchicine offrent beaucoup d'analogie avec celles produites par l'aconitine, etc. La résorption se fait très lentement; une assez grande quantité reste dans l'intestin et est éliminée avec les fèces. Le poison qui passe dans le sang est en partie éliminé par l'urine. Comme les effets de la colchicine ne se font sentir que peu à peu, on ne rencontrera plus, après la mort, l'alcaloïde dans l'estomac, le sang et le foie. L'examen du gros intestin, des fèces, de l'urine, des reins, fournit généralement des indications positives².

¹ Pour d'autres empoisonnements, voy. Husemann, *Toxicologie et supplément*, 1866.

² Voy. *Beitr. z. gerichtl. Chem.*, p. 79; Speyer, *Beitr. z. ger. Chem.*

§ 276. **Dissolvants de la colchicine.** — De sa solution aqueuse *acidulée*, la colchicine passe déjà en partie dans le chloroforme et l'alcool amylique (mais non dans l'éther de pétrole); l'extraction peut cependant être faite complètement à l'aide de ces dissolvants. Le chloroforme surtout doit être recommandé. On peut préalablement éliminer quelques corps étrangers par agitation avec de l'éther de pétrole. L'évaporation des solutions laisse la colchicine sous forme d'une masse amorphe *jaunâtre*, qui souvent sera assez pure pour être soumise directement à l'examen chimique.

§ 277. **Recherche toxicologique.** — *Wittstock* a suivi le procédé suivant pour la recherche du toxique dans un empoisonnement par le vin de colchique. Le contenu de l'estomac fut délayé avec une grande quantité d'alcool et quelques gouttes d'acide chlorhydrique; le mélange fut bien remué, filtré et évaporé à consistance sirupeuse à la température de 37°. Le résidu fut repris par de l'eau, qui sépara une partie des corps gras; le liquide filtré, évaporé avec précaution, fut traité par de l'alcool, qui enleva des corps étrangers; au nouveau liquide alcoolique filtré et évaporé à consistance sirupeuse, on ajouta une quantité suffisante d'eau pour obtenir 30 centimètres cubes, puis on le traita par 2 grammes de magnésie et 90 grammes d'éther; ce dernier fut enlevé après une digestion prolongée et abandonné à l'évaporation spontanée. En redissolvant le résidu étheré dans l'eau, on sépara le reste des corps gras; la solution aqueuse fut soumise à l'action du tannin, du chlorure de platine, de l'iode, etc.

Schacht, à cette occasion, chercha à retirer la colchicine de la teinture de semences de colchique en suivant le procédé de *Stas*; il n'obtint ainsi qu'un vernis jaune qui possédait les propriétés caractéristiques de la colchicine (mais il perdit beaucoup de matière).

Lorsque *Moddermann*, *Geldern* et *Daumenberg* eurent fait remarquer que, dans l'essai de la bière d'après la méthode de *Stas* et la mienne, on pourrait obtenir une matière alca-

Nachweis von Colchicins, Diss. Dorpat, 1870; *Hertel*, *Darstellung des Colchicins, und Beziehungen desselben zum Colchicein*, Diss. Dorpat, 1881, et *Dragendorff*, *Herbstzeitlose im Bier*, Frankfurt, 1877.

loïdique, qui, comme le dit notamment *Daumenberg*, peut donner lieu à une confusion avec la colchicine (elle se colorerait en rouge par l'acide azotique et l'acide sulfurique mélangé d'acide azotique), j'ai fait des tentatives pour débarrasser de cet alcaloïde de la bière la colchicine isolée de cette boisson. Je me suis servi, dans mes expériences, de la méthode qui sera décrite dans le § 330, et j'ai trouvé que l'élimination de l'alcaloïde de la bière pouvait être effectuée de deux manières.

1. Comme l'a déjà proposé *Daumenberg*, l'alcaloïde isolé par le chloroforme fut dissous dans l'eau, la solution fut filtrée, la colchicine fut reprécipitée par le tannin, le précipité séparé par le filtré fut mélangé intimement avec de l'oxyde de plomb, puis bouilli avec de l'alcool étendu, filtré de nouveau, le filtratum fut de nouveau évaporé et le résidu essayé avec les réactifs de la colchicine.

2. Le mélange alcaloïdique isolé par le chloroforme fut repris par l'eau, puis, après filtration, il fut de nouveau agité avec du chloroforme; ces opérations furent renouvelées une ou deux fois, et l'alcaloïde de la bière fut ainsi peu à peu décomposé et rendu insoluble dans l'eau, et par suite séparé.

§ 278. **Caractères chimiques de la colchicine.** — La colchicine possède les caractères suivants :

Les solutions alcooliques et étherées l'abandonnent sous forme d'une masse amorphe jaunâtre. Elle fond à 140° sans perdre d'eau et se transforme par le refroidissement en une masse vitreuse, colorée en brun. La colchicine se dissout lentement, mais en toutes proportions dans l'eau; sa solution est neutre; l'alcool la dissout avec la plus grande facilité. Suivant *Hübler*, la colchicine pure ne se dissoudrait pas dans l'éther¹. J'ai démontré qu'elle est soluble dans l'éther de pétrole et la benzine, mais très soluble dans l'alcool amylique et le chloroforme. Les acides et les alcalis étendus la dissolvent; ces solutions se décomposent et se colorent plus ou moins rapidement en jaune. L'ébullition avec des acides étendus et l'action prolongée de l'eau de baryte en

¹ Voy. *Hübler*, *Pharm. Zeitsch. f. Russl.*, 4^e année, p. 245. *Geiger et Hesse*, *Annal. d. Pharm.*, t. VII, p. 274. *Walz*, *Neues] Jahrb. f. Pharm.*, t. XVI, p. 1.

tubes clos, transforme la colchicine en colchicéine¹. La potasse concentrée la convertit à chaud en une masse résineuse brune. La colchicéine se comporte avec les bases comme un acide.

Nous avons indiqué en partie la manière dont la colchicine se comporte avec les réactifs généraux des alcaloïdes. Sont *caractéristiques* pour elle les réactions de l'acide azotique pur exempt de composés nitreux, de l'acide sulfurique, du réactif d'*Erdmann*.

L'acide sulfurique hydraté colore la colchicine en jaune; l'acide monohydraté permet de reconnaître nettement 1/20 de milligramme, le dihydrate 1/10, le trihydrate 1/5 et le tétrahydrate seulement 1,5 milligr.

L'acide azotique à 1,4 de densité colore manifestement (au bout de 8 minutes) 1/5 de milligramme et même encore 1/10. L'acide azotique fumant ne donne qu'une réaction faible avec 1/5 de milligramme et plus rien avec 3/20; la réaction ne persiste pas aussi longtemps que celle de l'acide à 1,4 de densité; ce dernier ne peut être remplacé par un acide plus étendu comme celui qui marque 1,3. La solution azotique jaune se colore en rouge avec la potasse (*Struve*).

De petites quantités de colchicine dissoutes dans 1/2 cent. cube d'acide sulfurique bihydraté et additionnées d'une goutte d'acide azotique prennent une coloration verte, puis bleue, qui passe au violet et enfin au jaune pâle. La réaction réussit avec un dixième de milligramme; on peut aussi, à la solution sulfurique jaune, ajouter immédiatement un peu de poudre de salpêtre. Si alors la coloration jaune pâle réapparaît, une addition de solution concentrée de potasse la fait passer au rouge brique, qui persiste (voy. plus haut).

Le perchlorure de fer colore les solutions de colchicine en vert foncé. — Le tannin précipite les solutions au 1/2500 (1/5 de milligr.); le précipité se dissout facilement dans l'acide acétique. — Le chlorure d'or précipite celles au 1/1000 (0,0005 gr.).

Le chlorure de platine ne précipite même pas celles au

¹ On a prétendu que la colchicéine préexistait dans le colchique; Hübler admet le contraire. Hertel n'a pas trouvé de colchicéine dans les semences de colchique, mais dans les bulbes frais de cette plante.

1/125. — L'iodure de potassium ioduré donne un précipité dans les solutions au vingt-cinq millième; celles au 3/10000 en donnent encore des traces. — L'iodure de bismuth et de potassium précipite les solutions au 3/10000, qui renferment 3/20 de milligramme. — L'acide phosphomolybdique précipite encore les solutions ayant la concentration précédente. Le précipité se comporte avec l'acide azotique comme la colchicine pure (*Struve*). — Les iodures doubles de cadmium, de mercure, le sublimé corrosif, l'acide picrique et le ferrocyanure de potassium ne précipitent que les solutions concentrées ou fortement acidulées ¹. — L'eau chlorée précipite en jaune les solutions aqueuses de colchicine; le précipité se dissout dans un excès d'ammoniaque avec une couleur orangée. D'après *Hager*, une solution d'acide carbonique à 6 p. 100 produit un précipité blanc soluble dans les acides.

4 milligrammes de colchicine injectés par voie hypodermique à une grenouille (*Rana temporaria*) n'ont pas provoqué d'accidents (hiver de 1869-70); 10 milligrammes amenèrent la mort après dix-huit heures, mais sans avoir provoqué de symptômes caractéristiques. *Joly* n'a obtenu d'accès tétaniques accompagnés de contractions fibrillaires des muscles qu'avec 1 à 5 centigr. d'alcaloïde dissous dans le quadruple de leur poids d'eau. Peut-être obtiendrait-on de meilleurs résultats avec les petits mammifères ou les oiseaux.

§ 279. **Colchicéine.** — Comme on l'a déjà dit, la colchicine, soumise à l'action des acides étendus, etc., se transforme facilement en *colchicéine*, qui se distingue de la colchicine par sa cristallinité, son insolubilité dans l'eau, et en ce qu'elle est enlevée par la benzine à ses solutions acides. Ses effets sont analogues à ceux de la colchicine. Elle paraît se former aux dépens de la colchicine dans le corps des animaux empoisonnés, ainsi que dans les opérations

¹ Suivant *Struve*, les solutions aqueuses de colchicine sont assez rapidement décomposées par la lumière du jour et ne donnent plus alors aucune des réactions générales des alcaloïdes. Voy. aussi *Hertel*, qui a indiqué plusieurs produits de décomposition, mais a aussi démontré que quelques-uns de ces produits agissaient chez les animaux comme la colchicéine.

que l'on fait subir aux matières soumises à l'essai. Cette circonstance nous explique pourquoi nous devons aussi trouver la colchicéine dans les objets examinés. La colchicéine donne (même avec le perchlorure de fer) les mêmes réactions colorées caractéristiques que la colchicine. La colchicéine est précipitée par l'iodure de potassium iodé, l'acide phosphomolybdique, l'iodure de potassium et de bismuth, le chlorure d'or, mais non par les autres réactifs indiqués pour la colchicine.

SOLANINE

§ 280. **Généralités.** — La *solanine* est contenue dans les pousses de la pomme de terre, les fruits de la morelle (*Solanum nigrum*) et dans quelques parties d'autres solanées (*Solanum mammosum*, *verbascifolium*, *sodomacum*, *lycopersicum*, etc.). Elle se rencontre en outre et à côté d'un alcaloïde mydriatique, dans différentes espèces de *Scopolia*, par exemple dans les *Scopolia japonica*, *orientalis* et *atropoides*. Rien d'étonnant que les empoisonnements par la solanine soient une rareté, si l'on songe que cet alcaloïde n'existe en assez grande quantité pour avoir une action nuisible sur l'homme et les animaux que passagèrement dans les pousses de pomme de terre au commencement de la germination ¹. Dans tous les cas, nous ne possédons encore aucun travail satisfaisant sur son mode d'action ². Quelques animaux présentent une immunité très grande pour ce corps, de sorte que la présence de la solanine dans leur estomac ou leur tube digestif ne légitimerait pas la suspicion d'un empoisonnement. Dans les expériences que j'ai fait faire sur

¹ La solanine est contenue dans la racine du *Solanum dulcamara* en quantité tellement insignifiante (si elle y existe) que nous n'avons pas besoin d'en parler; nous ne savons que peu de chose de la *dulcamarine*; la solution ammoniacale de la douce-amère abandonne à l'alcool amylique (mais non à la benzine et à l'éther de pétrole) un corps de nature alcaloïde qui est précipité par les réactifs généraux des alcaloïdes et se colore en jaune, puis en rouge par le réactif de Fröhde.

² Voy. à ce sujet Husemann, *Toxicologie*; C. von Reuteln, *Beitr. zur forens. Chemie des Solanins*, Diss. Dorpat, 1881, et Dragendorff, *Pharm. Zeitsch. f. Russland*, 1882.

des animaux par *Reuteln*, la solanine, à la suite de son administration par la bouche, put être retrouvée pendant longtemps dans le tube digestif; le foie sembla la retenir pendant un temps assez long. Elle se transforma presque entièrement en *solanidine* dans l'intestin et dans le sang, où celle-ci put être retrouvée, ainsi que dans l'urine (qui en renferme le plus 24-48 heures après l'administration de la solanine) et, en petite quantité, dans les sécrétions intestinales. Lorsque la solanidine se trouve en grande quantité dans l'urine, celle-ci est quelquefois albumineuse et à réaction alcaline. La solanine se dédouble facilement sous l'influence de la *putréfaction*; au bout de quatre semaines environ, on peut encore la retrouver en partie sous forme de solanidine.

§ 281. **Séparation de la solanine.** — La *séparation chimique* de la solanine présente quelques difficultés, qui tiennent à la facilité avec laquelle ce corps se décompose sous l'influence des acides étendus et concentrés. L'acide sulfurique ou chlorhydrique étendus la dédoublent déjà à froid en glucose et en solanidine; l'acide chlorhydrique concentré donne naissance à de la solanicine. La solanine peut être chauffée sans décomposition avec les solutions alcalines affaiblies. L'alcaloïde peut être regardé comme insoluble dans l'eau, mais ses combinaisons avec les acides étendus sont très solubles. Lorsqu'on aura à effectuer l'examen chimico-légal de substances qui ont une réaction neutre ou alcaline, il ne faudra pas manquer de les faire macérer pendant quelques instants avec de l'eau et une quantité d'acide suffisante pour que la réaction soit nettement acide, et il est même bon de recommencer la macération une ou deux fois de la même manière. Dans tous les cas, l'acide doit être en excès aussi faible que possible, et l'on doit éviter la chaleur, ainsi qu'une macération prolongée. Dans le traitement ultérieur d'après ma méthode, il ne faut pas oublier que la solanine en solution alcoolique concentrée se gélatinise. La solution dans l'alcool amylique présente la même particularité; des solutions diluées au millième et même aux deux millièmes qui restent limpides et fluides à chaud, se gélatinisent par le refroidissement au point que l'on peut sans crainte retourner le verre. Des solutions moins concentrées dans l'alcool ordinaire ou dans l'alcool amy-

lique laissent déposer quelquefois la solanine, en se refroidissant lentement, sous forme d'aiguilles cristallines. Cette *gélatinisation* des solutions de solanine dans l'alcool ou dans l'alcool amylique est *caractéristique* pour ce corps et n'a été signalée jusqu'à présent pour aucun autre alcaloïde. La solanidine présente le même caractère; on devra donc aussi observer le phénomène lorsqu'une partie ou la totalité de la solanine aura été décomposée sous l'influence d'acides étendus (le suc gastrique, qui est acide, pourrait aussi être considéré comme une substance capable de produire le dédoublement en solanidine et en sucre).

Je me suis assuré que la benzine et le chloroforme n'enlevaient rien aux solutions de solanine dans l'acide sulfurique étendu. Les solutions sursaturées par l'ammoniaque n'abandonnent pas non plus de solanine à la benzine, au chloroforme et à l'éther de pétrole. *L'alcool amylique, au contraire, enlève la solanine aux solutions alcalines.* On voit par suite que, en suivant la méthode de séparation recommandée pour un grand nombre d'alcaloïdes, une confusion avec la solanine n'est pas à craindre. La *salicine*, qui ressemble à la solanine par quelques-unes de ses réactions, est enlevée aux solutions acides par l'alcool amylique.

§ 282. Séparation de la solanine des autres alcaloïdes.

— La solanine n'est isolée de la même manière que la morphine que dans les procédés modifiés recommandés pour cette dernière. La manière si différente dont se comportent les deux alcaloïdes lorsqu'ils sont en solution alcoolique et amylique, ainsi que leurs réactions différentes en présence des réactifs généraux rendent une confusion presque impossible. La solanine, il est vrai, est insoluble dans l'éther comme la morphine, mais cette dernière ne se dédouble pas en solanidine. *Cette solanidine qui prend naissance sous l'influence de l'acide chlorhydrique étendu est très soluble dans l'éther, tandis que le chlorhydrate de morphine y est insoluble.*

On reconnaît que le dédoublement est complet à la solubilité de la solanidine dans l'éther ainsi qu'à son insolubilité dans l'acide chlorhydrique concentré (qui toutefois dissout aussi difficilement le chlorhydrate de morphine). On pourra encore, pour plus de certitude, chercher à constater

les propriétés réductrices du glucose qui a pris naissance dans ce dédoublement.

La *solanidine* peut aussi être isolée des solutions acides par la benzine, qui en enlève des traces, et par le chloroforme, qui la dissout plus facilement; cette circonstance ne doit pas être perdue de vue, parce que la solanine, comme on l'a déjà dit, se transforme en majeure partie dans l'organisme en solanidine, et qu'en outre on ne peut pas nier que pendant le traitement de la substance soumise à l'essai une petite portion de la solanine peut être convertie en solanidine. Heureusement que la séparation de la solanidine sous une forme assez pure est, d'après les indications précédentes, encore plus facile à réaliser que celle de la solanine. Il est aussi possible que la soladinine soit beaucoup plus active que la solanine et que celle-ci n'ait une action toxique que parce qu'elle se transforme en solanidine.

§ 283. **Propriétés chimiques de la solanine.** — La *solanine* se dépose de ses solutions tantôt à l'état amorphe, tantôt à l'état cristallin (cristaux longs aiguillés ou feutrés). Elle fond à 235°. Elle se dissout dans 8 000 parties d'eau chaude, dans 4 000 parties d'éther, dans 500 parties d'alcool froid et dans 125 parties du même liquide bouillant. La saveur de la solanine est amère, brûlante, faiblement alcaline; ces sels sont solubles dans l'eau, mais peu stables (lorsqu'on les chauffe, de la solanine est mise en liberté); l'alcool les dissout facilement, mais ils sont difficilement solubles dans l'éther.

Voici quelles sont les principales *réactions* de la solanine :

1. Si l'on dissout la solanine dans quelques gouttes d'acide sulfosélénique (8 c. c. d'eau, 6 c. c. d'acide sulfurique concentré pur et 3 décigr. de séléniate de soude) et si l'on chauffe jusqu'à ce que le liquide ait pris une coloration rougeâtre pâle, il se produit bientôt, en abandonnant le mélange à lui-même à la température de l'appartement, une belle coloration rouge (même avec 0,000025 gr. de solanine). La solanidine se comporte de la même manière (jusqu'à 0,00001 gr.).

2. Si l'on traite de la même façon en employant de l'acide sulfurique alcoolisé (9 c. c. d'alcool absolu, 5 c. c. d'acide sulfurique concentré), on voit aussi apparaître peu à peu une

coloration rouge groseille (0,00005 gr.). Cette réaction est aussi partagée par la solanidine (0,00004 gr.).

3. Avec de petites quantités de solanine on effectue la réaction mentionnée au § 159, 18, *f*, avec l'acide sulfovandique, ou mieux avec une solution de vanadate d'ammonium dans 1000-2000 parties d'acide sulfurique trihydraté, dont on n'emploie que quelques gouttes (0,00004 gr.). Ce dernier mélange convient aussi surtout pour la recherche de petites quantités de solanidine.

4. La solanine donne, d'après *Clarus*, avec l'acide sulfurique concentré et le bichromate de potassium, une coloration bleue fugace, qui passe au vert; cette réaction est loin d'être aussi sensible que celle de la strychnine; avec 0,0004 gr. on ne voit que la coloration verte.

D'après *Helwig*, une trace de solanine, dissoute dans de l'acide sulfurique au 1/100 et évaporée sur une plaque de microscope, se transforme en prismes quadrangulaires. La masse encore humide, chauffée davantage, se colore en rouge, puis en pourpre, puis en brun rougeâtre; elle devient par le refroidissement violette, noir bleuâtre et enfin verte. Le microscope y décèle quelques cristaux incolores. Suivant *Selmi*, la solanine donnerait également une coloration rouge avec les acides phosphorique et arsénique.

Je mentionnerai encore les réactions de l'acide sulfurique pur et de l'acide sulfurique bromé. Une solution saturée d'iode dans l'eau *pure*, qui est d'un brun clair, se fonce, d'après *Otto*, quand on lui ajoute une solution étendue de solanine (1/2000). Suivant *Hager*, l'acide picrique et le tannin ne précipitent la solanine que de ses solutions acides. La solanine, chauffée avec du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique étendu, donne par la filtration un liquide qui est précipité par l'acide phosphomolybdique; l'ammoniaque colore ce précipité en bleu et le dissout partiellement.

L'iodure de potassium et de bismuth trouble encore les solutions de solanine diluées au 1/1500 (solanidine 1/2000), l'iodure de potassium et de mercure ne trouble pas encore celles au 1/1000 (solanidine 1/2000); l'acide phosphomolybdique et le tannin troublent les solutions au 1/2000 (et celles de solanidine de même concentration), le chlorure d'or celles

au 1/1000 (seulement au bout d'un long temps); le bromure de potassium bromé, l'acide picrique, l'iodure de potassium et de cadmium, le bichlorure de mercure ne troublent pas encore celles au 1/1000.

Selmi indique encore les réactions suivantes : l'iodure de potassium et de platine donne en solution acétique une coloration rouge vineux avec la solanine, et un précipité rouge avec la solanidine; l'iodure de potassium et d'or brunit la solution acétique de solanine et colore ou précipite en jaune celle de solanidine; l'hyposulfite d'or et de sodium précipite en blanc la solanidine; le tétrachlorure de plomb donne des cristaux prismatiques blancs avec la solanine, un précipité blanc avec la solanidine; enfin, le sulfate de bioxyde de manganèse donne un précipité jaune orangé dans la solution acétique de solanine, mais décolore celle de solanidine.

Toutes ces réactions réussissent avec des préparations pures, mais pas toujours avec celles retirées des organes.

Selmi fait en outre remarquer qu'une petite quantité de chlorure de platine colore en rouge pourpre, que les acides phosphorique et molybdique et l'acide bromhydrique bromé produisent les mêmes effets, mais que ce dernier donne, par l'évaporation de la solution, des aiguilles cristallines.

La *solanidine* est presque insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et dans l'éther; elle cristallise en aiguilles soyeuses ou en prismes carrés, suivant qu'elle se dépose de l'alcool ou de l'éther. Elle fond à 200° et se volatilise partiellement, mais sans décomposition quand on la chauffe rapidement. Sa saveur est amère, elle a des propriétés basiques plus énergiques que la solanine; ses sels sont mieux définis, quelquefois même cristallisés. La solution alcoolique du chlorure est précipitée par le chlorure de platine.

§ 284. **Empoisonnement par les scopolia.** — S'il s'agissait de reconnaître un empoisonnement par les scopolia (voy. § 280), il faudrait rechercher, outre la solanine, l'alcaloïde mydriatique, qui peut être découvert de la même manière que l'atropine¹.

Relativement à la *teneur en solanine des pommes de terre*,

¹ Les extraits de *Scopolia orientalis* préparés avec de l'eau acidulée présentent une fluorescence violette magnifique.

je ferai remarquer qu'elle atteint son maximum dans les mois de mai et de juin, et c'est dans les germes qu'il y en a le plus; l'écorce en renferme moins, et la chair n'en contient que des quantités insignifiantes. Lorsqu'on fait bouillir les pommes de terre avec de l'eau, presque toute la solanine passe dans ce liquide. Les aliments contiendront alors un peu plus de solanine s'ils ont été préparés avec les pommes de terre non décortiquées et si celles-ci n'ont pas été préalablement bouillies avec de l'eau ou séparées de celle-ci.

COULEURS D'ANILINE

§ 285. **Généralités.** — On emploie beaucoup actuellement, sous le nom de *couleurs d'aniline ou de goudron*, des matières colorantes rouges, bleues ou violettes ¹, d'un éclat très vif, que l'on obtient à l'aide de l'aniline. Les noms commerciaux de ces couleurs varient beaucoup suivant leurs nuances et leurs procédés de préparation. Les rouges d'aniline comprennent la fuchsine, la roséine, le rouge Magenta, le rouge Solférino, le rouge de Lyon; les violets portent les noms de violine, de purpurine, de violet de Parme, de cyanine ²; le bleu de Mulhouse et le bleu de Lyon sont les variétés bleues.

§ 286. **Action physiologique.** — Nos connaissances sur les propriétés toxicologiques des matières colorantes les plus employées sont très incomplètes, et elles sont nulles en ce qui a trait à celles qui ne sont que peu usitées (jaune d'aniline, brun d'aniline, etc.). Nous ferons d'abord remarquer que la majeure partie des couleurs d'aniline sont préparées avec des combinaisons métalliques ³ (de l'arsenic, du mercure, de l'étain, etc.) et que la plupart des sortes commerciales renferment une quantité notable du métal qui a été employé à leur préparation. Quelques couleurs rouges peu-

¹ Le jaune (chrysaniline), l'orange, le vert (dalléochine), le brun (havanne) et le noir d'aniline sont aussi assez employés.

² Qu'il ne faut pas confondre avec une couleur de même nom dérivant de la quinoline, mais qui n'est plus employée, parce qu'elle est trop altérable.

³ C'est surtout à ces combinaisons qu'il faut attribuer les effets si nuisibles sur la santé qu'ont souvent produits les résidus des fabriques de couleurs de goudron.

vent même être considérées comme de l'arséniate de rosaniline. On est cependant parvenu à préparer quelques couleurs d'aniline ne contenant aucun métal toxique, mais leur prix de revient est assez élevé pour que leur usage ne se soit pas répandu; il n'y a rien d'étonnant dès lors qu'elles ne soient pas choisies de préférence aux autres pour colorer les liqueurs, les confitures, etc. L'expert devra donc, dans les cas où l'on peut admettre la présence de couleurs d'aniline, rechercher aussi celle des métaux employés à leur préparation. Mais, abstraction faite de la possibilité d'un empoisonnement par ces derniers, il a été admis par plusieurs auteurs que les couleurs d'aniline elles-mêmes exercent aussi une action toxique. *Sonnenkalb* admet bien, il est vrai, qu'un certain nombre de ces couleurs sont sans danger, et d'un autre côté *Bergmann* et d'autres ont reconnu que toutes les couleurs de goudron (exemptes de métaux) que l'on rencontre dans le commerce ne sont pas inoffensives. Il est tout à fait indifférent que l'action nuisible de ces couleurs soit dû, comme cela est probable, à des impuretés (elles pourraient peut-être contenir aussi quelquefois de l'aniline non décomposée) ou qu'elle soit inhérente à la couleur elle-même; tant que nous ne serons pas parvenus à préparer toutes ces couleurs sous une forme inoffensive et tant que nous ne serons pas sûrs qu'il n'existe dans le commerce que des sortes inoffensives, le médecin légiste et le chimiste auront à s'en inquiéter dans les empoisonnements.

§ 287. **Propriétés des couleurs d'aniline.** — Heureusement que les propriétés des couleurs d'aniline sont assez caractéristiques pour qu'elles ne puissent pas passer inaperçues. Les colorations intenses qu'elles communiquent au contenu de l'estomac et de l'intestin, aux fèces, à l'urine et à la sueur lèveront toute espèce de doute dans la majorité des cas. Mais on éprouvera de grandes difficultés à isoler complètement la matière colorante de ces mélanges. Car, bien que toutes ces couleurs soient solubles dans l'alcool, en épuisant avec ce liquide l'objet soumis à l'examen, on dissoudra aussi un grand nombre de matières étrangères, dont on ne pourra, en traitant par l'eau le résidu laissé par l'évaporation de l'alcool, enlever qu'une partie, et en outre une portion de la matière colorante adhèrera si fortement aux

substances organiques qui se trouvent en même temps dans l'objet examiné, que même l'alcool bouillant ne pourra pas la séparer. Ceci s'applique également à l'alcool amylique, qui enlève le rouge d'aniline aux confitures, etc. *Reichardt* a pu isoler, à l'aide de l'alcool, de la fuchsine qui avait servi à colorer un saucisson. La décoloration que les acides et les alcalis font subir à une solution alcoolique de fuchsine sert à établir la distinction avec la matière colorante du sang. *Puscher* a vu la laine se teindre en rose solide dans des sirops colorés avec de la fuchsine, tandis que le principe colorant des fruits pouvait être enlevé à cette fibre par des lavages à l'eau. La plus grande difficulté sera de démontrer que la matière colorante est réellement toxique. Des expériences physiologiques sur des animaux ne sont possibles que lorsqu'il reste une certaine quantité de la substance qui a servi à produire l'empoisonnement, et dont on peut alors se servir pour ces expériences. Toutefois on peut encore se demander si le poison présumé agit chez l'homme comme chez les animaux. L'identité de la substance isolée avec une des couleurs d'aniline que l'on peut se procurer dans le commerce peut quelquefois être déterminée par comparaison spectroscopique des solutions ayant à peu près la même concentration ¹.

§ 288. **Séparation des couleurs d'aniline.** — Je puis affirmer, me basant sur quelques expériences que j'ai décrites dans un autre ouvrage, qu'en faisant digérer les objets soumis à l'essai avec de l'eau aiguisée d'acide sulfurique on obtient des extraits qui renferment une partie de la couleur, et desquels on peut isoler celle-ci par agitation avec des dissolvants, absolument comme pour la séparation des alcaloïdes. En renvoyant à l'ouvrage où se trouvent décrites les expériences que je viens de citer, je vais réunir dans le tableau suivant les résultats que j'ai obtenus, en y ajoutant, pour permettre la comparaison avec les jaunes d'aniline, les acides picrique, chrysamme et styphnique. *Solution sulfurique* signifie un extrait comme celui qui est employé dans le procédé par agitation indiqué au § 161, et *solution ammoniacale* le liquide qui a été rendu ammoniacal après avoir été agité acide avec les dissolvants.

Les tableaux I et II indiquent comment se comportent les couleurs d'aniline quand on les soumet à l'agitation :

¹ *Beitrag zur analyt. Chemie*, Saint-Petersbourg, 1872, p. 298.

NOM DE LA COULEUR	COULEUR DE LA SOLUTION SULFURIQUE	ÉTHER DE PÉTROLE	BENZINE
Rouge d'aniline.	Rouge (teintes fausses).	N'enlève rien.	Dissout des impuretés.
Violet d'aniline.	Peu colorée, car le composé est peu soluble.	Id.	Id.
Nouveau violet d'aniline.	Une petite quantité se dissout en vio- let.	Id.	Traces.
Bleu d'aniline insoluble.	Rien ne se dissout.	Id.	Traces qui se colorent au contact de l'air et lais- sent un résidu bleu.
Bleu soluble.	Bleue.	Id.	Id. Le résidu est vert bleuâtre.
Jaune d'aniline.	Jaune clair.	Couleur jaune clair; par l'évaporation il se dépose des cristaux jaunes.	Se comporte comme le pétrole.
Acide picrique.	Id.	Solution incolore; mais le résidu de l'évaporation est jaune.	Id.
Acide styphnique.	Id.	Solution incolore, mais encore moins soluble.	Id.
Acide chrysammiq.	Jaune; la solution neutre est rouge.	Rien.	Solution jaune; la benzine se colore en rouge par la potasse.
Orangé d'aniline.	Jaune clair, flocons verts.	Ne dissout que des impuretés.	Solution jaune; résidu jaune brunâtre.
Brun havane.	Brun foncé.	Id.	Solution jaune bleuâtre; résidu brun amorphe.
Vésuvine.	Brun.	Id.	Solution jaune; résidu brun amorphe.
Coralline.	Jaune, ne se dissout que faiblement.	Id.	Dissout des impuretés.

ÉTHER	CHLOROFORME	ALCOOL AMYLIQUE
Traces qui ne colorent pas l'éther; résidu de l'évaporation rougeâtre.	Agit comme l'éther.	Solution rouge, résidu chatoyant.
Couleur lilas; résidu violet très faible.	Se colore peu; résidu insignifiant.	Couleur violette; dissout la matière tenue en suspension; résidu chatoyant.
Traces.	Comme la benzine.	Id.
Dissout beaucoup; solution très colorée; résidu jaune pâle chatoyant.	Comme l'éther.	Comme l'éther, mais en dissout plus.
Traces.	Traces.	Id.
Se comporte comme l'éther de pétrole, mais en dissout davantage.	Se comporte comme l'éther de pétrole, mais en dissout davantage.	Se comporte comme l'éther de pétrole, mais en dissout davantage.
Solution jaune et résidu jaune.	Comme l'éther de pétrole.	Comme l'éther, mais en dissout plus.
?	Id.	Solution jaune se faisant plus rapidement que la précédente.
?	Comme la benzine.	Comme la benzine, mais plus soluble.
Comme pour la benzine, mais plus soluble.	Id.	Solution jaune verdâtre; résidu brun.
N'en dissout que des traces.	N'en dissout que des traces.	Solution d'un rouge brun très foncé; résidu brun amorphe.
Dissout moins que la benzine.	Dissout moins que la benzine.	Id.
Solution abondante; résidu orangé.	Solution jaune ou rouge brunâtre.	Comme l'éther et le chloroforme.

NOMS DES COULEURS	COULEUR DE LA SOLUTION	ÉTHER DE PÉTROLE	BENZINE
Rouge d'aniline.	Presque incolore.	Devient fluorescente, mais ne dissout que des traces d'impuretés.	Solution jaune foncé fluorescente; résidu rouge.
Violet d'aniline.	Id.	Id.	Id. mais résidu violet.
Nouveau violet d'aniline.	Id.	Ne dissout rien.	Ne dissout rien.
Bleu d'aniline insoluble.	Teinte fausse.	Solution rouge brunâtre; le résidu est bleu.	Se comporte comme l'éther de pétrole.
Bleu soluble.	Rougeâtre.	Ne dissout rien.	N'enlève que des traces.
Jaune d'aniline.	Brun foncé.	Solution jaune au premier moment, qui se décolore en abandonnant la matière dissoute.	Id.
Orangé d'aniline.	Brun.	Rien.	Id.
Brun havane.	Brun clair (teinte fausse).	Fluorescence verdâtre, résidu brunâtre.	Comme l'éther de pétrole.
Vésuvine.	Brun clair.	Solution jaune; résidu brun.	Solution orangée; résidu brun.
Coralline.	Pourpre magnifique.	Ne dissout que des impuretés.	Ne dissout que des impuretés.

ÉTHER	CHLOROFORME	ALCOOL AMYLIQUE
Solution bleue; le résidu est rouge.	Solution bleue; le résidu est rouge.	Solution rouge foncé; résidu bleu rougeâtre.
Solution bleuâtre, résidu violet.	Solution bleu violet; résidu violet.	Solution rouge violet foncé; résidu violet.
Ne dissout que des traces.	Ne dissout que des traces.	Comme pour la solution acide, mais il s'en dissout moins.
Se comporte comme l'éther de pétrole.	Se comporte comme l'éther de pétrole.	Meilleur dissolvant que l'éther de pétrole.
N'enlève que des traces.	N'enlève que des traces.	Solution jaunâtre, résidu bleu.
Solution jaune, mais n'en dissout que peu.	Comme la benzine.	Solution et résidu jaunes; il s'en dissout moins que dans la solution acide.
Id.	Id.	Dissolvant moins énergique que pour les solutions acides.
Dissout moins que la benzine.	Dissout moins que la benzine.	Brun foncé fluorescent; résidu brun.
Solution jaune, mais dissout moins que la benzine.	Solution jaune, mais dissout moins que la benzine.	Solution d'un brun foncé; résidu brun.
Jaune pâle; le résidu rouge brun devient pourpre par l'ammoniaque.	Il s'en dissout moins que dans la solution acide.	Solution rouge framboise; résidu semblable à celui laissé par l'éther.

NOMS DES COULEURS	ACIDE SULFURIQUE CONCENTRÉ	ACIDE AZOTIQUE	AMMONIAQUE CAUSTIQUE
Rouge.	Solution jaune.	Solution verte, puis brune; redevenant rouge par l'eau.	Solution rouge violet, qui se décolore rapidement.
Violet.	Solution jaune foncé, puis brune.	Solution brune, qui vire au vert émeraude; l'eau fait virer au rouge brun.	Solution* violette, se décolore presque complètement.
Nouveau violet.	Solution rouge de sang.	Solution d'un bleu foncé.	Solution violette ne devenant pas incolore.
Bleu insoluble.	Solution rouge de sang ou brune.	Solution bleue.	Solution incolore.
Bleu soluble.	Id.	Id.	Id.
Jaune.	Solution jaune.	Solution jaunâtre.	Solution orangée.
Acide picrique.	Solution rouge brunâtre.	Solution jaune.	Solution jaune.
Acide styphnique.	Solution presque incolore.	Solution incolore.	Id.
Acide chrysammique.	Solution; mais précipité violet.	Solution vert jaunâtre.	Solution rouge.
Orangé.	Solution brune.	Solution jaune pâle.	Solution rougeâtre.
Brun havane.	Ne change pas de teinte.	Solution brune.	Solution brune; cette solution se fait difficilement.
Vésuvine.	Solution brune.	Solution rouge de sang, puis brune.	Solution brune se faisant très vite.
Coralline.	Solution jaune.	Solution jaune.	Solution pourpre.

LA SOLUTION SULFURIQUE DONNE AVEC			TANNIN	SOLUTION CHLORHYDRIQUE	
L'IODE	L'IODURE DE BISMUTH ET DE POTASSIUM	L'IODURE DE MERCURE ET DE POTASSIUM		CHLORURE DE PLATINE	CHLORURE D'OR
Coloration verte.	Pas de précipité ou précipité peu abondant.	Précipité rouge violet.	Pas de précipité.	Pas de précipité.	Précipité verdâtre.
Id.	Précipité noir.	Précipité bleu.	Id.	Précipité bleu.	Précipité noirâtre.
Id.	Pas de précipité.	Pas de précipité.	Id.	Pas de précipité.	Pas de précipité.
Id.	Id.	Id.	Id.	Id.	Id.
Coloration brune.	Id.	Id.	Id.	Id.	Id.
Pas précipité.	Id.	Trouble insignifiant.	Trouble insignifiant.	Id.	Id.
Id.	Id.	Pas de précipité.	Pas de précipité.	Id.	Id.
Id.	Id.	Id.	Id.	Id.	Id.
Id.	Id.	Id.	Id.	Id.	Id.
Id.	Id.	Trouble insignifiant.	Trouble insignifiant.	Id.	Id.
Id. Coloration rouge.	Id. Solution ammoniacale, précipité brun.	Précipité rouge brun.	Précipité brun.	Précipité brun.	Précipité brun.
Id.	Id.	Précipité brun.	Id.	Id.	Id.
Pas précipité.	Pas de précipité.	Pas de précipité.	Trouble insignifiant.	Pas de précipité.	Pas de précipité.

PROPRIÉTÉS CARACTÉRISTIQUES DES PRINCIPAUX POISONS
NON ALCALOÏDIQUES.

DIGITALINE, DIGITALÉINE ET AUTRES POISONS DU CŒUR.

§ 290. **Généralités.** — D'après les recherches de *Nativelle*¹, de *Schmiedeberg*² et d'autres, nous pouvons admettre que le *digitale* (*Digitalis purpurea*) renferme au moins quatre substances actives différentes, que nous appellerons, avec *Schmiedeberg* : *digitonine*, *digitaline*, *digitaléine* et *digitoxine*. Dans les préparations officinales, c'est tantôt l'un tantôt l'autre de ces principes qui prédomine; dans les préparations faites avec l'eau, le vinaigre et l'alcool faible (*vinaigre*, *extrait aqueux*, *infusion de digitale*), il y a surtout de la *digitoxine* et de la *digitaléine*, tandis que dans celles obtenues avec l'alcool concentré (*teinture*, *extrait alcoolique de digitale*) nous trouvons de la *digitaline*, de la *digitoxine* et de la *digitaléine*. Les *digitalines* commerciales, qui sont quelquefois employées en thérapeutique, sont souvent aussi des mélanges des corps nommés plus haut et de leurs produits de décomposition. Comme on le sait, on distinguait autrefois dans le commerce deux sortes de *digitalines*, dont l'une, la *digitaline allemande*, était soluble dans l'eau et contenait surtout, abstraction faite de produits de décomposition, de la *digitoxine* et de la *digitaléine*, avec 2 à 3 p. 100 de *digitaline* vraie. La deuxième sorte, la *digitaline française*, difficilement soluble dans l'eau, renferme surtout de la *digitaline* vraie, de la *digitoxine*, une substance cristallisée inactive, nommée *digitine*, et des produits de décomposition. La *digitaline* cristallisée livrée autrefois au commerce par *Nativelle* n'était même pas pure, mais se composait, d'après *Schmiedeberg*, de *digitaline* vraie et de *digitoxine*. Relativement aux *digitalines* qui se rencontrent actuellement dans le commerce, voir *Lafon*, in *Comptes rendus*, 1885.

§ 291. **Caractères chimiques.** — Suivant *Schmiedeberg*,

¹ *Moniteur scientifique*, 1867; *Journ. d. Pharm. et de Chim.*, t. LXXIX, p. 255, et 4^e série, t. XX, p. 81.

² *Arch. f. exp. Path. u. Pharm.*, t. III, p. 14.

*Koppe*¹ et d'autres, la *digitaline*, corps cristallin de nature glucosique, très difficilement soluble dans l'eau, et la *digitaléine*, corps également glucosique, mais amorphe et facilement soluble dans l'eau, se ressemblent assez au double point de vue qualitatif et quantitatif, et nous pouvons ajouter que leurs effets sont en général analogues à ceux que l'on observe après l'emploi de la digitale elle-même. La *digitoxine*, qui peut être obtenue cristallisée et est difficilement soluble dans l'eau, mais n'est pas un glucoside, est le plus actif des quatre principes de la digitale, elle est à peu près six à dix fois plus énergique que les deux premières (*digitaline* et *digitaléine*), et elle présente, du reste, des réactions analogues. La *digitonine* présente au point de vue chimique la plus grande analogie avec la saponine; elle agirait dans tous les cas avec beaucoup moins d'énergie que les trois combinaisons précédentes, de sorte qu'on aurait surtout à s'occuper de ces trois derniers corps comme principes essentiels de la digitale, et notamment de la *digitaline* et de *digitaléine*, qui se trouvent dans la plante en proportions plus grandes que les autres corps.

§ 292. **Action physiologique.** — Les effets produits par la digitale sont tout à fait caractéristiques. Les pulsations et la respiration sont notablement diminuées; du côté des intestins, on voit survenir en même temps des troubles qui aboutissent à une véritable gastroentérite; enfin, on observe généralement une dilatation de la pupille à la suite de l'usage interne de cette plante. Tels sont les phénomènes qui doivent surtout attirer l'attention.

La *digitaline* ne paraît pas être éliminée par les urines; *Homolle* et *Quevenne* n'ont jamais pu la retrouver; *Brandt* et moi nous n'en avons trouvé que deux fois dans les urines d'un chat; la constatation de l'intoxication deviendra par suite presque impossible lorsque le malade n'a pas succombé, à moins qu'on ait pu conserver les matières vomies; on pourra alors dans ces matières constater la présence de *digitaline* ou *digitaléine*. Ces deux corps sont lentement absorbés par le sang et paraissent s'y décomposer très

¹ *Untersuch. über die pharmacol. Wirkung der Digitoxins.* Dissert. Dorpat, 1874.

rapidement, de sorte qu'après la mort le sang et les organes sanguins ne peuvent pas servir à la recherche. Mais on pourra encore généralement retrouver un reste du toxique dans l'estomac, mais non dans l'intestin.

La résistance que ces corps offrent à la décomposition est plus grande qu'on ne l'admettait généralement; j'ai pu retirer après quatre mois de la digitaléine du contenu stomacal d'un porc dans lequel se trouvaient des feuilles de digitale (2 gr.).

§ 293. **Recherche toxicologique.** — La digitaline en solution acide ne se dissout pas dans l'éther de pétrole, mais dans l'éther et la benzine, et se comporte ainsi comme la caféine et quelques autres alcaloïdes; le chloroforme et l'alcool amylique ne l'enlèvent qu'en partie aux solutions acides; il se dissout également un peu de digitaléine. Il sera possible dans beaucoup de cas d'enlever la digitaline par la benzine en ne faisant l'extraction qu'à une température assez basse et en solution acide; la benzine évaporée l'abandonnera dans un état de pureté suffisante pour qu'on puisse la reconnaître à ses réactions caractéristiques. On sera certain de réussir, surtout si l'on purifie d'abord la solution acide par l'éther de pétrole, et si ensuite on enlève par la benzine la majeure partie de la digitaline restée intacte. De l'extrait épuisé plusieurs fois par la benzine, on retire ensuite la digitaléine à l'aide du chloroforme. Les matières suspectes peuvent être traitées comme s'il s'agissait de rechercher des alcaloïdes. La digitaline est, il est vrai, presque insoluble dans l'eau pure; mais, lors du traitement par l'eau acidulée, il en passe cependant, dans l'extrait, en même temps que les autres matières organiques, des quantités appréciables. La quantité de digitaline qui se dissout est encore plus abondante, lorsqu'on humecte d'abord avec de l'acide acétique cristallisable la substance pas trop riche en eau et qu'ensuite on épuise par l'eau. Ce procédé convient très bien pour la recherche directe des principes de la digitale dans les organes.

§ 294. **Procédé de Homolle.** — *Homolle* isole la digitaline française des matières organiques par le procédé suivant¹:

¹ Paton a modifié cette méthode de la manière suivante: Il mélange les extraits aqueux décolorés par le noir animal avec de l'acétate neutre

On sépare par expression les liquides des parties solides; on dessèche ces dernières avec précaution; le résidu pulvérisé est épuisé par un traitement alcoolique 2 ou 3 fois répété; on agite d'autre part les liquides avec du chloroforme et l'on redissout également dans l'alcool le résidu de l'évaporation chloroformique. Les deux liquides alcooliques sont réunis, mélangés à de l'hydrate plombique récemment précipité et filtrés après quelque temps de contact; on décolore avec le noir animal et on évapore à consistance de sirop. On épuise ce sirop par le chloroforme. Le liquide chloroformique est évaporé avec précaution; il suffit de reprendre le résidu par de l'alcool marquant 50° pour séparer quelques impuretés. Ce procédé réussit dans beaucoup de cas, mais il ne permet pas, comme le mien, de séparer la digitaline de la digitaléine. Je ne veux pas parler du procédé suivi par *Tardieu* et *Roussin* (procès Lapommeraiie), et plus tard par *Grandeau*; il n'a plus qu'un intérêt historique et ne fournit du reste qu'un extrait très impur. Pour la modification du procédé de *Stas*, dans laquelle la digitaline est extraite par l'éther de sa solution acide, voyez *Otto* (*Instruction sur la recherche des poisons*). Je n'ai pu jusqu'à présent m'occuper de la digitoxine et de la digitonine. Je ne sais si en se servant de ma méthode de séparation on les extrait ou on ne les extrait pas en même temps. Au point de vue pratique, leur présence dans les extraits obtenus par agitation est indifférente, puisqu'elles donnent les principales réac-

de plomb, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité; il filtre et il précipite le liquide filtré par l'acétate basique de plomb et une solution alcoolique d'ammoniaque (12 parties d'acétate basique, une partie de liqueur de *Dzondius*). Le précipité est séparé par filtration, suspendu dans l'eau, décomposé par l'hydrogène sulfuré et filtré de nouveau. La digitaléine doit se trouver dans le filtratum. La digitaline est extraite par le chloroforme du précipité de sulfure de plomb. Le précipité de digitaline obtenu par l'acétate basique de plomb et la solution alcoolique d'ammoniaque doit être gélatineux, et il doit prendre une couleur chair ou chevreuil au contact de l'acide sulfurique concentré. Le précipité de picrotoxine obtenu de la même manière doit, au contraire, être boueux et se colorer en jaune safran par l'acide sulfurique; celui de la solanine est sablonneux, l'acide sulfurique lui communique une couleur chevreuil foncé, et il devient violet, puis bleu avec le sucre et l'acide sulfurique. Voy. *Zeitschr. f. anal. Chem.*, t. XXIII, p. 22 (1884).

tions de la digitaline, ce qui pour le moment nous suffit.

§ 295. **Caractères chimiques des principes de la digitale.** — La *digitaline* est un corps neutre, inodore, incolore et cristallisé généralement en masses globuleuses. Elle fond par l'action de la chaleur en un liquide incolore qui brunit quand on chauffe trop; la décomposition est accompagnée d'un dégagement abondant de vapeurs blanches. L'eau distillée n'en dissout que des traces, même à la température de l'ébullition. L'alcool la dissout facilement, ainsi qu'un mélange d'alcool et de chloroforme. La solution a une saveur amère. L'alcool faible en dissout moins que l'alcool fort. L'éther absolu, le chloroforme pur et la benzine en dissolvent peu.

La *digitaléine* est soluble en toutes proportions dans l'eau, ainsi que dans l'alcool faible et même dans l'alcool concentré et l'éther. Ses solutions ont une saveur amère et âcre. Elle est insoluble dans la benzine; elle est facilement enlevée par le chloroforme, surtout lorsqu'on l'agite avec ce dernier.

La *digitoxine* est cristalline, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther, facilement soluble dans l'alcool absolu froid, encore plus facilement dans le même liquide bouillant.

La *digitonine* est blanche, amorphe, non hygroscopique, soluble en toutes proportions dans l'eau. Ses solutions aqueuses moussent, comme aussi celles de la digitaléine. L'alcool absolu la dissout difficilement à froid, plus facilement à chaud. Un mélange d'alcool et de chloroforme dissout également la digitonine, mais non le chloroforme seul, la benzine, l'éther, etc.

Parmi les *réactions* les plus importantes de ces quatre corps, nous citerons les suivantes :

1. L'*acide chlorhydrique* colore la digitaline cristallisée en vert jaune, la digitaléine amorphe en jaune clair, la digitonine, à l'ébullition, en rouge grenat ou violet, la digitoxine en vert jaune.

2. L'*acide sulfurique concentré* dissout la digitaline en brun verdâtre ou brun noir, la digitaléine en rougeâtre, la digitoxine en vert ou brun noir, la digitonine en rouge brunâtre. Cette dernière donne à froid avec l'acide sulfurique étendu de

2 ou 3 parties d'eau, comme avec l'acide chlorhydrique, une solution incolore, qui, chauffée, passe successivement au rouge, au rouge grenat et au rouge violet, comme cela a lieu à chaud avec l'acide chlorhydrique. Ces réactions peuvent servir à distinguer la digitonine des trois autres principes de la digitale et de la saponine. Les bi et trihydrates de l'acide sulfurique réagissent sur la digitaline et la digitaléine comme l'acide concentré.

3. L'acide sulfurique et les acides biliaires colorent en rouge la digitaline, la digitaléine et la digitonine, qui sont des glucosides, mais non la digitoxine, que cette réaction distingue des trois premières.

4. L'acide sulfurique et le brome donnent avec la digitaline et la digitaléine la coloration rouge ou violette déjà décrite dans le § 159, 16, *h*, coloration qui passe au vert émeraude ou au vert mat lorsqu'on ajoute de l'eau. Pour les deux corps, cette réaction se produit encore avec 0,0001 gr. et avec 0,0002 gr. de digitaline commerciale. La digitonine en solution sulfurique est à peine altérée par le brome, et la digitoxine pas du tout.

5. Si l'on dissout la digitaline dans un mélange à parties égales d'acide sulfurique concentré et d'alcool, et si l'on chauffe jusqu'à l'apparition d'une coloration jaunâtre, ce mélange est coloré en vert bleuâtre par une goutte de solution de perchlorure de fer. Lafon, qui a indiqué cette réaction, l'a obtenue d'une manière très nette avec 1 milligr., et il a pu encore la reconnaître avec 1/10 de milligr. Comme il ne l'a produite qu'avec les diverses sortes françaises (*Duquesnel, Nativelle, Miahle, Homolle, etc.*), il est probable qu'elle appartient spécialement à la digitaline proprement dite.

6. L'acide tannique précipite la digitonine et la digitaléine.

7. La solution ammoniacale d'acétate neutre de plomb précipite aussi ces deux corps¹. Je ne puis m'occuper ici des produits de dédoublement des quatre principes de la digi-

¹ Pour d'autres réactions de la digitaline, voy. Flückiger, *N. Jahrb. f. Pharm.*, t. XXXIX, p. 129, et Homolle, *Union médicale*, 1872. Je citerai encore la coloration verte (indiquée par Flückiger), que l'on obtient en traitant à chaud la digitaline de Nativelle par l'acide phosphorique sirupeux ou la chauffant avec du chloral anhydre.

tale; ce que l'on sait à leur sujet est indiqué dans le travail cité de *Schmiedeberg*.

La réaction avec l'acide sulfurique et l'eau de brome pourrait donner lieu à des confusions avec la delphinine, ainsi qu'avec la solanine, peut-être aussi avec la brucine, la physostigmine et la vératrine; la digitaline peut cependant être distinguée assez facilement de tous ces alcaloïdes. La coloration de la solution de brucine pâlit très rapidement, tandis que la solution de digitaline ne se décolore que dans l'espace de quelques heures (les réactions avec l'acide azotique et le protochlorure d'étain sont tout à fait différentes). La coloration de la solution de vératrine est beaucoup plus foncée et plus persistante; en outre, les réactions avec l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique bouillant ne se ressemblent pas, et la digitonine partage seule la réaction avec le dernier acide. La réaction de la solanine ne se produit qu'avec un grand excès d'eau bromée (l'eau iodée, l'acide sulfosélénique, l'acide sulfurique alcoolisé, etc., permettent aussi d'établir la distinction). La réaction de la delphinine est très fugace, et en outre cette dernière se dissout très facilement dans l'éther. La réaction physiologique de la physostigmine met à l'abri des erreurs.

§ 296. **Expérimentation physiologique.** — Il est très important pour la digitaline et la digitaléine d'instituer des expériences physiologiques. Une quantité très faible de ces substances, 0,0012 gr., injectée sous la peau des grenouilles, produit un ralentissement des mouvements du cœur et son arrêt en systole¹.

§ 297. **Convallamarine et poisons du cœur de la scille.** — Nous avons encore à parler de quelques substances qui agissent comme la digitaline ou peuvent être isolées par un procédé analogue.

La *convallamarine*, dont les propriétés ont été étudiées d'une manière approfondie par *Walz* et *Marmé*, offre avec la digitale beaucoup d'analogie dans ses réactions physiologiques. *Brandt* a pu s'assurer que son action sur le cœur de la grenouille était en tout analogue à celle de la digitaline.

¹ Voy., par exemple, *Fagge* et *Stevenson*, *Pharm. Zeitsch. für Russland*, t. VI, p. 186, et *Pharmaceutical Journal and Trans.*, t. V, p. 421.

Ce corps est soluble dans l'eau. L'acide sulfurique concentré le dissout; sa solution d'abord jaune devient rouge brunâtre, et prend, quand elle attire l'humidité atmosphérique (ou quand on ajoute un peu d'eau), une teinte violette qui se manifeste d'abord sur les bords. Cette réaction se rapproche de celle que présente la vératrine et la digitonine; l'acide chlorhydrique réagit de la même manière sur ces trois substances, mais le tannin les différencie (la convallamarine n'est pas précipitée). Elle se distingue en outre de la digitaline par la réaction de l'acide chlorhydrique et par l'action de l'eau bromée sur sa solution sulfurique; elle devient brune; une coloration violette ne se produit que lorsque le mélange attire de l'humidité.

La *convallarine*, qui est un glucoside insoluble que l'on retire également des fleurs du *Convallaria maïlis* (sceau de Salomon), se comporte comme la convallamarine avec l'acide sulfurique, mais n'en possède pas les propriétés physiologiques. Ces deux substances se comportent avec le réactif de *Fröhde* comme avec l'acide sulfurique.

J'ai voulu m'assurer si elles pouvaient être confondues avec la digitaline, et j'ai soumis au traitement indiqué plus haut 30 grammes de fleurs desséchées de *convallaria*. La solution acétique épuisée par de l'eau, puis purifiée par l'alcool, n'abandonna à l'éther de pétrole qu'une trace d'un corps blanc ayant l'odeur des fleurs de muguet. La benzine enleva des quantités plus grandes d'une substance amorphe, qui ne fut colorée qu'en brun par l'acide sulfurique et le réactif de *Fröhde*. Le chloroforme se comporta comme la benzine, et l'alcool amylique enleva des quantités encore plus considérables d'un corps brun, qui se colora passagèrement en jaune par l'acide sulfurique et le réactif de *Fröhde* et redevint brun; l'acide sulfurique bromé ne le colora point en rouge. La solution alcaline ne céda aucun principe actif à la benzine et à l'éther de pétrole, mais elle abandonna à l'alcool amylique un corps qui présentait les caractères de la convallamarine. Le principe que le chloroforme avait enlevé à la solution acide fit tomber au bout de 21 minutes les contractions du cœur d'une grenouille de 28 à 0. Le corps dissous par l'alcool amylique était encore plus actif et se comporta comme la digitaline; injecté dans la

cuisse, il paralysa très rapidement le train postérieur. La substance isolée de la solution alcaline par l'alcool amylique se comporte comme le corps retiré de la solution acide, mais d'une manière un peu plus faible. Je me suis assuré, par des essais entrepris sur le glucoside pur, que si le corps extrait des solutions alcalines ne donnait pas les réactions chimiques de la convallamarine, cela ne tenait qu'à des impuretés, car, tandis que de la solution acide il passait à peine des traces de convallamarine dans l'éther de pétrole et la benzine, le chloroforme et surtout l'alcool amylique enlevaient des quantités considérables de la substance amère.

Dans un empoisonnement par la convallamarine, on pourra réussir à retirer de la solution acide, à l'aide du chloroforme ou de l'alcool amylique, la substance agissant comme la digitaline dans un état de pureté assez grande pour qu'elle prenne avec l'acide sulfurique et un peu d'eau la coloration rouge ; mais, si l'on n'obtient que la substance impure, elle donnera bien la réaction physiologique, et non celle avec le brome et l'acide sulfurique. Je ferai encore remarquer qu'avec la convallamarine on n'a pas besoin du brome pour obtenir la coloration rouge.

La *scillipicrine*, la *scillitoxine* et surtout la *scillaine*, préparée par *Järmerstedt*, agissent comme la digitale. Au point de l'énergie de son action, la dernière peut être comparée à la digitoxine. Je me suis assuré qu'en traitant d'après ma méthode les bulbes de scille on peut, en agitant les extraits acides avec du chloroforme, isoler un toxique agissant sur le cœur.

Suivant *Järmerstedt*, la *scillaine* est un glucoside difficilement soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool, donnant avec l'acide chlorhydrique une solution rougeâtre, qui laisse déposer lorsqu'on la chauffe des flocons verts, et avec l'acide sulfurique concentré une liqueur d'abord brune, offrant plus tard une fluorescence verte et qui est colorée en rouge brunâtre par le brome.

La *scillipicrine* est très hygroscopique, facilement soluble dans l'eau, tandis que la *scillitoxine* est insoluble dans ce liquide et dans l'éther, facilement soluble dans l'alcool, soluble en rouge devenant brun dans l'acide sulfurique con-

centré; avec l'acide azotique, elle devient rouge, puis orangée et verte.

§ 298. **Elléborine et nériodorine.** — L'*elléborine* est un des principes actifs des racines des ellébore noir, fétide et vert. D'après les recherches de A. Husemann et Marmé, l'action de ces plantes serait due à deux glucosides, l'*elléboréine* et l'*elléborine*. La première est soluble dans l'eau, mais elle est précipitée de sa solution par le phosphomolybdate et le phosphotungstate de soude, ainsi que par le tannin. Elle est blanche, hygroscopique, d'une saveur sucrée et amère, et elle provoque l'éternuement. Elle se dissout difficilement dans l'alcool absolu et est à peine soluble dans l'éther. L'acide sulfurique concentré la dissout presque instantanément en la colorant en rouge foncé magnifique (cette réaction se produit avec la préparation originale qui m'avait été donnée par Marmé, mais il n'en fut pas de même avec celle que l'on rencontre depuis quelque temps dans le commerce). L'acide bihydraté agit comme l'acide concentré, l'acide trihydraté plus lentement. La solution dans l'acide chlorhydrique est incolore (§ 161, V, 1, b, β).

L'*elléborine* est difficilement soluble dans l'eau et dans l'éther, facilement soluble dans l'alcool et le chloroforme. L'acide sulfurique concentré la colore peu à peu en violet. De ces deux glucosides, c'est l'*elléboréine* qui offre pour nous le plus d'intérêt, car son action est assez puissante et ressemble beaucoup à celle de la digitaline. Le chloroforme et l'alcool amylique l'enlèvent aux solutions aqueuses acidulées. Je me suis assuré que ces deux dissolvants enlevaient aux infusions acides de racines d'ellébore vert et noir un corps qui présentait les plus grandes analogies avec l'*elléboréine*, et qui souvent était assez pur de premier jet pour produire la réaction de l'acide sulfurique avec une grande netteté. L'éther de pétrole et la benzine isolent ensuite à la solution acidulée un second principe qui est inactif au point de vue physiologique, mais qui se colore en violet, puis en bleu verdâtre et enfin en brun par l'acide sulfurique concentré (voy. § 161, III, 2, a)¹. Je mentionnerai encore la réaction de l'acide sulfurique (§ 159, 16, a), et je ferai remar-

¹ Voy. aussi *Beitr. z. gerichtl. Chemie*, p. 45.

quer que l'elléboréine a été recherchée inutilement par *Heide* dans l'urine d'animaux empoisonnés avec cette substance, et qu'il ne l'a pas non plus retrouvée dans le foie, le cœur, les reins et les muscles de ces animaux.

La *nériodorine*, glucoside isolé, dans mon laboratoire, du *Nerium odorum*, par *Greenish*, est aussi un poison du cœur. Elle est facilement soluble dans le chloroforme, difficilement soluble dans l'eau, et elle peut être isolée par agitation avec le premier liquide. La *nériodoréine*, qui accompagne la *nériodorine*, est au contraire difficilement soluble dans l'eau, mais peut aussi être extraite par le chloroforme.

La *nériodorine* est insoluble dans l'éther de pétrole, la benzine, le sulfure de carbone, difficilement soluble dans l'éther, facilement soluble dans l'alcool. L'acide sulfurique la dissout en brun jaune; le brome ou l'acide azotique rendent la solution violette; le réactif de *Fröhde* la dissout en violet rougeâtre, puis en violet bleuâtre. Le perchlorure de fer colore la solution aqueuse de la *nériodorine* en brun rougeâtre; 0,0016 gr. de *nériodorine* ralentirent chez une grenouille les battements du cœur, qui en 14 minutes tombèrent de 70 à 12; 0,0032 gr. la tuèrent en 1 heure 1/2.

Je dois aussi attirer l'attention sur l'*évonymine*, autre poison du cœur récemment découvert. Elle a été isolée de l'écorce de l'*Evonymus atropurpureus*¹. Elle est cristalline, difficilement soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool; à la dose de 1/15 à 1/10 de milligr., elle produit chez les grenouilles les effets caractéristiques de la digitaline.

§ 299. **Saponine.** — *Malapert* a appelé l'attention sur les propriétés toxiques de la saponine, et son action sur le cœur a été décrite avec détails par *Pelikan*, par *Buchheim* et *Eisenmeyer* et par *Köhler*. La saponine du commerce donne souvent avec l'acide sulfurique et le brome une réaction analogue à celle de la digitaléine. Mais la saponine pure, traitée par l'acide sulfurique concentré pur, se colore en brun, et lorsqu'on abandonne le mélange au contact de l'air il devient bleu violet ou rouge à partir des bords. Avec

¹ Rowin, *Exp. pharm. Unters. über das Evonymin*. Diss. Dorpat, 1884.

les acides sulfuriques bi et trihydraté, cette saponine se colora à peine tout d'abord, mais prit plus tard une belle couleur pourpre. Avec le réactif de *Fröhde*, elle devint brunâtre; plus tard, la couleur passa au violet, mais en certains points seulement. En soumettant 30 gr. de racine de saponaire pulvérisée au traitement d'extraction des alcaloïdes, je n'ai pu retirer, à l'aide de l'éther de pétrole, aucun principe actif de l'extrait aqueux acidulé. La benzine enleva plus de matières à cet extrait; le résidu laissé par ce dissolvant se comporta avec l'acide sulfurique et le brome comme celui obtenu de la même manière avec la digitaline. Il colorait en brun le réactif de *Fröhde*. L'alcool amylique et le chloroforme dissolvaient encore plus de matières, et les résidus laissés par ces liquides donnaient également les réactions avec l'acide sulfurique et le brome, de sorte qu'au premier abord il était difficile de les différencier d'avec celles de la digitaline. Mais plus tard on s'aperçut que la coloration de la solution sulfurique mélangée avec du brome persistait beaucoup plus longtemps qu'avec la digitaline. Elle se produisait encore même lorsque le résidu était dissous dans un mélange de 2 équiv. d'eau et de 1 équiv. d'acide sulfurique hydraté et la solution traitée ensuite par le brome. *La coloration rouge persista pendant 24 heures et plus, lorsque la solution dans l'acide sulfurique concentré était, après addition de brome, mélangée peu à peu avec son volume d'eau.*

Cette réaction établit la différence entre la substance extraite de la saponaire et la digitaline. *Brandt* s'est assuré que la première possédait une action très énergique sur le cœur de la grenouille. *Buchheim* et *Eisenmeyer*, ainsi que *Köhler*, ont signalé d'autres caractères distinctifs, qui se manifestent lorsqu'on applique le corps localement (anesthésie locale) ¹.

De la solution de la racine de saponaire rendue ammoniacale, les quatre dissolvants enlevèrent des substances analogues à celles qu'ils avaient isolées de la solution acide. Avec l'éther de pétrole je n'ai pu rien enlever d'une solution aqueuse de saponine pure acidulée par l'acide acétique.

¹ Voy. aussi *Die locale Anästhesirung durch Saponin*, von H. Köhler, Halle, 1873.

L'extrait par la benzine se colora en brun par l'acide sulfurique et devint peu à peu rougeâtre par l'acide sulfurique et le brome. L'alcool amylique enleva plus de matière; son résidu ne devint rougeâtre que peu à peu aussi bien avec l'acide sulfurique seul qu'avec le brome, et la coloration était surtout intense lorsqu'on n'ajoutait que très peu de brome. La solution acide se comporta avec le chloroforme comme avec l'alcool amylique; 1 centigr. de cette saponine fut sans action sur le cœur d'une grenouille.

Parmi les autres caractères de la saponine, nous mentionnerons encore la grande quantité de mousse qui se produit lorsqu'on agite ses solutions dans l'eau et les lessives alcalines. Les solutions aqueuses de saponine sont troublées à froid, d'après *Köhler*, par l'infusion de noix de galle, le ferricyanure de potassium et le sulfocyanure de potassium; à chaud, par l'acétate de zinc, le perchlorure de fer, le protochlorure d'étain et l'acide arsénieux. L'azotate d'argent et la solution alcaline de cuivre sont réduits lentement à l'ébullition. Le chlorure d'or et le bichlorure de mercure ne produisent aucun changement. L'eau de baryte et l'acétate de plomb basique donnent des précipités blancs. L'acide phosphorique, d'après *Köhler*, ne produit à chaud aucune coloration qui pourrait servir à établir la distinction avec la digitaléine et la digitaline.

En soumettant à l'extraction par le procédé spécial recommandé pour la digitaline 30 gr. de racine de saponaire, j'ai pu retirer le principe actif surtout à l'aide de l'alcool amylique.

L'écorce de *quillaya* traitée de la même manière m'a fourni à peu près les mêmes résultats.

On voit, par suite, qu'on ne saurait confondre l'empoisonnement dû à la digitale avec celui par la saponaire, la saponine et le quillaya. Il faut aussi ne pas oublier, outre la différence dans l'action physiologique, la possibilité de produire avec l'acide sulfurique et l'eau seuls, sans brome, la coloration rouge, qui persiste même après addition d'une grande quantité d'eau¹. De nombreux empoisonnements dus à l'ingestion de décoctions de racine de saponaire et

¹ Voy. Christophson, *Unters. über d. Saponin*. Diss., Dorpat, 1874.

d'écorce de quillaya ont du reste été signalés dans ces dernières années. (Pour la distinction d'avec la digitonine, voy. § 295, 1 et 2.)

Dans un autre ouvrage (*Beitr. zur ger. Chemie*), j'ai déjà fait pressentir que l'action de la racine des saponaires rouge et du Levant, de l'écorce de quillaya et des semences de la nielle (*Agrostemma githago*) pouvait ne pas être due uniquement à la saponine. Les expériences effectuées dans mon laboratoire par *Christophson* ont prouvé qu'il devait en être ainsi ¹. *Christophson*, qui a aussi constaté qu'il n'y a aucune différence entre les saponines de ces quatre drogues, a trouvé (ce qui a été confirmé par *Böhm*) que plus la saponine est pure, moins elle a d'action, et que les produits secondaires provenant de son épuration agissent beaucoup plus énergiquement sur les animaux. Il en est de même pour le *Polygala senega*.

§ 300. **SénéGINE.** — La *sénéGINE*, dont l'identité avec la saponine est probable, est d'abord colorée en jaune pur par l'acide sulfurique, puis peu à peu en rouge jaunâtre, qui passe graduellement au violet rougeâtre, quand le mélange est abandonné à lui-même. Avec l'acide sulfurique et le brome je n'ai pas pu obtenir de stries rouges ou violettes. Le réactif de *Fröhde* et les acides sulfuriques bi et trihydraté colorent la *sénéGINE* en brun; cette couleur passe lentement au rougeâtre avec le premier, et au rouge intense avec les derniers, au bout de plusieurs heures. Elle agit très faiblement chez les grenouilles. En soumettant 30 gr. de racine de *Polygala senega* pulvérisée à mon procédé de recherche des alcaloïdes, etc., j'ai obtenu les mêmes résultats qu'avec la racine de saponaire.

§ 301. **Smilacine.** — La *smilacine* agit, d'après *Pelikan*, comme la saponine, mais avec moins d'énergie. *Hirschhorn* ne la considère pas comme un glucoside, et pour *Flückiger*, c'est un mélange dont l'élément essentiel est la *parilline*. L'acide sulfurique et le réactif de *Fröhde* la dissolvent avec une couleur d'abord brune, et ensuite rouge. Les acides sulfuriques bi et trihydraté ne donnent que des solutions peu colorées. Mais on peut, en ajoutant avec précaution de l'eau dans la solu-

¹ Voy. aussi Köhler, *loc. cit.*

tion sulfurique brune, produire la coloration rouge. L'acide sulfurique et le brome ne la colorent qu'en brun. A la dose de 0,005 gr., elle est tout fait sans action sur les grenouilles.

En traitant 30 gr. de *salsepareille* d'après la méthode employée pour la digitaline, on obtint des solutions auxquelles la benzine et l'éther de pétrole n'enlevèrent aucune substance ayant les caractères de la smilacine, que l'on observe au contraire avec les extraits provenant de l'agitation avec le chloroforme et surtout avec l'alcool amylique; ces deux derniers extraits manifestaient en outre une action physiologique. Le résidu de la solution chloroformique fit tomber chez une grenouille, en 52 minutes, les pulsations du cœur de 40 à 0; le cœur s'arrêta pendant quelques minutes, après une diastole, puis recommença à battre, et après 10 minutes on put compter de nouveau 28 contractions très faibles. Comme l'ont montré les recherches plus récentes de *Flückiger* et *Otten*, la *salsepareille* renferme un principe qui, par ses propriétés essentielles, se rapproche de la saponine.

§ 302. **Gratioline.** — Dans un cas d'empoisonnement par la *gratioline* ou la *gratiolle*, on pourrait essayer d'isoler le poison d'après une méthode analogue à celle recommandée par *Homolle* pour la recherche de la digitaline. La *gratioline* peut aussi être facilement enlevée à sa solution acide par la benzine (et le chloroforme). On pourrait purifier le toxique isolé au moyen de l'alcool absolu, qui ne le dissout pas.

La *gratioline* est blanche, cristalline, soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Elle a une saveur amère; après une ébullition d'une heure avec de l'acide sulfurique étendu, elle se dédouble en sucre et en *gratiolurétine* et *gratiolé-tine*. L'acide sulfurique la dissout en orangé, puis en rouge magnifique, le réactif de *Fröhde* en orangé, puis en brun et vert; l'acide sulfurique et le brome la colorent en brun vert, puis en brun, mais non en rouge. L'acide azotique fumant la dissout en orangé, et l'eau la sépare de cette dissolution. Pour la distinguer de la digitaline, on peut se servir de la réaction avec l'acide sulfurique et le brome, et de l'acide sulfurique pour la différencier d'avec l'elléborine. La saponine en solution sulfurique se comporte différemment avec l'eau. Avec la *gratioline*, l'eau ne produit instantanément qu'une nuance rougeâtre, qui passe rapidement à l'orangé.

PICROTOXINE

§ 303. **Généralités.** — La *picROTOXINE* est le principe actif des semences de l'*Anamirta cocculus*, que l'on trouve dans le commerce sous le nom de *coque du Levant*. On a observé quelquefois chez l'homme des empoisonnements suivis de mort dus à l'ingestion de cette substance. Les coques du Levant sont parfois employées pour communiquer à la bière une saveur amère et un effet enivrant; on se sert surtout dans ce but d'un extrait aqueux, qui est expédié d'Angleterre. L'emploi des coques du Levant pour la pêche, qui dans quelques contrées est très considérable, doit également être mentionné. La picROTOXINE est généralement mise au nombre des substances organiques non azotées dites indifférentes; elle paraît cependant se comporter comme un acide faible. Les coques du Levant en renferment 5 p. 100 de leur poids, d'après *Gaabe*. Elle manque dans l'enveloppe de ces semences; on a cru avoir trouvé dans cette enveloppe deux alcaloïdes végétaux, la *ménispermine* et la *paraménispermine*, qui n'auraient pas de propriétés toxiques. L'existence de ces corps n'a pas été confirmée par les nouvelles recherches effectuées dans mon laboratoire. Je crois, pour ma part, que les coques du Levant renferment, outre la picROTOXINE, une autre substance vénéneuse, mais jusqu'à présent ce point n'a pas encore été élucidé par des expériences.

§ 304. **Action physiologique.** — On a décrit les symptômes qui accompagnent l'empoisonnement par la picROTOXINE¹. L'autopsie ne révèle rien de particulier. Le passage de ce poison dans le sang n'a pas jusqu'à présent été constaté chimiquement. *Langley* a retiré une fois de la picROTOXINE de l'estomac d'un chat empoisonné. J'ai fait faire par le *Dr Chlopinsky* une série d'expériences qui permettent de se rendre compte de la manière dont le poison se diffuse dans l'organisme. Ces expériences ont montré que (chez les chats) la picROTOXINE administrée à dose mortelle pouvait être

¹ Voy. Tschudi, *Die Kokkelskörner und das Pikrotoxin*, Saint-Gall, 1847; Falk, *Deutsche Klinik*, 1853, p. 47; Röber, *Arch. f. Physiol.*, 1869; Planat, *Bull. gén. de thérap.*, 1875, etc.

retrouvée dans l'estomac, l'intestin, les matières vomies et généralement aussi dans le foie; le sang et les reins en renferment également des traces. En employant des doses non mortelles, on retrouva une partie du toxique dans l'urine, mais non dans les excréments solides de l'intestin.

De la chaire d'une perche de 245 gr. qui avait été tuée avec de la picrotoxine, je n'ai pu retirer assez de toxique pour pouvoir obtenir des réactions chimiques ou physiologiques (sur un cyprin de 50 gr.).

La picrotoxine se décomposa assez rapidement dans les matières en putréfaction, de sorte qu'au bout de 25 jours il ne fut plus possible de la retrouver dans l'urine; dans le sang et les aliments, on ne put en retrouver que de petites quantités.

Au bout de 8 jours, on put encore en retirer du cadavre d'un chat ¹.

§ 305. **Recherche de la picrotoxine dans la bière.** — *Herapath* ² recherche ce corps dans la bière à l'aide du charbon animal; son procédé est analogue à celui que *Hofmann* et *Graham* ont proposé pour la recherche de la strychnine. *Lösch* s'en est servi dernièrement pour analyser quelques bières de Saint-Petersbourg. Je ne recommanderai néanmoins pas cette méthode, car sa sensibilité dépend trop de l'état physique du charbon.

Le procédé de *Schmidt*, que j'ai vérifié en 1862 ³, me paraît plus rigoureux; il se base sur la non-précipitation de ce corps en solution aqueuse par l'acétate basique de plomb et sur son extraction des solutions acides par l'alcool amylique et l'éther ⁴. On évapore la bière à consistance sirupeuse, puis on la délaye dans une quantité suffisante d'eau tiède pour que le liquide ne soit ni visqueux, ni gluant, ni trop fluide; on lui incorpore pour 1 litre de bière 5 à 6 grammes de noir animal de bonne qualité, et on laisse

¹ Chlopinsky, *Der forens. chem. Nachweis der Pikrtowins*, Diss. Dorpat, 1883, et Dragendorff, *Pharm. Zeitsch. f. Russland*, 1884.

² Hill Hassall, *Food and its adulterations*, Londres, 1855, p. 630.

³ *Pharm. Zeitsch. f. Russland*, I, p. 304 et 414.

⁴ Günckel avait constaté le fait pour l'éther, *Arch. f. Pharm.*, t. CXLIV. D'après Palin, la picrotoxine est précipitée par les mélanges d'acétate de plomb basique et d'ammoniaque alcoolisée.

digérer pendant quelques heures. Le liquide filtré et les eaux de lavage du charbon sont précipités jusqu'à refus par de l'acétate de plomb; on filtre ensuite le liquide ¹, dont le volume doit être le 1/3 de celui de la bière employée, et on l'agite longtemps avec 5 ou 10 p. 100 d'alcool amylique. On décante l'alcool et on renouvelle le traitement avec une nouvelle quantité de dissolvant; l'évaporation des liquides amyliques doit se faire à une température très basse; on redissout le résidu dans de l'alcool marquant 50°, et on évapore le nouveau liquide filtré avec précaution. On reprend par de l'eau bouillante acidulée par quelques gouttes d'acide sulfurique, on décolore par le charbon animal et l'on agite le liquide filtré refroidi avec de l'éther. Ce dissolvant laisse déposer la picROTOXINE par l'évaporation spontanée. Pour l'obtenir parfaitement pure, il suffit de la faire recristalliser un certain nombre de fois dans de l'alcool étendu ou de la redissoudre dans de l'eau sulfurique pour l'enlever de nouveau à l'aide de l'éther. *Schmidt* a pu retrouver ainsi 0,4 gr. de picROTOXINE dans un litre de bière; il a également retiré de la même manière la picROTOXINE contenue dans l'extrait de 6 à 8 gr. de coque du Levant; j'ai moi-même pu retrouver des quantités encore plus petites.

J'ai trouvé avantage à modifier légèrement ce procédé; j'ajoute un excès d'acétate de plomb, que j'élimine par l'hydrogène sulfuré; le sulfure de plomb qui se précipite entraîne avec lui d'autres matières colorantes. Cette manière de faire m'a rendu de grands services dans l'analyse des bières foncées (porter, etc.). Je dessèche le précipité, après lavage, et je l'épuise par de l'éther, qui lui enlève la petite quantité de picROTOXINE qui a été entraînée mécaniquement. On pourrait faire subir le même traitement au noir animal qui a servi à la première décoloration.

J'éviterai dorénavant l'emploi du charbon. J'ajouterai au liquide évaporé à consistance sirupeuse 4 ou 5 fois son volume d'alcool à 90-94°; je filtrerai après 24 heures. Un grand nombre de corps étrangers seront ainsi précipités. Le liquide alcoolique sera évaporé à siccité, acidulé par de

¹ On recommencerait la décoloration par le charbon s'il était trop coloré.

l'acide sulfurique affaibli et soumis à plusieurs reprises à l'action de l'alcool amylique (ou du chloroforme), qui dissout la picrotoxine; à partir de ce moment, je suivrai exactement le procédé de *Schmidt*. On pourrait même isoler au préalable un certain nombre de corps résineux en agitant la solution acidulée une ou deux fois avec de la benzine ou de l'éther de pétrole, qui ne dissolvent pas la picrotoxine. Le chloroforme l'enlève facilement à une solution acide (voy. § 161); aussi peut-on s'attendre à la retrouver, quand dans la recherche des alcaloïdes on traite les solutions acides par ce dissolvant. *Otto* recommande l'extraction par l'éther; mais je préfère l'emploi de l'alcool amylique; la même recommandation est faite par *Köhler*, qui a publié sur la picrotoxine un travail qu'on lira avec beaucoup d'intérêt¹. Je reviendrai dans le § 329 sur cette méthode, que j'ai employée plus tard pour l'analyse de la bière.

Dans les expériences faites par *Chlopinsky* et moi, nous avons, en suivant le procédé ordinaire de séparation des alcaloïdes, isolé la picrotoxine des organes, des excréments, etc., en agitant les extraits *acides* avec le *chloroforme*. Les résidus de la première agitation chloroformique furent redissous dans l'eau bouillante, filtrés, acidifiés, et de nouveau agités avec du chloroforme, et cette purification fut renouvelée deux fois. La picrotoxine extraite de la bière doit être ainsi purifiée, si l'on veut obtenir une réaction colorée parfaitement nette.

§ 306. **Distinction de la picrotoxine d'avec d'autres corps.** — Il ne faudra pas oublier que les alcaloïdes dont il a été question précédemment peuvent accompagner la picrotoxine. On distingue cette dernière de la théobromine par sa réaction avec l'eau de chlore et l'ammoniaque, de la papavérine et de la narcéine par la réaction avec l'acide sulfurique.

§ 307. **Caractères chimiques.** — La picrotoxine cristallise de ses solutions aqueuses et alcooliques en prismes soyeux, incolores, à quatre pans, très flexibles et souvent groupés ou ayant la forme de choux-fleurs². Elle est inaltérable à

¹ *Berl. Klin. Woch.*, 1867, n° 47.

² *Schmidt* recommande de laisser évaporer la solution alcoolique sur une plaque en verre noir; la forme des cristaux se voit plus facilement.

l'air, se dissout dans 150 parties d'eau froide et dans 25 d'eau bouillante. L'eau acidulée, l'éther, l'alcool, l'alcool amylique, le chloroforme et l'ammoniaque la dissolvent avec facilité. La picrotoxine est neutre et possède une saveur amère très prononcée. Elle fond par la chaleur en une masse jaune, qui répand des vapeurs à odeur de caramel, en se charbonnant quand on la chauffe brusquement.

L'acide sulfurique froid et concentré et le réactif de *Fröhde* dissolvent la picrotoxine en lui communiquant une couleur qui varie du jaune d'or au jaune safran; cette solution noircit quand on la chauffe. Les solutions barytique, ferrique, cuivrique, plombique, argentique, aurique et platinique ne la précipitent pas. La solution sulfurique additionnée de quelques parcelles de bichromate devient violette, puis brune; elle réduit les solutions alcalines d'oxyde cuivrique. La solution d'iode ne la précipite pas. *Langley*¹ mêle la picrotoxine avec le triple de son poids d'azotate de potasse; le mélange est mouillé avec de l'acide sulfurique; en y ajoutant un grand excès de soude concentrée, on voit se produire une coloration rouge brique très fugace. *Langley* croit que cette coloration n'est due qu'à une impureté contenue dans la picrotoxine, mais *Köhler* est d'un avis contraire. La strychnine se comporte d'une manière toute différente. Cette réaction a été modifiée par nous de la manière suivante : On dissout la picrotoxine dans un peu d'acide azotique concentré et on évapore rapidement la solution au bain-marie, puis on humecte le résidu avec aussi peu que possible d'acide sulfurique concentré et enfin on arrose avec une solution de soude très concentrée. On put ainsi reconnaître 0,1 milligr. de picrotoxine. Le résidu que l'on obtient après avoir fait agir l'acide azotique doit, d'après *Ogliaro*, se colorer en rouge avec le carbonate de potassium. Voy. aussi § 169.

*Bonnewyn*² décrit aussi d'autres réactions de la picro-

On peut encore se servir d'une lame porte-objet, présentant une petite cavité que l'on recouvre d'une plaque; l'évaporation est ralentie et la forme des cristaux est plus nette.

¹ *Zeitsch. f. anal. Chem.*, t. II, p. 204, et *Köhler, Berl. Klinik. Woch.*, 1867, n° 47.

² *Jahresber. f. Pharm.*, 1874, et *Bullet. de l'Acad. roy. de Médecine de Belgique*, 1871 et 1874.

toxine. J'ai déjà parlé précédemment de la réduction de la solution de *Fehling* par la picrotoxine; je ferai encore remarquer que l'acide picrique (solution au 1/200), en présence du carbonate de potassium (solution au 1/10), est réduit par la picrotoxine, comme par le sucre, et qu'à chaud il se colore en brun rougeâtre. Dans les expériences que j'ai faites avec *Chlopinsky*, nous n'avons pas pu utiliser la réaction avec l'acide azotique et le carbonate de potassium, indiquée par *Ogliaro*.

Un petit échantillon du produit impur obtenu par agitation peut être sacrifié pour une *expérience physiologique sur un poisson*. Suivant *Blasner*, 1 centigr. de picrotoxine (0,4 gr. de coque du Levant) suffit pour tuer en dix heures un poisson de 200 à 300 gr. Nous avons fait des expériences avec des petits cyprins du poids de 5 à 7 gr. Les animaux ne furent employés qu'après avoir séjourné pendant huit jours dans un vase dont l'eau était changée journellement et lorsque tous les sujets faibles furent morts ou eurent été éliminés. Chaque animal fut placé dans un gobelet de verre contenant 250 c. c. d'eau, et la substance à essayer fut ensuite ajoutée à l'eau. Nous avons constaté que la mort était amenée par 1 centigr. de picrotoxine au bout de deux heures 1/2, par 5 milligr. au bout de sept heures, par 1 milligr. au bout de neuf heures environ, par 4 à 6 dixièmes de milligr. au bout de seize heures, et que même avec 2 dixièmes de milligr. on peut observer une issue mortelle en 24 heures. Nous avons démontré, par des expériences particulières, que les produits extraits de cadavres de chats, à l'aide d'un traitement semblable à celui qui avait été suivi pour la recherche de la picrotoxine, n'avaient pas, en l'absence de picrotoxine, d'action toxique sur les poissons.

SANTONINE

§ 308. **Généralités.** — La *santonine* est le principe actif du semen-contra (sommités fleuries ou plutôt boutons à fleurs incomplètement développés de diverses espèces d'*Artemisia*, notamment de l'*Artemisia cina*). Elle est maintenant souvent employée en médecine comme vermifuge. Nous en parlons pour deux motifs : d'abord parce qu'elle provoque, à

dose élevée, des accidents ¹, et qu'ensuite, étant un médicament fréquemment prescrit, l'expert pourra être exposé à la rencontrer dans le cadavre à côté d'autres toxiques ².

A la suite de l'administration de la santonine, la peau devient passagèrement ictérique, et l'urine renferme bientôt une substance qui, comme l'acide chrysophanique, se colore en rouge intense par la potasse ³.

D'après les expériences effectuées dans mon laboratoire par le D^r A. Neumann ⁴, la santonine est résorbée dans l'intestin (chez les chats), et elle peut même l'être complètement lorsque le pylore n'est pas lié. Dix heures environ après l'ingestion par la bouche, de la santonine a pu encore être retrouvée dans l'estomac; le duodénum et l'intestin grêle n'en renfermaient ordinairement que de très faibles quantités, et on n'en retrouva que des traces dans le sang et dans le foie. La santonine paraît passer dans l'urine après avoir été complètement ou à peu près complètement décomposée. La substance que l'on isole en agitant l'urine acide avec du *chloroforme* se distingue de la santonine en ce qu'elle est colorée en rouge non seulement par la solution alcoolique de potasse, mais encore par la solution *aqueuse* de cette base, et en outre elle donne la réaction que *Linde* a indiquée pour la santonine. Lorsque la santonine a été administrée à dose médicinale, on peut généralement retrouver ce produit de décomposition pendant douze heures environ. A la suite de l'ingestion de santonine on peut, à l'aide du chloroforme, isoler des extraits acides du contenu du gros intestin et des fèces une substance offrant une coloration rouge, qu'elle perd lorsqu'on la traite par des alcalis, pour la reprendre ensuite au contact d'un acide. Il résulte de là que la santonine semble être résorbée en majeure partie dans les portions supérieures de l'intestin et qu'elle se transforme en

¹ *The Dublin quart. Journ. of med. science*, 1870, nov., p. 266.

² La santonine est quelquefois employée combinée avec la soude ou avec le protoxyde de mercure.

³ Voy. d'ailleurs *Chem. Centralbl.*, t. X, p. 1094; Kraus, *Ueber Wirkungen d. Santonins*, Tübingen, 1869, et Eckmann, *Upsala Läkarefören*, t. V, p. 237. Empoisonnement par le semen-contra, *Pharm. Centralb.*, t. XV, p. 321.

⁴ Neumann, *Der for. Chem. Nachweis des Santonins*. Diss. Dorpat, 1883. Voy. aussi Lewin, *Berl. Klin. Wochenschr.*, 1883, n^o 12.

deux produits, dont l'un apparaît dans l'urine, tandis que l'autre est éliminé par la muqueuse intestinale. L'acide chlorhydrique du suc gastrique joue peut-être un certain rôle dans cette décomposition. La combinaison sodique de la santonine (*natrum santonicum*) disparaît plus rapidement de l'intestin que la santonine; dans une expérience, elle donna moins du produit de décomposition qui s'élimine par l'urine, mais on trouva aussi dans ce liquide de petites quantités de la substance que l'on rencontre surtout dans le contenu du gros intestin lorsque c'est la santonine pure qui est administrée. Lorsqu'on fit usage de poudre et d'extrait éthéré de *semen-contrà*, il parut passer par l'intestin un peu plus de santonine non décomposée.

§ 309. **Propriétés de la santonine.** — La santonine cristallise en prismes rectangulaires ou en écailles incolores, qui jaunissent rapidement à la lumière (photosantonine). Sa densité est de 1,257 (1,247 d'après *Alms*); elle est inodore; sa solution alcoolique a une saveur amère. Elle se dissout très difficilement dans l'eau, surtout à froid, plus facilement dans l'alcool (elle exige pour sa solution 43 d'alcool à 0,848 de densité à 17° et 2,7 seulement à 80°) et le chloroforme (1 dans 4,35). L'éther n'en dissout que peu (1,72 p. 100). Les acides étendus n'augmentent pas beaucoup sa solubilité dans l'eau; l'eau chlorée la dissout au contraire en grande quantité, mais abandonne après quelque temps des cristaux incolores. L'acide azotique concentré, l'acide acétique ($d = 1,073$), l'acide chlorhydrique ($d = 1,2$) dissolvent la santonine à chaud (*Wittstein*); ces solutions cristallisent aussi par le refroidissement. L'acide phosphorique à 1,25 de densité la dissout à chaud; l'addition d'eau produit un précipité. L'acide sulfurique concentré se comporte de même; cette solution sulfurique, incolore pendant quelque temps, devient rouge à la surface; l'eau n'y produit alors plus de précipité floconneux brun ou rouge. La potasse et la soude, en solutions aqueuses ou alcooliques étendues, dissolvent la santonine; la solution dans la soude alcoolique, rouge tant que toute la santonine n'est pas dissoute, redevient incolore. La solution alcoolique est sinistrogyre $[(\alpha)_D] = -230^\circ$. La santonine, chauffée entre 169 et 170°, fond en une masse qui devient cristalline par le refroidissement; chauffée à une tempéra-

ture un peu plus élevée, elle a perdu la propriété de cristalliser par le refroidissement, mais elle la reprend quand on la maintient pendant quelque temps à la température de 40 ou 50° ou qu'on la soumet à l'influence des vapeurs d'alcool ou d'éther (il suffit encore de la mouiller avec des traces d'acide acétique ou chlorhydrique). A une température pas beaucoup plus élevée que celle de son point de fusion, la santonine répand des fumées blanches qui se condensent sous forme d'aiguilles incolores; chauffés rapidement, la santonine et ses sels brunissent et l'alcool dissout la masse refroidie en se colorant en rouge. L'hypermanganate et le chromate de potassium en solution acidulée par l'acide sulfurique sont réduits lentement par la santonine.

La santonine se comporte comme un acide faible; ses sels alcalins sont solubles dans l'eau et se déposent par le refroidissement des solutions bouillantes; les acides en reprécipitent peu à peu la santonine; le chlorure de calcium, l'acétate de plomb, le sulfate ferreux, le chlorure ferrique, le sulfate de cuivre, l'azotate mercurieux précipitent les solutions des sels alcalins quand elles ne sont pas trop étendues; les précipités calcique, ferreux, plombique et mercurique sont blancs, ceux de cuivre et d'oxyde ferrique sont l'un vert et l'autre jaune.

§ 310. **Recherche toxicologique.** — La présence de la santonine n'entrave en rien la recherche des autres alcaloïdes, car les liqueurs acides n'en dissolvent que des quantités très faibles, que l'agitation avec la benzine et encore mieux avec le chloroforme suffirait à enlever (§ 161, IV) et que l'on retrouverait dans le résidu d'évaporation de la première solution benzénique. La santonine en solution alcaline n'est pas dissoute par la benzine, l'éther, l'alcool amylique et le chloroforme; ces dissolvants ne l'entraînent que lorsqu'elle se trouve dans la solution à l'état de santonine libre. Elle pourrait accompagner la *pipérine* quand on isole ce corps par le procédé indiqué au § 195.

Nous avons extrait la santonine et ses produits de décomposition de mélanges et d'organes d'après deux méthodes différentes, dont la première se rattache au procédé de séparation de la cantharidine, dont il sera parlé dans le § 316. On fait digérer la substance pendant plusieurs heures à 30° avec de l'eau rendue alcaline au moyen de lessive de soude,

on précipite les matières étrangères par trois volumes d'alcool à 96°, on passe avec expression, on distille l'extrait, puis on l'agite avec de la benzine, qui ne dissout pas encore de santonine, on acidifie avec de l'acide chlorhydrique; après décantation de la benzine et de la solution acide, on enlève la santonine par agitation avec de la benzine ou du chloroforme.

Dans la deuxième méthode, on chauffe la substance pendant quelques heures au bain-marie avec un lait de chaux, on passe avec expression, on agite avec de la benzine, on acidifie par l'acide chlorhydrique le liquide aqueux séparé de la benzine et maintenant on isole la santonine par agitation avec de la benzine ou du chloroforme. Avec les matières fécales, le contenu de l'estomac, etc., cette deuxième méthode m'a fréquemment donné de meilleurs résultats que la première (dans 100 gr. d'aliments, j'ai pu encore retrouver 0,01 gr. de santonine). Dans l'analyse du sang, il fut nécessaire de faire suivre le traitement par le lait de chaux d'une précipitation par l'alcool (voy. plus haut).

§ 311. **Réactions de la santonine.** — Parmi les réactions de la santonine, nous nous sommes servi de préférence de celle par la potasse alcoolique mentionnée précédemment; cette réaction réussit surtout bien lorsqu'on expose préalablement pendant quelques heures à la lumière solaire la santonine qui se trouve sur le verre de montre (0,0005 gr.). Nous avons en outre employé la réaction de *Linde*, en la modifiant de la manière suivante : Le résidu à essayer pour santonine fut arrosé avec un mélange de 2 vol. d'acide sulfurique pur et 1 vol. d'eau, et il fut ensuite chauffé sur une toute petite flamme jusqu'à ce qu'il eût pris une coloration jaune. Après refroidissement du mélange, on ajouta une très petite quantité de solution de perchlorure de fer fortement étendue (0,66 p. 100 $\text{Fe}^2 \text{Cl}^6$), qui donnait lieu généralement à un trouble. En chauffant de nouveau, on obtenait alors une belle coloration violette.

Pour la réaction avec le chlorure de zinc, voy. § 159.

On a aussi à faire attention, pour reconnaître la santonine, aux cristaux caractéristiques qui se forment dans les extraits obtenus avec les dissolvants.

Dans les essais relatifs à la recherche des *acides minéraux* et des *acides oxalique, tartrique et citrique* (§ 554),

l'alcool dissoudrait également la santonine. Mais la faible acidité de celle-ci et ses autres propriétés mettront à l'abri de toute confusion. La couleur de l'acide picrique permet de la différencier d'avec ce dernier.

La santonine à l'état de sel pourrait accompagner la *picrotoxine*; on pourrait l'en séparer par précipitation à l'aide de l'acétate basique de plomb. Mais, si l'on avait omis le traitement par ce dernier liquide et si après l'acidification la santonine devenue libre était passée dans l'alcool amylique, la difficile solubilité dans l'eau de la santonine mettrait à l'abri d'une erreur. La santonine pourrait être confondue plus facilement avec la *cantharidine*, car, ainsi qu'on l'a dit, les procédés de séparation de ces deux corps sont les mêmes; mais on peut mettre à profit pour une séparation la grande solubilité de la santonine dans l'alcool, tandis que les propriétés vésicantes de la cantharidine et les réactions colorées de la santonine permettront une distinction facile.

VÉSICANTS : CANTHARIDINE, ANÉMONOL, ANÉMONINE, CARDOL.

§ 312. **Cantharidine.** — La cantharidine est le principe auquel doit être attribuée l'action vésicante des *cantharides*¹ (*Lytta vesicatoria* et *Lytta Pallasii*) et des préparations pharmaceutiques faites avec ces insectes (teintures, pommades, onguents et emplâtres). Ce principe se trouve aussi dans quelques autres espèces du genre *Lytta*, ainsi que des genres *Mylabris*, *Méloé*, etc.

Le public se sert souvent des préparations de cantharides (poudre et teinture) à cause de leurs propriétés aphrodisiaques; de nombreux empoisonnements ont été la suite de cette fâcheuse coutume; on s'en est servi également comme moyen abortif. Je ne sache pas que la *cantharidine* pure ait été employée pour provoquer des empoisonnements mortels². La cantharidine est active même alors qu'elle est com-

¹ Les cantharides du commerce renferment de 0,33 à 0,52 p. 100 de cantharidine. Relativement à d'autres insectes vésicants, je renverrai à un travail de Cooke dans *Pharmaceutical Journ. and Trans.*, 1871, ainsi qu'à Beguin, *Histoire des insectes vésicants*, Soissons, 1874.

² Schroff a fait des expériences physiologiques très dangereuses sur l'homme. *Zeitschr. d. Ges. d. Aerzte in Wien*, année XI, p. 490.

binée aux bases ; ses solutions potassique, sodique et magnésique sont aussi vésicantes qu'elle-même.

§ 313. **Action physiologique de la cantharidine** ¹. — L'ingestion des cantharides ou de la cantharidine amène les accidents suivants. Des vomissements abondants se produisent au bout d'un temps très court (l'expert ne devra jamais négliger l'analyse de ces matières) ; en même temps, la bouche, l'œsophage, l'estomac et les intestins (aussi loin que le poison y a pénétré) deviennent le siège d'une vive inflammation ; le rein et les canalicules rénaux ne sont pris que lorsque de l'urine a été émise après l'ingestion du toxique. Celle-ci dans ce cas est alcaline, albumineuse et renferme en suspension des corps de nature fibrineuse. On a même signalé des empoisonnements mortels dus à l'application immodérée de vésicatoires et surtout de pommades vésicantes. Des chiens et des chats succombent très vite, lorsqu'on leur injecte de petites quantités du toxique par la voie hypodermique ou dans le sang ; les accidents du côté de l'intestin, quoique moins prononcés dans ces cas, se produisent néanmoins ; l'animal vomit et a des évacuations alvines très abondantes ; l'intestin est recouvert d'une couche muqueuse très visible. Les reins et leurs canalicules ne s'enflamment (même quand le toxique a été injecté dans le sang) qu'à la suite de la première émission d'urine.

§ 314. **Absorption et diffusion de la cantharidine**. — La nature chimique de la cantharidine a été méconnue pendant fort longtemps ; envisagée d'abord comme un alcaloïde, tant qu'on la croyait azotée, elle a été rangée ensuite parmi les corps neutres, et l'on a émis les hypothèses les plus singulières pour expliquer l'action physiologique de ce corps insoluble. D'après mes expériences et celles de mes élèves ², la cantharidine doit être envisagée comme l'anhydride d'un acide qui est assez facilement soluble dans les solutions de potasse, de soude et d'ammoniaque et qui se dissout en

¹ J'ai traité ce sujet d'une manière complète dans *Pharm. Zeitsch. f. Russland*, t. VI, p. 1, et *Beitr. z. gericht. Chem.*, p. 234.

² Voy. *Pharm. Zeitsch. f. Russland*, t. III, p. 166, et t. VI, p. 1 et 143 ; Blum, *Beiträge zur Kenntniss des Cantharidins*, Diss. Dorpat, 1865 ; Ra-decki, *Die Cantharidinvergiftung*, Diss. Dorpat, 1866 ; Masing, *Die Salze des Cantharidins mit anorg. Basis*, Diss. Dorpat, 1866.

petite quantité dans les acides sulfurique, phosphorique et lactique. Les combinaisons ainsi produites traversent facilement les membranes animales. Les sels de calcium, de magnésium, d'aluminium et les autres sels métalliques ne sont pas complètement insolubles. Un mélange de cantharidine et de chlorure de sodium soumis à la dialyse communique au liquide extérieur des propriétés vésicantes. La marche de l'empoisonnement indique également que ce corps passe rapidement dans le sang; les liquides digestifs acides et alcalins paraissent également faciliter son absorption. On a démontré d'une manière certaine que de la cantharidine inaltérée se retrouve dans le sang et dans l'urine, et qu'elle détermine par son passage dans les organes génito-urinaires les inflammations de ces organes ¹.

J'ai pu la retirer aussi du foie, des reins, du cœur, du cerveau, des muscles (même après injection hypodermique), du contenu de l'estomac et des fèces. Dans les empoisonnements dus aux cantharides, j'ai isolé la cantharidine dans toutes les parties du tube digestif, où l'examen à la loupe fit découvrir les débris chatoyants des élytres de ces animaux; ce fait nous démontre que l'absorption de la cantharidine n'est jamais totale et qu'on ne doit jamais négliger de procéder à l'analyse des excréments. L'urine renferme presque toujours de la cantharidine quand elle est alcaline et albumineuse. Je n'ai pu retirer aucun principe vésicant du liquide d'un vésicatoire, mais la présence de ce corps dans l'urine des personnes auxquelles on a appliqué un vésicatoire ou de la pommade de cantharides est hors de doute. *Pettenkofer* a retiré du sang d'un enfant, sur le rachis duquel on avait placé quelque temps avant sa mort un vésicatoire, une substance qui avait des propriétés vésicantes.

On a admis pendant longtemps que la cantharidine se décomposait si rapidement, que sa recherche dans un cas d'empoisonnement était regardée comme inutile. Mes expériences ont démontré le contraire, car j'ai pu la retrouver après trois mois dans le cadavre d'un chat conservé dans un endroit chauffé, et je suis persuadé qu'on analyserait avec succès un cadavre inhumé depuis six mois et plus.

¹ Voy. Radecki, *loc. cit.*, et *Pharm. Zeitsch. f. Russland*, t. VI, p. 1.

§ 315. **Immunité pour certains animaux.** — La cantharidine est un corps qui n'est toxique que pour certains animaux, comme le lapin, le chien, le canard ; les hérissons, les poules, les dindes, les grenouilles peuvent l'absorber et l'excréter sans en être affectés. J'ai pu empoisonner mortellement un chat en le nourrissant avec de la viande d'une poule qui avait été nourrie avec des cantharides ; le principe toxique existait dans cette viande en quantité appréciable aux réactifs.

§ 316. **Recherche toxicologique.** — On *recherchait* autrefois la cantharidine en partant de l'idée que ce corps, étant une matière neutre libre, pouvait être dissous par l'éther ou par le chloroforme. C'est pourquoi on se contentait de dessécher la substance soumise à l'examen et d'épuiser par l'éther ¹ le résidu pulvérisé, ou bien, lorsque la substance était liquide, on la traitait directement par l'éther ou le chloroforme ². Ce procédé est défectueux, car ces deux solvants n'enlèvent même pas aux cantharides tout leur principe actif.

Th. et *A. Husemann* dessèchent les matières suspectes, les triturent et les épuisent par l'alcool étheré ; ce liquide concentré à un petit volume est évaporé à siccité avec de la magnésie ; l'éther extrait la cantharidine de ce résidu.

Abstraction faite de ce que plusieurs sels de la cantharidine sont insolubles dans l'alcool étheré, je dirai, au sujet de cette méthode, que la cantharidine desséchée avec de la magnésie est transformée, sinon totalement ; du moins partiellement en un sel de magnésie, qui est presque insoluble dans l'éther.

Je dois, avant d'exposer mon procédé, insister encore sur quelques points particuliers. La cantharidine est peu soluble dans l'eau, mais sa solubilité paraît augmentée passagèrement au moment où elle est précipitée de ses solutions par un acide fort ; elle se dissout plus facilement dans l'eau chaude, l'eau salée et l'eau acidulée que dans l'eau

¹ Voy. par exemple Barruel, *Annal. d'hyg. publ.*, t. XIII (1835), p. 455, qui rechercha de cette façon la cantharidine dans du chocolat et une boisson alcoolique.

² Tichborne, *Wittstein's Vierteljahrschr.*, t. XIII (1864), p. 429.

distillée froide. La benzine, l'éther, le chloroforme et l'alcool amylique l'enlèvent aussi facilement aux solutions acides qu'aux liquides dans lesquels elle n'est qu'en suspension. Pour cette raison, on peut rencontrer la cantharidine en recherchant les alcaloïdes (§ 161, IV). On pourra donc employer pour sa recherche les méthodes usitées pour les alcaloïdes. Mais on n'est pas sûr qu'elle est complètement enlevée aux matières à examiner par la digestion avec les liquides acides. Les bases solubles, et de plus la magnésie et l'oxyde de zinc, transforment la cantharidine en sels qui sont plus solubles qu'elle-même; l'éther, le chloroforme, etc., n'enlèvent pas la cantharidine aux solutions de ces sels; la cantharidate de chrome est le seul composé salin connu actuellement qui soit soluble dans le chloroforme. Les acides forts précipitent la cantharidine de ses sels potassique et sodique; l'ammoniaque donne quelquefois naissance à une combinaison particulière de nature amidique (*Masing*), qui n'est pas précipitée par les acides; cette dernière combinaison, qui pourrait peut-être se produire pendant la putréfaction, se décompose par l'évaporation avec un excès de potasse. Lorsqu'une solution potassique de cantharidine renferme des acides gras, celle-ci reste dans le liquide aqueux si l'on sursature avec de l'acide sulfurique. Un extrait alcoolique de cantharides, étendu avec de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique, laisse déposer la graisse qui se trouvait en dissolution, laquelle, dans ces circonstances, contient également peu ou pas du tout de cantharidine.

La cantharidine est peu volatile; elle ne sublime en grande quantité que lorsqu'on la chauffe à 180° environ. Elle est cependant entraînée à la distillation par les vapeurs d'eau, d'alcool, etc., à une température beaucoup plus basse¹.

Le meilleur moyen pour séparer la cantharidine consiste à agiter avec du chloroforme les solutions qui la renferment. Le chloroforme en s'évaporant laisse un résidu qui, examiné au microscope, présente rarement des cristaux,

¹ Voy. à ce sujet Rennard, *Das wirksame Princip im wässerigen Distillate der Canthariden*. Diss. Dorpat, 1871.

parce qu'il renferme généralement encore trop de corps gras; ce n'est que lorsqu'il y a beaucoup de cantharidine qu'on aperçoit des parcelles cristallines. Ce résidu, quoique impur, produit encore un effet vésicant, car il n'en faut que 0,00014 gr. chez l'homme. Si le résidu obtenu ne contenait pas de matière grasse, on pourrait, avant d'essayer sa propriété vésicante, le mettre en suspension dans quelques gouttes d'huile d'amandes douces.

Pour l'examen de l'*urine*, on acidifie fortement ce liquide avec de l'acide sulfurique et on le traite directement par le chloroforme. Mais, si elle renfermait de grandes quantités d'albumine, il vaudrait mieux précipiter d'abord celle-ci par l'alcool.

La cantharidine a pour certaines matières protéiques une telle affinité qu'elle ne passe dans le dissolvant que lorsque ces matières ont été détruites. J'ai eu beaucoup de peine à retirer ce toxique du sang, ce qui m'étonna d'autant plus que, d'après une communication de *Bühl*¹, *Pettenkofer* avait réussi à isoler de la cantharidine en traitant directement par l'éther le sang du cœur d'un jeune homme mort plusieurs jours après l'application d'un vésicatoire sur la région spinale. Le résidu d'évaporation de l'extrait éthéré avait produit des vésicules sur la conjonctive d'un lapin².

La méthode suivante m'a toujours donné de bons résultats pour la recherche de la cantharidine dans le sang et les organes :

Les matières à examiner, finement divisées au préalable, sont placées dans une capsule en porcelaine avec une solution de potasse (1 part. d'hydrate de potasse pour 12 à 15

¹ *Zeitsch. f. rat. Med.*, von Henle u. Pfeufer, t. VIII (1856), p. 32.

² Radecki a appliqué souvent sur la conjonctive du lapin un résidu cantharidique qui avait manifesté son effet vésicant sur la peau humaine ou les lèvres d'un jeune chat. Il s'était bien produit une inflammation de la conjonctive et de la cornée; mais il n'a jamais vu se former des vésicules sur la conjonctive. D'après Puczniewsky (*De venenis præsertim cantharidinæ, post intoxicationes in sanguine referendis*, Diss. Dorpat, 1858, p. 10), la conjonctive des lapins se recouvre souvent d'une vésicule sous des influences inconnues. Nous n'avons recueilli aucune observation à ce sujet.

part. d'eau) ¹, et portées à l'ébullition jusqu'à ce qu'on obtienne une masse fluide et homogène. On laisse refroidir le liquide et on lui ajoute au besoin assez d'eau pour qu'il ne soit pas trop sirupeux. On l'agite avec du chloroforme, qui enlève des matières étrangères ²; on lui ajoute 4 ou 5 fois son volume d'alcool à 90-95° et on sursature par de l'acide sulfurique. Le liquide porté à l'ébullition est filtré d'abord à chaud, puis de nouveau après refroidissement; on sépare l'alcool par distillation et l'on soumet à deux ou trois reprises le résidu aqueux à l'action du chloroforme (on ne doit surtout pas négliger de mettre le chloroforme en contact avec les masses poisseuses qui adhèrent aux parois de la cornue). Les extraits chloroformiques sont évaporés, dissous dans un peu d'huile d'amandes douces chaude et examinés au point de vue de leur réaction physiologique. J'ai pu retirer de cette manière la cantharidine d'un mélange organique qui, dans 100 c. c., contenait un décigramme de poudre de cantharides.

On peut aussi soumettre à la dialyse la masse obtenue après l'action de la potasse, et épuiser par le chloroforme le liquide extérieur après l'avoir acidulé par l'acide sulfurique.

Les organes ou le sang ne fourniront que rarement la cantharidine à l'état cristallisé, mais le produit isolé produira toujours la vésication. On procède, pour obtenir celle-ci, de la manière suivante : on imbibe un morceau de charpie anglaise avec la solution huileuse du résidu, et on l'applique sur la poitrine à l'aide d'une bande de diachylon ³; des essais comparatifs m'ont appris qu'un résidu qui provoquait une inflammation de la conjonctive chez les lapins et les jeunes chats (il ne se produit pas de vésicules même chez les chats) déterminait déjà chez l'homme une forte rougeur, souvent même l'apparition d'une vésicule. Je ne recommanderai pas la manière d'agir de *Bretonneau*; cet auteur applique le résidu à la partie interne des lèvres de jeunes

¹ Avec le sang, il faut environ un volume double de solution de potasse.

² Husemann, *N. Jahrb. f. Pharm.*, t. XXX, p. 1.

³ Je préfère la poitrine au bras, parce que le petit appareil est moins sujet à être dérangé par les mouvements.

chiens ou de jeunes chats; la réaction sera évidemment plus sensible, mais l'animal se lèche, se gratte avec les pattes de devant, de sorte qu'on ne peut souvent décider si les lésions observées sont bien dues à la cantharidine, et non à un autre corps irritant, quelquefois même aux griffes de l'animal.

On voit combien il est important, pour la réussite de cette réaction physiologique, que la solution chloroformique ait été débarrassée de tout l'acide sulfurique qu'elle aurait pu entraîner. Sans cette précaution, on peut, en effet, commettre de graves erreurs.

Le produit isolé, quand il pèse de 1 à 3 décigrammes, peut être purifié; après l'évaporation du chloroforme, on traite le résidu par l'éther de pétrole, qui ne dissout presque rien que la matière grasse, et on le reprend par 10 cent. cubes d'alcool marquant 90°. Ce dernier dissout beaucoup de corps étrangers et des traces de cantharidine (son résidu agit comme vésicant); mais la plus grande partie de la cantharidine reste et se reconnaît à son aspect cristallin, à son peu de solubilité dans l'eau, l'alcool et le sulfure de carbone, et à sa grande solubilité dans le chloroforme et les solutions étendues et chaudes de potasse et de soude.

§ 317. **Caractères chimiques de la cantharidine.** — La cantharidine cristallise sous forme de petites tables rhomboïdales ou de petites prismes à 4 pans présentant des pointements. Nous avons vu que ce corps était très stable et résistait à l'action de la chaleur. L'alcool presque absolu en dissout, à 18°, 0,125 pour 100; le sulfure de carbone en dissout dans les mêmes conditions de température 0,06; l'éther, 0,11; le chloroforme, 1,20; la benzine, 0,20. Le bichromate de potassium et l'acide sulfurique décomposent la cantharidine; il se forme du sulfate vert de chrome.

Pour constater d'une manière positive que l'on a bien affaire à de la cantharidine, on peut dissoudre celle-ci dans aussi peu que possible de lessive de potasse ou de soude. La solution évaporée au bain-marie doit fournir des cristaux d'un sel qui est difficilement soluble dans l'alcool et dont la solution aqueuse pas trop étendue est précipitée en blanc par les chlorures de calcium et de baryum, en vert par les

sulfates de cuivre et de nickel, en rouge par les sels de cobalt, en blanc (le précipité est cristallin) par l'acétate de plomb, le sublimé corrosif et l'azotate d'argent; ces deux derniers précipités cristallisent en rhomboédres, le précipité plombique dans le système clinorhombique. Le chlorure de palladium donne immédiatement naissance à un précipité jaune cristallin très soyeux; après quelque temps, il se dépose des cristaux isomorphes avec les sels de nickel et de cuivre (voy. *Masing*, loc. cit.).

§ 318. **Pièce de conviction.** — Un échantillon de la cantharidine cristallisée ou l'un de ses précipités métalliques peut être présenté comme *pièce de conviction*. Si l'on ne réussit pas à isoler le toxique à l'état pur, il faut se contenter de présenter un échantillon du résidu vésicant que laisse l'évaporation de la solution chloroformique.

§ 319. **Dosage de la cantharidine.** — On peut *déterminer approximativement* la quantité de ce corps de la manière suivante : on pèse le résidu chloroformique (retiré d'une quantité connue de matière) après l'avoir lavé avec de l'alcool sur un filtre taré; on ajoute au poids du résidu la quantité dissoute par l'alcool ¹.

§ 320. **Teinture de cantharides, poudre de cantharides, etc.** — Le public emploie de préférence la *teinture de cantharides*; c'est cette dernière qu'on ajoute au punch, au vin chaud, etc., pour obtenir des liqueurs réputées aphrodisiaques. Pour rechercher le toxique dans ces liquides, on peut procéder comme pour l'essai de l'urine. Si la teinture de cantharides est en grande quantité, un pareil mélange laisse déposer par le repos des gouttes d'une huile verte qui provient des cantharides, mais qui généralement n'a pas d'action vésicante, parce que la cantharidine reste en solution dans le liquide aqueux. L'éther de pétrole enlève cette huile.

L'empoisonnement par la poudre de cantharides se reconnaît très facilement, grâce à la persistance des débris des élythres colorées en vert doré; on peut les retrouver quelques jours, quelques semaines même après leur ingestion dans les replis des muqueuses stomacale et intestinale; on

¹ Voy. à ce sujet Dragendorff, *Werthbestimmung starkwirk. Drogen*.

les isole très facilement par des lavages opérés à l'aide du jet d'une pissette. Lorsque la mort n'est survenue qu'après un temps un peu long, il vaut mieux étaler l'estomac et l'intestin et les fixer sur une plaque de verre ou de bois; on laisse dessécher et l'on aperçoit alors très facilement les petites parties chatoyantes dont on cherche à constater la présence (*Poumet*). On peut retrouver ces élytres dans un cadavre inhumé depuis quelques mois.

La cantharidine retrouvée a-t-elle pu donner la mort? On doit avant de se prononcer, lorsqu'on n'a retrouvé que de faibles quantités de cantharidine, se demander si ce corps n'a pas été introduit dans l'économie par suite de l'application externe d'une préparation à base de cantharides (§ 314), peut-être même par un aliment (§ 315).

Il existe dans les cantharides un *principe volatil*, qui passe en même temps que les vapeurs aqueuses lorsqu'on distille à 100° de la poudre de cantharides humectée et dont la solution aqueuse, administrée à des animaux, agit comme la cantharidine. *Rennard* a démontré que ce principe est identique avec la cantharidine. Ainsi s'expliquerait l'action toxique si redoutable de la célèbre *Aqua Tofana* mentionnée dans les anciens auteurs, et que l'on obtenait, dit-on, en soumettant les cantharides à une distillation avec de l'alcool affaibli ou de l'eau.

§ 321. **Distinction de la cantharidine d'avec l'anémone, etc.** — Nous avons maintenant à nous demander si, d'après les méthodes que j'ai indiquées pour la séparation de la cantharidine, on ne peut pas isoler aussi d'autres toxiques vésicants, qui peuvent être confondus avec celle-ci. *La réponse doit être négative pour tous les poisons vésicants connus*, du moins en ce qui concerne la méthode basée sur le traitement par la lessive de potasse. *L'huile essentielle de moutarde*¹ serait décomposée ou volatilisée dans ce cas

¹ Il en serait de même des principes âcres volatils des rhizomes d'*arum* et des bulles de scille. *Maisch* a signalé dans les feuilles de *rue* (*Ruta toxicodendron*) l'existence d'un acide volatil qui a beaucoup d'analogie avec l'acide formique, mais qui s'en distingue par son sel de plomb qui est presque insoluble et son sel mercurieux qui n'est pas réduit à chaud; cet acide est vésicant et peut être recherché comme l'acide acétique dans les produits volatils. *Zeitsch. f. Chem.*, 1866, p. 218. Relation

(§ 82). Les principes vésicants de l'*euphorbe*¹ et du *garou* (§ 330) ne résistent pas non plus à l'action de la potasse concentrée. L'*anémonol* (*renonculol*) et l'*anémonine* sont dissous par la potasse et ont alors perdu leurs propriétés vésicantes : ces deux corps se rencontrent dans beaucoup de variétés indigènes d'anémone et de pulsatile ; *ils sont volatils*. L'*eau de pulsatile* des pharmacies récemment préparée ne renferme que de l'anémonol que l'on peut en extraire à l'aide de l'éther ; après un certain temps de conservation, l'anémonol se dédouble en acide anémonique et en *anémonine*, qui peut être isolée à l'aide du chloroforme.

L'*anémonol* (*renonculol*) et l'*anémonine* ne peuvent pas être enlevés aux solutions aqueuses acidulées par l'éther de pétrole, mais elles le sont facilement par la benzine et le chloroforme, le premier sous forme d'une substance huileuse très vésicante, la seconde sous forme d'un corps cristallin, dont l'action vésicante est en tout cas moins intense et moins sûre que celle de cantharidine. Lorsqu'on veut rechercher l'anémonol et l'anémonine dans des mélanges ou dans les organes, il faut éviter la distillation, qui occasionne des pertes. La meilleure marche à suivre est la suivante : on humecte l'objet avec le cinquième de son volume d'acide acétique cristallisable ; après avoir bien mélangé, on ajoute assez d'eau pour que la masse puisse filtrer, on presse le résidu, on agite le liquide avec de l'éther de pétrole pour le débarrasser de la graisse, etc., et on en isole l'anémonol ou l'anémonine à l'aide de la benzine. D'après cette méthode, on peut, il est vrai, isoler aussi de la cantharidine, mais non, comme on l'a dit, l'anémonol et l'anémonine, d'après la méthode (basée sur l'emploi de la potasse) indiquée dans le § 316 pour la cantharidine.

§ 322. **Propriétés de l'anémonol.** — Je ne puis malheureusement indiquer pour l'anémonol d'autres réactions caractéristiques que celles déjà mentionnées, parce que jusqu'à présent je n'ai pu encore me procurer d'anémonol pur.

d'un empoisonnement par ce corps. *Jahrb. f. gerich. Med.*, t. CXXXVIII, p. 295.

¹ Flückiger, *Neues Jahrb. f. Pharm.*, t. XXIX, p. 120.

Dans les expériences faites sur des animaux ¹ avec des substances végétales contenant de l'anémoneol (renonculol) ou les extraits de ces substances, on a observé promptement des vomissements, et, après la mort, des traces évidentes de gastrite. On a trouvé l'estomac fortement injecté, une forte hyperémie du duodénum, de la substance corticale des reins et du cerveau; le sang était fluide, le foie gorgé de sang. On a trouvé de l'anémoneol dans les matières vomies, mais non dans l'urine; après la mort, différents organes n'en contenaient pas non plus. *Clarus* pense que l'anémoneol se décompose dans le corps en anémoneine et acide anémoneique.

§ 323. **Propriétés de l'anémoneine.** — Comme on l'a déjà dit, l'action de l'anémoneine sur la peau n'est pas constante. Dans 20 expériences faites sur une même personne avec 0,02-0,03 gr. du toxique, 12 ont donné des résultats négatifs, 4 ont produit une rougeur de la peau, 3 de petites vésicules, et 1 la formation d'une grosse phlyctène.

L'anémoneine se distingue de la cantharidine par sa forme cristalline et sa décomposition par la lessive de potasse; en outre, elle se dissout dans la lessive de potasse avec une couleur jaune, devenant orangée à chaud, et *lorsqu'on la chauffe pendant longtemps avec une solution alcoolique de potasse, et qu'on laisse évaporer la solution sur des verres de montre à la température de l'appartement, il reste un résidu violet ou rougeâtre* (0,03 gr. d'anémoneine).

Dans les expériences faites sur des animaux (on donna à des chats jusqu'à 0,34 gr. d'anémoneine), on n'observa pas dans l'intestin et les reins les altérations auxquelles donnent lieu l'anémoneol et la cantharidine. On trouva l'oreillette et le ventricule droits du cœur, ainsi que les grosses veines, remplis de sang; les poumons étaient couleur rouge brique, le foie gorgé de sang, les méninges très hyperémiées. On constata la présence de l'anémoneine dans les matières vomies, le contenu de l'estomac, de l'intestin grêle et du gros intestin, ainsi que dans l'urine, mais non dans le sang, le foie et la rate. Chez les grenouilles, l'anémoneine ralentit la

¹ Voy. Basiner, *Die Vergiftung mit Ranunculol, Ammonin, Cardol*, Diss. Dorpat, 1884, et Dragendorff, *Pharm. Zeitschrift f. Russl.*, 1882.

respiration et la rend irrégulière; elle empêche les mouvements volontaires en n'altérant que très peu l'irritabilité réflexe.

§ 324. **Cardol.** — Le *cardol* est le principe vésicant des noix d'acajou (*Anacardium orientale* et *occidentale*; *Semocarpus anacardium* L.). Il n'est pas complètement décomposé par la solution très étendue de potasse lorsque l'action n'est pas trop prolongée, car on peut toujours retirer, à l'aide de l'alcool, de l'acide sulfurique et du chloroforme, une substance qui détermine au moins une forte rougeur de la peau. Si l'on fait agir à chaud, comme cela est indiqué dans le § 316, une solution concentrée de potasse sur le cardol, il est complètement décomposé.

Les cardols, car il s'agit, comme on l'indiquera plus loin, de deux substances différentes de ce nom, paraissent se volatiliser en partie lorsqu'on chauffe leurs solutions éthérées, alcooliques ou aqueuses. La meilleure méthode pour isoler les deux poisons des mélanges et des organes est celle qui a été indiquée dans le § 321; seulement il faut lui faire subir une légère modification, parce que le cardol peut être enlevé par agitation avec l'éther de pétrole, ainsi qu'avec la benzine et le chloroforme. On obtient le cardol sous forme d'une masse huileuse insoluble dans l'eau, mais facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le *cardol* de l'*Anacardium occidentale*, traité par l'acide azotique à 1,3 de densité, se colore d'abord en rose, puis en brun et en brun foncé; la solution aqueuse de potasse le dissout en rougeâtre pâle; exposée au contact de l'air, la solution devient rouge foncé. La solution alcoolique de potasse le dissout en rouge jaunâtre, qui devient également rouge foncé au contact de l'air. (Sur le verre de montre, la couleur passe au rouge violet comme avec l'anémone.) La solution alcoolique du cardol est précipitée par l'acétate basique de plomb en blanc devenant bientôt rougeâtre, par l'acétate de cuivre en vert d'herbe.

Le *cardol* du *Semocarpus anacardium* se dissout dans l'acide azotique à 1,3 de densité avec une couleur rouge brunâtre, et le mélange se colore en brun acajou foncé si l'on ajoute une solution de potasse. Lorsqu'on l'humecte avec une solution aqueuse ou alcoolique de potasse, il devient vert et brun

au bout de quelque temps. L'acétate basique de plomb le précipite en *vert noirâtre* de sa solution alcoolique. Ces différences des deux cardols ne doivent pas être attribuées pour le moment à un mélange avec des substances étrangères, et, comme on observe aussi des différences dans le mode d'action (l'un est vésicant, — cardol vesicans; — l'autre ne produit qu'un prurit, — cardol pruriens), j'ai pensé que je devais admettre provisoirement l'existence de deux cardols différents.

Les cardols se rapprochent de la cantharidine par leur mode d'action sur la peau, ainsi que par l'intensité de cette action; aussi, lorsqu'il s'agit de les rechercher, est-il nécessaire d'avoir aussi recours à l'expérimentation physiologique. Mais les expériences doivent être faites avec beaucoup de précaution, surtout lorsqu'il s'agit du cardol pruriens (du *Semocarpus anacardium*). Même après l'application de quantités assez faibles, il se produit quelquefois, avant l'apparition des premières vésicules grosses seulement comme des noisettes, un eczéma, accompagné d'une vive rougeur, des démangeaisons, etc., qui s'étendent peu à peu à une grande partie du corps. Il se forme des papules grosses comme des lentilles ou des pois, des vésicules plus ou moins grosses; on croit même que le contenu de celles-ci développe la même éruption s'il vient à être mis en contact avec des parties saines, et même à être transporté sur d'autres personnes ¹.

Il est vraiment remarquable que les cardols, si actifs lorsqu'ils sont appliqués extérieurement, n'aient qu'une action peu énergique quand ils sont employés à l'intérieur chez les animaux, bien qu'on puisse constater qu'ils sont partiellement résorbés. Des doses de 0,15 à 0,28 gr. données intérieurement à des chats n'ont produit dans l'espace de deux jours qu'une légère paralysie des extrémités postérieures, de l'apathie et de la diarrhée. Même après avoir pris 0,56 gr., l'animal se remettait peu à peu. L'urine renfermait une certaine quantité de cardol. Chez les animaux qui

¹ Basiner a eu beaucoup à souffrir dans un empoisonnement par le cardol. Voy. sa dissertation et mon rapport dans *Pharm. Zeitsch. f. Russland*, 1882.

avaient été étranglés après l'administration de cardol par la bouche, on retrouva ce principe dans l'estomac, l'intestin, les fèces, mais non dans le sang, le foie, l'urine, la rate et les reins. La majeure partie du cardol ingéré semble se décomposer dans le corps. A l'autopsie des animaux auxquels on avait administré du cardol, on trouva la muqueuse de l'estomac pâle et plissée. Dans les parties inférieures seulement de l'intestin grêle on remarqua une forte hyperémie, quelques sugillations de la muqueuse, qui était en partie recouverte d'un mucus rougeâtre.

Suivant *Wilms*¹, les *fleurs d'arnica* contiendraient un principe agissant comme la cantharidine et qui pourrait être isolé comme elle; je n'ai pas confirmé ce fait.

DRASTIQUES ET SUBSTANCES RÉSINEUSES

§ 325. **Aloès, myrrhe, jalap, agaric, coloquinte, etc.** — C'est plus souvent dans des liquides alcooliques que dans des parties de cadavres que nous avons à rechercher ces substances. C'est pourquoi je vais indiquer d'abord comment leur recherche doit être effectuée dans les boissons alcooliques.

Pour savoir si un liquide alcoolique renferme de l'aloès, de la *myrrhe*, de la *résine de jalap*, de l'*agaric*, de la *coloquinte*, etc., on en évapore une portion au bain-marie. Le résidu pulvérisé est épuisé par l'eau, qui élimine les substances solubles dans ce liquide; on le dessèche de nouveau et on le traite par l'éther ou le chloroforme, qui enlèvent les principes résineux contenus dans l'*agaric*, la *myrrhe* et la *scammonée*, mais ne dissolvent pas ceux du jalap, de la coloquinte et de l'aloès.

La résine de l'*agaric blanc* est soluble dans le sulfure de carbone, plus difficilement soluble dans la benzine, presque insoluble dans les solutions alcalines et insoluble dans l'éther de pétrole. L'acide oxalique en solution bouillante ne lui enlève rien, car le tannin ne précipite pas le liquide filtré. La résine desséchée est d'une couleur rougeâtre et a une saveur très amère.

¹ *Jahresb. f. Pharm.*, 1874.

La *résine de myrrhe* (c'est-à-dire le principe de la myrrhe soluble dans l'alcool) n'est soluble qu'à moitié dans le sulfure de carbone; le résidu se dissout dans l'alcool. La partie dissoute dans le sulfure de carbone, évaporée à siccité, se colore en violet quand on l'humecte avec 20 ou 25 pour 100 d'acide azotique. La résine de myrrhe n'abandonne presque rien à la solution aqueuse de soude. Chauffée, même faiblement, elle répand l'odeur si connue d'encens; sa saveur est moins amère, mais plus aromatique que celle de la résine d'agaric.

La *résine de scammonée* ne possède pas de saveur amère; le sulfure de carbone n'en dissout que 2 pour 100; la soude ne l'attaque pas. Chauffée avec de l'acide azotique, la résine fond dans le liquide, qui ne se colore que peu.

Le résidu insoluble dans l'éther et le chloroforme peut renfermer les matières résineuses de l'*aloès*, de la *coloquinte* et du *jalap*. Une solution aqueuse froide de soude ne dissoudrait que les substances provenant de l'*aloès* et de la *coloquinte*, mais n'attaquerait que très peu le principe non amer du *jalap vrai*, la *convolvuline*¹. Cette dernière est insoluble dans l'éther et la benzine; le chloroforme n'en dissout que 7 pour 100; l'acide sulfurique concentré la colore en rouge (voy. plus loin).

La *résine d'aloès* a une saveur très amère et se dissout dans la soude; l'acide oxalique en dissout également une partie qui est reprécipitée par le tannin. Chauffé avec de l'acide azotique à 1,4 de densité, l'*aloès* se colore en jaune rougeâtre; on évapore l'excès d'acide, et on redissout le résidu dans de l'eau chaude; cette solution, chauffée avec un peu de potasse et de cyanure de potassium, ou avec un mélange de potasse et de sulfure d'ammonium, ou enfin avec un mélange de glucose et de potasse, prend dans les trois cas une couleur très foncée, rouge de sang (voy. plus loin). Une solution de glucose dissout la résine d'*aloès*, mais non le principe soluble de la *coloquinte* (voy. § 329 et 330).

La partie soluble que l'alcool enlève à la *coloquinte*, la

¹ Les tiges de jalap renferment une résine nommée *jalapine*, soluble en partie seulement dans l'éther et dans les autres agents de dissolution; elle se colore également en rouge par l'acide sulfurique concentré.

colocynthine, est très amère; elle se dissout en grande partie dans la soude et dans l'acide oxalique; le tannin la précipite de cette dernière solution en blanc jaunâtre. L'acide azotique n'en dissout qu'une faible quantité et se colore en jaune¹. L'acide sulfurique concentré la colore en jaune, puis en rouge clair; le réactif de *Fröhde*, en rouge cerise (§ 161 et § 328, 329 et suiv.).

L'*élatérine*, le glucoside contenu dans l'extrait d'élatérium employé en médecine, se comporte de la même manière avec l'acide sulfurique. Comme la *colocynthine*, elle prend avec l'acide sulfurique pur une coloration jaune qui passe peu à peu au rouge pur; mais elle s'en distingue en ce qu'elle colore le réactif de *Fröhde* seulement en vert et en brun, mais non en violet (§ 161).

Le principe actif de la *gomme-gutte*, l'acide cambogéique, se dissout dans l'alcool et l'éther avec une belle couleur orangée; l'eau agitée avec cette solution se colore en jaune; la potasse et la soude font virer cette couleur au rouge sanguin; l'acétate de plomb en précipite du cambogéate de plomb qui est jaune.

La substance âcre du *poivre d'Espagne* (capsicine), que l'on pourrait aussi rencontrer dans ces recherches, est une résine molle, soluble dans l'alcool, l'éther et l'essence de térébenthine, difficilement soluble dans l'eau.

On peut également l'isoler par le procédé d'extraction des alcaloïdes (voy. § 161, III); de la solution aqueuse acidulée elle passe dans l'éther de pétrole, et en plus grande quantité dans le chloroforme et la benzine. L'alcaloïde analogue à la conicine, que *Felletar* a trouvé dans le *capsicum*, est recherché de la même manière. Pour la distinction de cet alcaloïde d'avec la conicine, voyez § 265.

Il a déjà été question des principes des *clous de girofle* et du *piment* dans les § 235 et 257 note, de la *casçarilline* et de l'*absinthine* dans le § 161, IV, et de la *pipérine* dans le § 194. De l'extrait aqueux acidulé (par l'acide sulfurique) des deux premières, l'éther de pétrole enlève les huiles essentielles qu'il renferme. On peut, de l'extrait des clous de girofle, isoler

¹ Voy., sur cet objet, Hager, *Pharm. Centralhalle*, 1865, p. 58, et *Zeitschr. f. anal. Chem.*, t. III, p. 482.

par la benzine, ou mieux par l'alcool amylique, la caryophylline, qui forme des groupes sphériques de cristaux.

Le chloroforme, la benzine et l'alcool amylique enlèvent à l'extrait acide du piment une substance qui se dépose par l'évaporation à l'état amorphe; l'acide sulfurique la colore lentement en rouge et l'acide azotique quelquefois en violet. Le pétrole enlève aux solutions rendues alcalines par de l'ammoniaque un corps qui présente beaucoup d'analogies avec la conicine. La benzine enlève également aux solutions acides la *casçarilline* et l'*absinthiine*.

Si une liqueur renferme de la *crocine*, la matière colorante du *safran*, on peut, après élimination de l'alcool, la précipiter de la solution aqueuse du résidu au moyen de l'acétate basique de plomb. Le précipité est délayé dans de l'eau et soumis à un courant d'hydrogène sulfuré; on sépare le précipité de sulfure de plomb et on lui enlève par ébullition avec de l'alcool la *crocine* qui y adhère. La solution alcoolique abandonne par l'évaporation un résidu jaune rougeâtre, soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther et devenant d'un bleu indigo foncé par l'action de l'acide sulfurique concentré (la matière colorante du rocou, des carottes jaunes se comporte de la même manière).

Lorsqu'on a isolé une des substances dont il vient d'être question, il est nécessaire de démontrer son identité avec un échantillon de la drogue pure, au moyen d'une expérience de contrôle.

§ 326. **Jalapine, convolvuline, etc.** — Lorsque s'est produit un empoisonnement par les substances résineuses ou glucosiques mentionnées dans le paragraphe précédent, ou lorsqu'on suppose qu'ayant été administrées comme médicaments elles se trouvent dans des mélanges qui, pour d'autres raisons, doivent être l'objet de recherches chimico-légales, on peut aussi tenter de les extraire des matières suspectes (matières vomies, restes d'aliments, médicaments, contenu de l'estomac et de l'intestin), en soumettant celles-ci à l'action des dissolvants appropriés, après les avoir préalablement desséchées et pulvérisées.

Il a été publié dans ces dernières années sur la jalapine et la convolvuline, la colocyntine et l'élatérine, et sur la recherche de l'aloès, des travaux que nous devons mentionner ici.

Köhler et *Zwicke* se sont occupés des résines du *jalap vrai*, du *jalap faux*, de la *scammonée* et du *turbith* ¹. Ils isolèrent la *convolvuline* des matières vomies et du contenu de l'estomac et des intestins d'animaux empoisonnés; l'examen de l'urine et de la bile ne conduisit qu'à un résultat négatif. Le procédé que ces deux auteurs ont suivi est le suivant : dessiccation des matières et extraction par l'alcool bouillant; précipitation de la matière résineuse en ajoutant de l'eau à la solution alcoolique évaporée à moitié; purification de la résine par des traitements à l'éther et à la benzine; constatation des caractères propres à la matière résineuse par l'acide sulfurique concentré.

Les deux auteurs ont procédé d'une manière identique à la recherche de la *jalapine* qu'ils avaient incorporée dans des mélanges organiques de nature très diverse. La résine isolée fut dissoute dans l'éther; cette solution, évaporée à siccité, fut reprise par de l'acide chlorhydrique, qui ne dissout pas les corps gras; la jalapine fut précipitée de cette solution acidulée par une solution de potasse (dont on ne doit pas employer un excès). La partie insoluble, lavée et desséchée, fut repurifiée par une nouvelle dissolution dans l'éther; le résidu de la nouvelle évaporation fut dissous dans une solution de potasse. La benzine ou l'alcool amylique agités avec ce liquide lui enlevèrent enfin de la jalapine très pure, que l'on put soumettre à l'action de l'acide sulfurique.

J'ai observé ² que les deux variétés de jalap abandonnent à l'eau aiguisée d'acide sulfurique une petite quantité d'un principe que l'on peut de nouveau isoler par agitation avec l'alcool amylique et qui donne avec l'acide sulfurique la même réaction que la *convolvuline* et la *jalapine*.

Les expériences que j'ai fait faire par le Dr *Müller* ³ ont

¹ *Voy. Jahrb. f. Pharm.*, t. XXXII, p. 1, et *Die wirksam. Bestandth. der Convolvulac.* v. G. *Zwicke*, *Inaug. dissert.* Halle, 1869. Bien auparavant, *Bernatzik* (*Wiener med. Jahrb.*, 1862 et 1863) avait fait des expériences en vue de la recherche de la *convolvuline* et de la *jalapine* dans le corps des animaux et dans ses excréments. Il en trouva des traces dans les matières fécales, mais non dans l'urine.

² *Beit. z. gerichtl. Chem.*, p. 52.

³ *Unters. über d. Verhalt. d. Convolvulins und Jalapins im Thierkörper.* Diss. Dorpat, 1885.

montré, comme l'avait déjà trouvé *Bernatzik*, qu'on ne peut découvrir dans l'urine ni la convolvuline et la jalapine, ni leurs produits immédiats de décomposition, en supposant qu'ils donnent encore la réaction de l'acide sulfurique (acide convolvulinique, etc.). *Müller* n'a pas pu non plus les retrouver dans les fèces. Lorsqu'on tuait les animaux quelques heures après qu'on leur avait administré par la bouche de la convolvuline et de la jalapine, on trouvait dans le sang une substance difficilement soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool, qui possédait la réaction de la convolvuline ou de la jalapine (ce n'était pas l'acide convolvulinique, etc., mais peut-être, sinon la convolvuline elle-même, le convolvulinol). L'examen du contenu de l'intestin donna un résultat identique, et la substance trouvée dans l'estomac était positivement de la convolvuline ou de la jalapine. Dans le duodénum, ces corps avaient déjà été décomposés sous l'influence de la bile, et dans l'intestin grêle ils étaient peut-être déjà en partie transformés en acide convolvulinique, etc. Dans le gros intestin, les deux substances semblent surtout être résorbées ou subir des décompositions très profondes, de sorte qu'ici les réactions cessent complètement ou à peu près.

Pour rechercher la *convolvuline* et la *jalapine* dans les excréments et autres matières, on procéda de la manière suivante : on épuisa les matières directement par trois parties en poids d'alcool à 96° et un peu d'acide sulfurique, on évapora l'alcool de l'extrait, on purifia le résidu aqueux en l'agitant avec de la benzine (qui ne dissout ni convolvuline ni jalapine), puis on enleva le drastique au moyen du chloroforme, pour le redissoudre dans l'alcool, après évaporation de sa solution chloroformique, et enfin, lorsqu'on eut évaporé l'alcool, on le soumit aux différentes réactions ; ou bien on humecta d'abord l'objet à essayer avec de la soude et on laissa agir celle-ci pendant longtemps, puis on procéda comme plus haut au traitement par l'acide sulfurique et l'alcool, etc. Dans la deuxième modification, le glucoside fut transformé en l'acide correspondant et celui-ci fut isolé. Des expériences particulières ont montré que les acides convolvulinique et jalapique ne sont pas enlevés des solutions acides par l'éther de pétrole et la benzine, qu'ils le sont difficile-

ment par l'éther acétique, mais facilement par le chloroforme, et que sous ce rapport ils ressemblent tout à fait aux substances mères (convolvuline, etc.). Pour reconnaître la convolvuline et la jalapine, nous serons toujours obligé d'avoir surtout recours à leur réaction avec l'acide sulfurique, déjà mentionnée précédemment. La coloration rouge avec l'acide sulfurique concentré, qui souvent ne se produit qu'après 1 ou 2 heures d'exposition à l'air, a été obtenue presque instantanément par Müller, mais seulement pour quelques instants, lorsqu'il ajoutait une goutte d'eau après avoir dissous la substance dans cinq gouttes d'acide concentré. L'acide sulfurique et le sucre donnent bien avec la convolvuline, etc., des colorations rouges, mais celles-ci ne peuvent pas être mises à profit pour l'essai du sang, de l'urine, des fèces, parce que ces colorations se produisent avec les éléments normaux de ces matières (acides biliaires, etc.).

Nous rappellerons encore ici que la jalapine se distingue de la convolvuline par sa solubilité dans l'éther, et que les acides convolvulinique et jalapique sont solubles dans l'eau.

§ 327. **Aloétine et aloïne.** — J'ai également fait faire quelques expériences par le Dr F. Dietrich sur la recherche de l'aloès dans les organes ¹. Dans les aloès qui sont surtout employés en thérapeutique (aloès du Cap, socotrin, des Barbades), il existe deux substances qui peuvent être recherchées. J'ai déjà parlé de l'une d'elles sous le nom d'aloétine dans le § 161, IV. L'aloétine a jusqu'à présent été peu étudiée au point de vue chimique; nous pouvons cependant utiliser sa belle réaction avec la potasse, mais seulement lorsqu'elle se trouve en présence du deuxième principe dont nous allons parler. Celui-ci, l'aloïne, peut être regardé comme le principe auquel l'aloès doit son action purgative; le nom d'aloïne désigne du reste un groupe de substances, car dans les différents aloès on la trouve avec des propriétés un peu différentes ².

Les expériences de Dietrich ont montré que les aloïnes tra-

¹ *Das Verhalten der Aloëns im Thierkörper.* Dissert. Dorpat, 1885.

² Voy. Kondracki, *Beitr. zur Kenntniss der Aloë*, Dissert. Dorpat, 1874; Freumann, *Beitr. z. Kenntniss der Aloë*, Diss. Dorpat, 1880.

versent en majeure partie l'intestin sans être résorbées, et qu'il n'en passe dans le sang que de petites quantités non décomposées, pour être ensuite éliminées par l'urine, mais surtout par la bile, qui les déverse dans l'intestin. L'*aloétine* se comporte en général comme l'*aloïne*; elle est peut-être résorbée et excrétée par l'urine en proportion un peu plus grande. Peut-être aussi une partie de l'*aloétine* ne se forme-t-elle que dans le corps aux dépens de l'*aloïne*. Dans tous les cas, il se forme encore à la suite de l'introduction d'*aloïne* dans l'organisme un autre produit de décomposition de celle-ci, qui colore en rouge les extraits des organes et ne passe *pas* dans la benzine et l'alcool amylique.

Meyke (voy. plus loin) avait déjà fait remarquer que l'*aloïne* peut être aussi facilement enlevée à ses solutions aqueuses acidulées par l'alcool amylique. On avait aussi constaté autrefois que l'*aloétine* se laissait isoler par la benzine de ces mêmes dissolutions. Pour le traitement des organes et des mélanges, on procédera donc de la manière suivante : on épuise par l'alcool en ajoutant un peu d'acide sulfurique, on distille l'alcool, on purifie le résidu aqueux de la distillation en l'agitant avec de l'éther de pétrole; du liquide aqueux on extrait l'*aléotine* à l'aide de la benzine, puis l'*aloïne* à l'aide de l'alcool amylique (l'éther acétique est moins convenable). L'urine peut être soumise directement à l'action des dissolvants.

Lorsqu'on évapore la solution benzinique de l'*aloétine*, celle-ci reste généralement à l'état cristallin; elle est colorée en rouge par l'ammoniaque aussi bien que par la potasse. On observe la coloration rouge même lorsqu'on agite la solution benzinique avec de l'ammoniaque étendue.

L'*aloïne* (de l'*aloès* des Barbades) se sépare toujours à l'état amorphe lorsqu'on évapore sa solution amylique. Le résidu se colore en vert brun foncé avec l'acide sulfovanadique, en vert clair lorsqu'on le chauffe avec de l'acide sulfurique alcoolisé, en brun avec la lessive de potasse ou de soude. Dissous dans une goutte d'eau, il est coloré en rougeâtre par l'azotate de protoxyde de mercure (0,001 gr.), il est troublé par l'acide tannique et le bromure de potassium bromé, et un excès de ce dernier réactif le colore en violet rougeâtre; avec le chlorure d'or, la solution se colore en

rouge framboise, et il se forme ensuite un précipité d'or coloré en violet (0,00006 gr.).

Si l'on dissout l'aloïne dans de l'acide azotique fumant et si l'on évapore au bain-marie, le résidu rouge, repris par l'alcool, donne avec une solution alcoolique de cyanure de potassium une coloration violet rougeâtre passant au rose (0,00006 gr.). Cette réaction réussit aussi avec les aloïnes des aloès de Socotora, de Port-Natal, de Curaçao et du Cap. Celle avec le chlorure d'or est plus faible avec l'aloïne de Socotora et du Cap. La coloration avec le bromure de potassium bromé ne se produit pas avec l'aloïne de Port-Natal et de Curaçao.

§ 328. **Elatérine, colocynthine.** — *Köhler* s'est aussi occupé de l'*élatérine*¹, et il a pu la retirer des matières vomies et de l'urine d'animaux empoisonnés par ce corps. *Craig* a observé chez un homme un empoisonnement par l'*élatérine*².

*Tidy*³ a décrit l'empoisonnement par la *colocynthine*. Il n'a pas réussi à la retrouver dans le contenu de l'intestin de personnes ayant succombé après avoir ingéré ce corps. Il ne put pas non plus retrouver le poison dans l'intestin des chiens, lorsque ces animaux mouraient rapidement.

J'ai fait aussi étudier la *colocynthine* et l'*élatérine* par le Dr *E. Johanson*⁴. Environ quatre à dix heures après l'introduction de la *colocynthine* dans l'estomac de chats, on pouvait encore la retrouver dans l'estomac, dans les différentes parties de l'intestin, dans le foie et la bile. Une partie était transformée en *colocynthéine*, que l'on pouvait découvrir dans ces organes, ainsi que dans le sang et dans l'urine (dans celle-ci au bout de une à deux heures), et à l'état de traces dans les reins, la rate, les poumons et, chez les chattes pleines, dans l'utérus et les embryons. Dans les fèces solides, la *colocynthine* et la *colocynthéine* apparurent en même temps; leur présence put quelquefois être constatée pendant assez longtemps (plusieurs jours) dans l'urine. Même à la

¹ *N. Rep. f. Pharm.*, t. XVIII, p. 577 et 602.

² *Americ. Journ. of Pharm.*, 1868, p. 373.

³ *The Lancet*, 1868, I, n° 5.

⁴ *Forens. chem. Untersuch. über der Colocynthin und Elaterin*, Diss. Dorpat, 1884; *Dragendorff, Pharm. Zeitsch. f. Russland*, 1884.

suite d'injections sous-cutanées, on trouva de la colocynthine et de la colocynthéine dans l'urine et les fèces, ainsi que dans la bile, le foie, le sang et le gros intestin. Comme, même après la ligature du pylore, la colocynthine résorbée par l'estomac pouvait être retrouvée dans cet organe sous forme de colocynthéine, on peut admettre qu'elle est éliminée par la muqueuse intestinale. La colocynthéine paraît agir plus énergiquement que la colocynthine; au contact des substances en putréfaction, la colocynthine semble se transformer facilement en colocynthéine, et résister sous cette forme à la décomposition pendant quelques semaines.

Lorsqu'on opère d'après mon procédé de recherche, la *colocynthine* est enlevée à la solution acide facilement par le *chloroforme* et l'*éther acétique*, difficilement par la benzine et pas du tout par l'éther de pétrole. La *colocynthéine* passe facilement dans la benzine.

Parmi les *réactions* de la colocynthine et de la colocynthéine, nous avons déjà mentionné celle de l'acide sulfurique concentré, qui est la même pour les deux (1/20 de milligr.). La réaction avec le réactif de *Fröhde* a déjà été indiquée pour la colocynthine (1/40 de milligr.). La colocynthéine ne la partage pas; avec ce réactif, elle ne se colore pas tout d'abord, mais devient ensuite rouge sale. L'acide sulfovanadique dissout la colocynthine en rouge de sang, passant au bleu (1/40 de milligr.); avec de petites quantités de colocynthéine, il devient bleu, et rouge avec des grandes. La précipitation de la colocynthine en solution aqueuse par le tannin et l'acétate basique de plomb ne pourra pas être mise à profit dans la pratique, parce que des parties de cadavres qui ne la renferment pas on isole généralement un corps qui donne ses réactions.

La colocynthéine est cristalline, difficilement soluble dans l'eau; la colocynthine est amorphe, facilement soluble.

Köhler pensait avoir retrouvé l'*élatérine* dans le contenu de l'estomac et de l'intestin, ainsi que dans la bile et dans l'urine de chats et de lapins auxquels il avait administré cette substance par la bouche. Mais on peut en douter d'après ce qu'il dit au sujet de la méthode employée pour la recherche, car l'éther de pétrole dont il s'est servi ne dissout

pas l'élatérine. *Johanson* a trouvé encore un peu d'élatérine dans l'estomac des chats huit à dix heures après l'ingestion de cette substance; l'intestin grêle et surtout le gros intestin et les fèces en renfermaient une plus grande quantité. L'urine n'en contenait pas plus que le sang, le foie, la bile et les autres organes, et il semble probable qu'elle traverse l'intestin presque sans être résorbée.

Le procédé indiqué pour la séparation de la colocynthine convient aussi pour l'élatérine; celle-ci peut être isolée par la *benzine*, ainsi que par le chloroforme et l'éther acétique.

Aux réactions de l'élatérine, déjà indiquées dans le § 325, nous pouvons encore ajouter celle avec l'acide vanadique, qui donne lieu à une coloration bleue (1/40 de milligr.). Suivant *Köhler*, une solution d'élatérine dans l'acide chlorhydrique concentré laisse lorsqu'on l'évapore un résidu, qui devient rouge au contact de l'acide sulfurique concentré (1/4 de milligr.). Cette réaction ne présente aucun avantage sur celle avec l'acide sulfurique pur employé seul. Si l'on humecte l'élatérine avec un peu d'acide carbolique et si l'on ajoute ensuite de l'acide sulfurique pur, on observe presque immédiatement une belle coloration rouge cerise. La réaction n'a de valeur que lorsque la coloration rouge est très intense et se produit instantanément. Malheureusement l'acide carbolique du commerce donne quelquefois en l'absence d'élatérine une coloration rouge pâle apparaissant peu à peu.

La *bryonine*, le principe actif des racines de bryone (*Bryonia alba* et *nigra*), peut être isolée comme l'élatérine. Elle se dissout avec une couleur rouge cerise sale dans l'acide sulfurique concentré, dans le réactif de *Fröhde* et l'acide sulfosélénique, avec une couleur violet bleuâtre dans l'acide sulfovanadique ¹.

RECHERCHE DES SUBSTANCES AMÈRES CONTENUES DANS LA BIÈRE

§ 329. **Généralités.** — Je vais maintenant m'occuper d'un certain nombre de combinaisons organiques qui pour la

¹ Je renvoie ceux que peut intéresser l'empoisonnement par la *badiane* (*anis étoilé*) falsifiée aux publications suivantes : *Rapport-betreffende*

plupart ne sont point, à proprement parler, des poisons, mais dont la recherche est cependant de la compétence du chimiste expert, puisque ces substances sont assez fréquemment ajoutées à la bière lors de sa préparation, en vue d'économiser le houblon. Comme, en employant ces [matières, on trompe le public, ce qui déjà n'est pas indifférent, puisque le houblon n'est pas ajouté à la bière seulement comme substance amère, l'Etat a le devoir de s'en préoccuper.

§ 330. **Détermination des substances amères.** — Je me suis occupé de cet objet avec *Kubicki*, *Zundzill* et *Meycke*¹; nous nous sommes servis de la méthode mentionnée dans le § 161, et les résultats auxquels nous sommes arrivés nous ont montré qu'elle était parfaitement applicable à la recherche des substances amères ordinairement employées pour la falsification de la bière. Nous avons pu, en effet, aux solutions acides, enlever par agitation avec le chloroforme ou la benzine, parmi les succédanés du houblon dont il n'a pas encore été question jusqu'ici, les substances suivantes : *quassine*, *éricoline*, *absinthiine*, *ményanthine*, *cnicine?*, un *principe amer de l'Erythrea centaurium* (qui n'est pas l'érythrocentaurine) et de la *gentiane* (qui n'est pas la gentisine), *daphnine*. Mais il était évident qu'une partie du principe amer du houblon lui-même et de certaines substances amères contenues dans l'extrait de malt fermenté était aussi isolée par ce traitement et que sa présence pouvait être un obstacle à la réussite des réactions. Pour cette dernière raison, nous avons ensuite tenté d'éliminer ces derniers éléments de la bière avant de l'agiter avec les dissolvants, ce à quoi l'on arrive

hat Onderzock van verdächtig Steranys, Leuwarden, 1880; Van der Burg, *Pharm. Weekblad*, 1880, p. 24; Hamberg et Landen, *Hygiea*, 1883; Rasendahl, *Pharmac. Fidskr.*, 1882, n^{os} 6 et 8; Eykmann, *Jahresber. f. Pharm.*, 1880 et 1881-82. Ce dernier donne au principe actif non azoté de l'*Illicium religiosum* le nom de *shikinine*, et il lui attribue les propriétés suivantes : corps cristallin, difficilement soluble dans l'eau froide, facilement soluble dans l'éther, l'alcool, le chloroforme, l'acide acétique cristallisable, difficilement soluble dans l'éther de pétrole.

¹ Kubicki, *Beitr. Ermitt. fremder Bierstoffe im Biere*, Diss. Dorpat, 1873; Zundzill, *Ueber Ermitt. einiger Bitterat. in Biere*, Diss. Dorpat, 1873. Voy. aussi *Arch. f. Pharm.*, 1874, avril; Meycke, *Beitr. zur Ermittlung einiger Hopfensurrogate*, Diss. Dorpat, 1878, et *Pharm. Zeitsch. f. Russland*, 1881, p. 42.

à l'aide de l'acétate basique de plomb, comme on l'a déjà dit dans le § 305. On chauffe donc la bière (1000 à 2000 c. c.) au bain-marie, jusqu'à ce que la majeure partie de l'acide carbonique ait été éliminée et la moitié environ de l'eau volatilisée, on ajoute au liquide bouillant de l'acétate de plomb aussi basique que possible ¹, tant qu'il produit un précipité. On filtre rapidement ce dernier, on élimine l'excès de plomb du filtratum au moyen de l'acide sulfurique, après avoir ajouté, au besoin, quarante gouttes environ de solution de gélatine (1 : 20), afin de rendre plus rapides le dépôt et la filtration du sulfate de plomb; on sépare ce dernier et on évapore le liquide à 300 c. c. environ. Mais avant l'évaporation il faut ajouter au liquide filtré de l'ammoniaque jusqu'à neutralisation de *tout* l'acide sulfurique libre et d'une *partie* de l'acide acétique libre (le mélange ne doit pas se colorer en bleu avec quelques gouttes de violet de méthyle). On mélange le résidu de 300 c. c. avec quatre volumes d'alcool absolu, on agite fortement et vivement le mélange et on filtre après avoir abandonné le liquide à lui-même pendant ving-quatre heures environ dans un endroit frais. On peut encore triturer dans un mortier avec de l'alcool la dextrine précipitée et l'ajouter au liquide filtré. On sépare l'alcool du filtratum par distillation.

On peut alors agiter immédiatement avec l'éther de pétrole, la benzine, etc. En suivant cette méthode, que j'appellerai méthode II pour la distinguer du procédé ordinaire, on arrive à séparer la plupart des matières amères nommées plus haut, dans un état de pureté beaucoup plus grande que par la méthode I. Il est évident qu'on ne doit employer l'acétate de plomb que pour les substances amères qui sont précipitées par ce réactif. En prenant 1000 c. c. de bière, on peut encore reconnaître : 1 gr. de bois de quassia, 4 gr. de ledum palustre, 0,25 gr. d'absinthe, 1 gr. de trèfle d'eau, 5 gr. de chardon béni, 4 gr. de petite centaurée, 5 gr. d'écorce de mezereum et de saule, 0,25 gr. d'aloès, 1 gr. de coloquinte, 8 gr. de coque du Levant, 4 gr. de semences de colchique, 0,25 gr. de piment, 6 gr. de gentiane.

¹ A défaut d'un pareil acétate, on emploie de l'acétate basique et un peu d'ammoniaque.

§ 331. **Réactions de la bière pure.** — La *bière pure*, préparée avec du malt d'orge et du houblon, se comporte de la manière suivante, lorsqu'on la traite d'après cette méthode :

Extraits de la solution acide.

L'*éther de pétrole* ne dissout que de petites quantités de substances solides et liquides ; parmi ces dernières, on trouve toujours de l'alcool amylique. La partie solide du résidu d'évaporation de la solution dans l'*éther de pétrole* a une saveur à peine amère, elle n'est colorée qu'en jaunâtre par l'acide sulfurique concentré, par l'acide sulfurique et le sucre, par l'acide azotique ; la solution dans l'acide chlorhydrique est presque incolore.

La benzine n'enlève que de très faibles quantités d'une substance résineuse qui avec les acides indiqués plus haut se comporte, de la même manière que la matière isolée par l'*éther de pétrole* et qui, dissoute dans l'acide sulfurique étendu (1 : 50), ne donne pas de précipité avec les réactifs ordinaires des alcaloïdes, — solutions d'iode et de brome, iodure de mercure et de potassium, iodure de mercure et de cadmium, chlorures d'or et de platine, perchlorure de fer, bichlorure de mercure, acides picrique et tannique, bichromate de potassium ; — elle ne réduit pas non plus à chaud le chlorure d'or. Avec l'acide phosphomolybdique, elle ne donne un très léger trouble qu'au bout de quelque temps. Cette substance n'a aussi qu'une saveur légèrement amère.

Le *chloroforme* se comporte de la même manière.

Extraits de la solution ammoniacale ¹.

L'*éther de pétrole* n'enlève presque rien.

La benzine extrait des traces d'une substance que l'on peut parfois faire cristalliser dans l'*éther*, mais qui ne donne aucune réaction colorée ou physiologique qui puisse la faire confondre avec la strychnine, l'atropine, l'hyoscyamine, etc.

Lorsqu'on a affaire à une *bière aigre*, les extraits présentent les mêmes réactions, sauf que la benzine et le chloro-

¹ Avant de rendre le liquide alcalin, il faut l'agiter encore une fois avec de l'*éther de pétrole*, afin d'enlever les dernières traces de chloroforme.

forme enlèvent à la solution acide des traces d'une substance qui réduit sensiblement à chaud le chlorure d'or et souvent l'azotate d'argent.

Le moût de bière se comporte comme la bière.

§ 332. **Matières amères étrangères.** — On peut en se servant de cette méthode découvrir les substances suivantes :

1. *Absinthe.* — L'éther de pétrole enlève à la solution acide de l'essence d'absinthe, reconnaissable à son odeur, et une partie du principe amer. Le résidu d'évaporation est dissous en brun par l'acide sulfurique concentré; au contact de l'air humide, cette coloration passe au violet. Avec l'acide sulfurique et le sucre, il donne une solution devenant peu à peu violet rougeâtre. Si l'on dissout une partie du résidu dans un peu d'eau, le liquide filtré réduit une solution ammoniacale d'azotate d'argent, tandis qu'il donne des précipités avec le chlorure d'or¹ et l'iodure de potassium et de mercure, et qu'il est seulement troublé par le tannin, le bromure de potassium bromé, l'iodure de potassium iodé, l'azotate de protoxyde de mercure.

La benzine et le chloroforme enlèvent également le principe amer (*absinthiine*), qui réagit comme il vient d'être dit.

La solution rendue alcaline ne cède à l'éther de pétrole, etc., aucune substance caractéristique.

2. *Ledum palustre.* — La solution acide agitée avec l'éther de pétrole abandonne à ce dernier un peu d'huile essentielle, dont l'odeur est caractéristique. Le résidu fort minime se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration un peu plus foncée que lorsqu'il s'agit de la bière normale; il ne présente du reste aucune différence notable avec le résidu fourni par cette dernière.

La benzine et le chloroforme enlèvent une masse amorphe, amère, qui se dissout en rouge violet foncé dans l'acide sulfurique additionné de sucre et qui, bouillie avec de l'acide

¹ Le chlorure d'or n'est que réduit si la solution n'a pas été filtrée. Partout où il est question de réductions de résidus en solution dans l'eau, il est bien entendu qu'il s'agit de la solution filtrée. Les résidus d'évaporation des extraits renferment des substances (résineuses surtout) qui sont insolubles dans l'eau. Ces dernières doivent être éliminées, parce que, en suspension dans l'eau, elles agissent sur la solution d'or.

sulfurique étendu (1 : 10), dégage l'odeur de l'*éricinol*; sa solution réduit le chlorure d'or et la solution alcaline de cuivre, et elle précipite par l'iodure de potassium iodé et le tannin, mais non par l'acétate de plomb basique ¹. La benzine extrait en outre de petites quantités d'une substance qui réduit la solution ammoniacale d'argent, et le chloroforme un autre corps qui est précipité par l'iodure de potassium et de mercure.

Les solutions ammoniacales n'abandonnent rien de caractéristique aux dissolvants.

3. *Trèfle d'eau* (*Menyanthes trifoliata*). — La solution acide n'abandonne à l'*éther de pétrole* que des traces du principe amer (ményanthine). La benzine et surtout le chloroforme dissolvent la ményanthine, reconnaissable à son goût. Le résidu d'évaporation, chauffé avec de l'acide sulfurique étendu (1 : 10), développe l'odeur du *ményanthol*; il réduit la solution ammoniacale d'argent et la solution alcaline de cuivre, et il est précipité ou troublé par l'iodure de potassium et de mercure, par l'iodure de potassium iodé, le tannin et le chlorure d'or.

La solution ammoniacale ne contient pas de principes particuliers.

4. *Quassia*. — L'*éther de pétrole* ne dissout que très peu de quassine, dont la saveur est extrêmement amère et qui ne se distingue par aucune réaction des substances extraites de la bière pure. La benzine et surtout le *chloroforme* isolent des quantités beaucoup plus grandes de quassine. Le résidu se colore en *rouge pâle* avec l'acide sulfurique et le sucre; sa solution réduit faiblement la solution ammoniacale d'argent, et le chlorure d'or précipite l'iodure de potassium et de mercure, l'iodure de potassium iodé, l'acide tannique et (faiblement) l'acétate basique de plomb.

5. *Semences de colchique*. — Voy. § 277 et 278.

6. *Coque du Levant* (*Cocculus indicus*). — Voy. § 305-307.

¹ Il s'agit ici de l'*éricoline* ou des substances voisines, qui peuvent aussi être employées lorsque, dans le cas où l'on soupçonne un avortement, le ledum palustre doit être recherché dans les matières vomies, etc. Il se trouve également dans la sabine un corps analogue à l'*éricoline* (pinipicrine), qui peut être recherché et reconnu de la même manière. Voy. Thal, *Unters. über d. Ericolin, etc.* Diss. Dorpat, 1883.

7. *Coloquinte* (*Cucumis colocynthis*). — Voy. § 328.

8. *Ecorce de saule* (*salicine*). — La salicine, qui se rencontre dans un grand nombre d'écorces de saule, se dissout difficilement dans l'éther de pétrole, la benzine, le chloroforme, mais l'alcool amylique l'extrait de la solution acide. — Voy. § 194, note.

9. *Strychnine*, voy. § 168 et suivants, et *brucine*, voy. § 171 et suiv.

10 et 11. *Atropine* et *hyoscyamine*. — Voy. § 207.

Certains principes amers du piment [*Capsicum annum*] (voy. § 326 et § 263), du *Daphne mezereum*, du chardon béni (*Cnicus benedictus*) et de la centaurée rouge (*Erythrea centaurium*) peuvent être extraits de la solution acide par agitation avec la benzine et le chloroforme. Mais, comme il est peu probable que ces substances servent jamais à la falsification de la bière, il suffit de constater le fait.

Le procédé qui vient d'être décrit ne peut pas être employé à la recherche des principes amers de l'aloès et de la gentiane, puisqu'ils sont précipités par l'acétate de plomb basique ou qu'ils ne passent pas dans les dissolvants.

12. *Aloès*. — Pour rechercher l'aloès, il faut se servir pour la préparation préliminaire de la bière d'acétate neutre de plomb, et plus tard, pour l'agitation, d'alcool amylique¹. Le résidu laissé par l'évaporation de la solution amylique présente le goût caractéristique de l'aloès et possède les propriétés dont il a déjà été question dans le § 327. Chauffé avec du cyanure de potassium, il se colore en rouge de sang.

13. *Gentiane*. — On précipite également la bière par l'acétate neutre de plomb, on filtre et on élimine exactement l'excès de plomb par l'acide sulfurique. On évapore à consistance sirupeuse et on soumet à la dialyse le résidu acidulé par l'acide azotique. Du liquide dialysé on sépare de nouveau par l'acétate neutre de plomb tout ce qui peut être précipité par ce réactif, on filtre, on mélange le liquide

¹ La bière normale, traitée de cette manière, abandonne à l'alcool amylique une substance, qui est précipitée par le tannin, sans que le précipité se redissolve dans un excès de réactif. Elle est aussi précipitée par l'azotate de protoxyde de mercure, mais elle ne partage pas les autres réactions des principes de l'aloès. Pour la recherche de l'aloès, voy. aussi Bornträger, *Zeitsch. f. anal. Chem.*, t. XIX, p. 163.

filtré avec de l'acétate de plomb basique et de l'ammoniaque et on précipite ainsi le *principe de la gentiane*. Après filtration et lavage, on décompose le précipité par l'hydrogène sulfuré, et l'on agite le liquide filtré avec de la benzine ou du chloroforme. La solution aqueuse du principe amer isolé par ces liquides doit être colorée en brun par le perchlorure de fer, qui ne doit pas la précipiter. Il peut se former un précipité lorsqu'il reste encore un peu des éléments normaux de la bière, dont la combinaison avec le fer doit être séparée par filtration. L'amer de gentiane réduit la solution ammoniacale d'argent et la solution alcaline de cuivre. Il est précipité par le bromure de potassium bromé et l'azotate de protoxyde de mercure, par le chlorure d'or et l'acide phosphomolybdique, et troublé par le sublimé et l'iodure de potassium et de mercure.

14. L'*acide picrique* est en partie précipité par l'acétate basique de plomb, et du liquide aqueux obtenu d'après la méthode précédente on ne peut pas toujours l'enlever sûrement par agitation avec l'éther de pétrole, la benzine et le chloroforme. Dans les solutions dont il s'agit ici, il se comporte avec le liquide employé pour l'agitation autrement que lorsqu'il est en solution dans l'eau pure. Pour cette raison, je conseille de faire attention pendant la recherche du quassia, etc., s'il ne se produit pas quelques signes indiquant la présence de l'acide picrique, tels que, par exemple, la couleur jaune et la saveur amère du liquide séparé par le filtre du sulfate de plomb, ainsi que du résidu des solutions dans l'éther de pétrole, la benzine, etc. Dans le cas où il y aurait réellement de l'acide picrique dans ce résidu, une portion prendra la forme cristalline, et repris par l'eau, puis bouilli avec une lessive de potasse et un peu de cyanure de potassium, il fournira une solution brun rouge d'acide isopurpurique. Voy. § 596.

Les expériences de *Dragendorff* et *Meyke* ont prouvé que presque tous les succédanés du houblon dont il vient d'être question peuvent être ajoutés au moût avant que la fermentation se soit déclarée, sans que pour cela ils soient décomposés par celle-ci et, par suite, sans que leur recherche soit rendue plus difficile.

SEIGLE ERGOTÉ

§ 333. **Généralités.** — Les effets du *seigle ergoté* (*Secale cornutum*) et de ses préparations pharmaceutiques (teinture, extrait, ergotine) doivent être attribués à plusieurs de ses principes : acide sclérotique et scléromucine, ergotinine et picrosclérotine, etc. ¹. Mais actuellement je ne crois pas que la séparation des organes ou du pain d'un ou plusieurs de ces principes puisse servir de base à une analyse toxicologique.

§ 334. **Triméthylamine retirée du seigle ergoté.** — Mais il existe dans le seigle ergoté quelques autres substances qui peuvent être découvertes avec une grande facilité, du moins lorsque l'ergot se trouve seul ou mélangé avec la farine, dans le pain, etc. L'une de ces substances, dont on se servait surtout autrefois pour rechercher le seigle ergoté dans la farine, est la *triméthylamine*, qui est mise en liberté par l'action d'une lessive froide de potasse sur l'ergot de seigle et que l'on peut reconnaître à son odeur de hareng, même lorsque ce dernier est en proportion assez faible. L'expérience peut être faite de la manière suivante : on mélange dans un flacon la matière suspecte préalablement desséchée avec une lessive de potasse à 1,33 de densité, on ferme le flacon avec un bouchon, on abandonne le mélange à lui-même pendant 10 à 15 minutes, et l'on s'assure s'il se dégage l'odeur indiquée plus haut.

On ne peut guère recommander ce procédé, car, abstraction faite de ce que d'autres corps organiques traités par la potasse donnent la même odeur, on ne doit pas se fier à l'odorat seul dans une analyse toxicologique, et en outre la réaction n'est pas très sensible, car elle ne réussit qu'avec une farine renfermant au moins 1,25 p. 100 de seigle ergoté.

§ 335. **Recherche du seigle ergoté dans la farine, d'après Jacoby.** — On obtient de meilleurs résultats, du moins pour l'essai de la farine, à l'aide d'une autre mé-

¹ Voy. *Pharm. Zeitsch. f. Russland*, t. IV, p. 18, t. VI, 386, t. XXII, p. 393; *Pharm. Centralbl.*, t. XII; *Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmacol.*, t. V, VI et XVIII; *Jahresber. der Pharmacognosie*, 1876, 1877, 1878, 1881-82 et 1884.

thode, qui repose sur la recherche d'un principe du seigle ergoté soluble dans l'alcool sulfurique avec une couleur rouge et auquel nous avons donné *Podwyssozsky* et moi le nom d'*érythrosclérotine*. C'est pour nous un corps voisin de la purpurine, qui se trouve dans le seigle ergoté presque entièrement sous forme d'une combinaison insoluble dans l'alcool ou dans l'eau. En solution alcoolique, il est coloré en jaune rougeâtre; la potasse lui communique une belle couleur rouge pourpre; de ses solutions aqueuses acidulées il peut être enlevé par agitation avec de l'éther, et de ce dernier il peut être isolé par agitation avec une solution aqueuse de bicarbonate de soude. L'érythrosclérotine donne avec l'eau de chaux une combinaison rouge bleuâtre difficilement soluble dans l'eau, qui est décomposée par l'acide acétique et l'éther. L'acétate neutre de plomb donne un précipité bleuâtre, que l'acide sulfurique colore en rouge. Plusieurs réactions ont été proposées pour démontrer la présence de ce corps; j'indiquerai d'abord la méthode recommandée par *Jacoby*¹.

On épuise deux fois 10 grammes de la farine à essayer par 30 grammes d'alcool bouillant marquant 90°, en passant à chaque fois avec expression l'alcool à travers un linge. La substance recherchée est insoluble dans ce liquide. On introduit la masse ainsi purifiée dans un verre à expérience, on verse par-dessus 10 grammes d'alcool pur et on laisse déposer après avoir agité fortement. Le liquide surnageant doit être incolore. Si cela n'est pas, il faut recommencer l'extraction par l'alcool, et lorsque le liquide est incolore on ajoute au mélange 10 à 20 gouttes d'acide sulfurique étendu (1 : 5), on agite avec soin et on laisse reposer. Le liquide qui surnage le dépôt est incolore ou, tout au plus, jaune pâle, si la farine est pure. Mais, si elle renferme du seigle ergoté, il offre, suivant la proportion de ce dernier, une couleur rouge plus ou moins intense. On peut évaluer assez exactement la quantité d'ergot de seigle mélangée à la farine en comparant les couleurs que l'on obtient en traitant d'une manière identique des farines renfermant des quantités connues de

¹ *Pharm. Zeitsch. f. Russland*, t. III, p. 25, et *N. Jahrb. f. Pharm.*, t. XXIX, p. 257.

seigle ergoté. On peut reconnaître ainsi, comme l'a indiqué *Jacoby*, 0,25 p. 100 de ce corps.

*Petri*¹ combine cet essai avec un examen spectroscopique ; à cet effet, il mélange l'extrait alcoolique avec de l'eau, puis il enlève l'érythroscélérotine par agitation avec de l'alcool amylique ou de l'éther, et il compare au spectroscope les solutions ainsi obtenues avec les extraits de seigle ergoté pur.

On a aussi proposé d'épuiser directement la farine avec de l'éther et un peu d'acide sulfurique étendu, d'enlever la substance dissoute par l'éther par agitation avec une solution de bicarbonate de sodium et d'observer si la nouvelle solution est colorée en rouge. Nous devons faire remarquer relativement aux déterminations colorimétriques basées sur ces principes que les différents échantillons de seigle ergoté ne renferment pas tous la même quantité de la substance colorante.

Le pain contenant du seigle ergoté présente des taches violettes. Il n'est pas possible d'en extraire la matière se colorant en rouge ; je ne sais encore si on peut l'isoler du contenu de l'estomac et de l'intestin. Dans tous les cas, il faudrait dessécher les matières suspectes, après les avoir neutralisées, si c'est nécessaire, avec de la magnésie ; on épuiserait ensuite le résidu pulvérisé au moyen de l'alcool et de l'acide sulfurique, jusqu'à obtention d'un liquide incolore. Après évaporation de l'alcool, on pourrait essayer d'agiter avec de l'éther, afin d'extraire la matière colorante. Mais je ne pense pas que le chimiste ait jamais à rechercher le seigle ergoté dans un cadavre, car d'une part on a vu l'économie supporter sans danger des proportions très fortes de ce toxique, et d'autre part les symptômes de l'empoisonnement chronique sont tellement frappants qu'on n'attendra pas la mort pour songer à l'examen des aliments. Relativement à la présence d'un alcaloïde volatil dans le seigle ergoté, voy. § 264 et *Dragendorff*, *Beit. z. Gerichtl. Chem.*, p. 52.

§ 336. **Graines de rhinanthé, etc., dans la farine.** — Une farine qui contient des graines des *Rhinanthus major*, *Reichinbachii* et *buccalis*, ainsi que d'*Alectorolophus hirsutus*,

¹ *Zeitsch. f. anal. Chem.*, t. XVIII, p. 217 (1879). Voy. aussi *Hoffmann*, *Pharm. Ztg.*, t. XXIII; *Wolff*, *Ibid.*

donne un pain rougeâtre ou violet brunâtre, qui, traité par l'alcool sulfurique, fournit un extrait coloré en bleu verdâtre, et qui est rapidement décoloré par le chlore ¹. Si l'on fait bouillir avec de l'alcool une farine ne contenant même que de faibles quantités de ces graines, on obtient un extrait coloré en jaunâtre. Si l'on fait bouillir ce dernier pendant quelque temps avec de l'acide sulfurique ou chlorhydrique, il devient également bleu ou verdâtre (par suite du dédoublement de la rhinanthine qu'il tenait en dissolution). Si l'on a affaire à de la farine de seigle grossière, comme celle que l'on emploie en Russie et dans quelques contrées de l'Allemagne pour la préparation du pain noir, on trouvera, après l'avoir tamisée, dans la partie grossière, des restes des semences étrangères. En faisant bouillir cette partie avec de l'acide sulfurique étendu (1 : 10), on voit l'épisperme des semences étrangères se colorer en rouge plus rapidement que celui du seigle. A la température d'ébullition, le premier devient presque noir et en même temps le liquide prend une coloration bleue. Si l'on examine au microscope les objets ainsi traités, on voit dans chacune des cellules un dépôt d'une matière colorante bleu verdâtre. On ne sait pas encore si les semences dont il vient d'être question doivent être considérées comme nuisibles.

Les semences du *Melampyrum arvense* contiennent aussi un glucoside chromogène analogue à la rhinanthine, et qui est coloré à l'ébullition en brun violet ou brun par les acides étendus, et devient vert en solution alcoolique sous l'influence de l'acide sulfurique ². Le pain préparé avec une farine contenant ces semences offre une coloration rougeâtre, bleuâtre ou noire, et il prend une coloration rouge rosé ou violet rouge lorsqu'on le fait bouillir avec du vinaigre.

Les graines du *Trifolium arvense* communiquent au pain une couleur rouge de sang; le *Bromus secalinus* le rend noir. Ces substances n'ont aucune action nuisible.

Les semences de l'*Agrostemma githago*, qui communiquent au pain une coloration bleuâtre et un goût amer, contien-

¹ Voy. Ludwig, *Arch. f. Pharm.*, t. CXLII, p. 47.

² *Arch. f. Pharm.*, t. I (3^e série), p. 4 (1872).

nent la githagine (saponine), dont il a déjà été question dans le § 299.

Les indications relatives au *Lolium temulentum* sont si divergentes que je n'en dirai rien pour le moment.

CHAPITRE III

POISONS DE LA CLASSE DES MÉTAUX PROPREMENT DITS

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES

§ 337. — **Mode d'action des poisons métalliques.** — Les poisons étudiés dans ce chapitre sont principalement des combinaisons des corps simples suivants : arsenic, antimoine, étain, or, mercure, cuivre, plomb, argent, bismuth, cadmium, zinc et chrome. Leurs effets sur l'organisme sont dus, dans un grand nombre de cas, au métal qu'elles renferment, de sorte que la plupart des combinaisons d'un même métal présentent un mode d'action identique, dont l'intensité ne varie qu'avec la dose et la facilité avec laquelle elles se dissolvent dans l'eau et les liquides de l'économie. Toutefois, il faut aussi tenir compte de la forme de la combinaison (degré d'oxydation, etc.). A l'action du métal s'ajoute aussi quelquefois celle des autres éléments du composé. Beaucoup de métaux ont une grande tendance à s'unir aux matières albuminoïdes; cette propriété se manifeste aussitôt que les composés métalliques solubles sont mis en contact avec les liquides de l'organisme et les tissus. On voit parfois dans ces cas se former des combinaisons albuminoïdes difficilement solubles. On peut expliquer de cette manière les effets locaux (corrosifs et irritants) qu'un grand nombre de poisons métalliques exercent sur les parois du tube digestif. Mais, outre cette action purement locale, on observe presque

toujours une action générale; quelques-uns de ces composés sont, en effet, rapidement absorbés (arsenic), d'autres le sont plus lentement (probablement à l'état d'albuminates), et le sang ainsi imprégné provoquera à son tour des manifestations sur des points très éloignés.

Comme un grand nombre de ces poisons ont des propriétés émétiques (antimoine, cuivre, zinc, quelquefois arsenic), il ne faudra pas manquer, lorsqu'une personne que l'on suppose empoisonnée a eu des vomissements, de recueillir et d'analyser les matières rejetées.

Très souvent le chimiste ne peut opérer que sur le cadavre d'une personne morte quelques jours après l'empoisonnement; dans ce cas, il ne doit pas borner ses recherches à l'examen du tube digestif et de son contenu, mais examiner encore d'autres parties du corps et principalement le sang. Cette précaution est indispensable lorsqu'il s'agit d'un empoisonnement dû à des composés arsenicaux ou mercuriels, car, si la maladie avait duré quelque temps, on pourrait s'attendre à ne plus retrouver de traces de toxique dans l'estomac ou dans les intestins. Le foie et la rate doivent toujours être soumis à l'analyse, car ces deux organes ont la propriété particulière d'absorber et de retenir un temps relativement assez long certains poisons, comme le plomb et le cuivre. L'examen des urines et des fèces ne doit pas non plus être négligé; car, si l'on ne peut pas nier que les composés métalliques sont absorbés et retenus dans le sang pendant un temps plus ou moins long, il est cependant avéré que la majeure partie du toxique est éliminée plus ou moins rapidement par le tube digestif et les reins.

§ 338. **Séparation du toxique de nos tissus.** — Tous les poisons métalliques ont cela de commun que leurs réactions caractéristiques sont plus ou moins masquées ou même tout à fait empêchées tant qu'ils se trouvent mélangés avec des matières organiques; c'est pour cela qu'il est nécessaire de faire subir à l'objet soumis à l'essai (l'urine quelquefois exceptée) un traitement préalable, qui a pour but de détruire autant que cela est possible l'action nuisible des matières organiques. Quoique ce traitement dépende en partie de la nature du toxique que l'on recherche, il existe cependant une méthode générale applicable à tous les cas. Comme, ainsi

qu'on l'a déjà dit, l'action du poison dépend principalement du métal qu'il renferme et comme en outre on ne peut que rarement l'isoler tel quel, le chimiste devra tout d'abord s'appliquer à isoler le métal en question, et ce n'est qu'après cette première opération qu'il pourra tenter de déterminer la forme sous laquelle le poison se trouve dans l'objet examiné ou a été employé. S'il ne réussit pas dans cette tentative, il devra au moins essayer de déterminer si le métal a été administré sous forme d'une combinaison soluble ou insoluble (§ 17, 6).

DESTRUCTION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE

§ 339. **Des divers procédés employés pour détruire la matière organique.** — On a imaginé un grand nombre de procédés pour détruire les matières organiques; je ne veux m'occuper ici que des plus importants.

I. *Procédé de Fresenius et Babo*¹. — La matière organique est détruite par le chlore, que l'on produit au moment même en faisant réagir du chlorate de potassium sur de l'acide chlorhydrique.

Les organes sont d'abord divisés mécaniquement²; on les délaye ensuite dans un poids d'acide chlorhydrique pur égal au poids de la matière organique *supposée* sèche. Si cette addition ne suffisait pas à fluidifier la masse, il faudrait ajouter la quantité nécessaire d'eau distillée, ou mieux encore les eaux de lavage provenant des tentatives d'isolement mécaniques (§ 17). On peut aussi, comme je l'ai indiqué dans le § 14, si l'on veut économiser autant que possible la matière dont on dispose, se servir dans le même

¹ Le principe de la méthode a été indiqué en 1838 par Duflos et Milon; le procédé a été modifié en 1844 (*Annal. der Chem. u. Pharm.*, t. XLIX, p. 308). Voy. aussi Fresenius, *Traité d'analyse chimique qualitative*; Otto, *Anleitung. z. Ausmittl. der Gifte*; Husemann, *Handbuch der Toxicologie*, Berlin, 1862, et Duflos, *Chemisches Apothekerbuch*.

² Cette précaution ne doit jamais être négligée lorsqu'il s'agit de substances végétales ou ligneuses (pommes de terre, etc.); on évite ainsi l'emploi d'un excès de chlorate et partant la formation de chlorure de potassium, dont la présence peut devenir nuisible dans les opérations subséquentes.

but des résidus aqueux et des eaux de lavage provenant des essais par agitation. Cependant il ne faut pas oublier que, lorsqu'un liquide a été agité avec de l'éther, ce dernier peut aussi avoir enlevé à la solution aqueuse certains sels métalliques : chlorure d'or, bichlorure de mercure, etc. On introduit le mélange dans une capsule en porcelaine, mieux encore dans un ballon de verre (ce qui permet d'obvier à une déperdition inutile d'acide et de chlore). La fiole doit être assez grande pour qu'elle ne soit remplie qu'à moitié; on la chauffe au bain-marie, en y projetant de temps en temps une pincée de 1 à 2 grammes de chlorate de potassium. J'ai coutume d'ajouter du premier coup, avant de chauffer, 6 à 8 grammes de sel pour 360 grammes de liquide; mais, comme l'action du sel augmente avec l'élévation de température, je ne continue l'addition que par portions de 1 à 2 grammes dès que le mélange se fonce de nouveau en couleur. Il faut quelquefois, vers la fin de l'opération, verser une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique, mais en se rappelant que tout excès d'acide ou de sel est nuisible. L'addition de chaque nouvelle quantité de chlorate provoque la formation de gaz; il faut donc avoir soin que le liquide ne mousse pas et ne déborde pas du vase; cet accident est moins à redouter lorsqu'on ne chauffe qu'au bain-marie. Il est cependant des matières organiques, comme l'alcool, le sucre et l'amidon, qui, lorsqu'elles sont en grande quantité, communiquent aux liquides une grande tendance à mousser; l'alcool provoque en outre des soubresauts assez violents qui sont quelquefois accompagnés d'explosion. Dans ce dernier cas, je regarde comme très utile d'évaporer avec précaution les liquides avant de les soumettre à l'action destructive du chlore. L'opération doit se faire dans une cornue tubulée, lorsqu'on suppose la présence des chlorures d'étain et d'antimoine qui pourraient échapper par l'évaporation à l'air libre; on les retrouvera toujours dans le liquide distillé.

*Abreu*¹ recommande de laisser digérer la masse avec de l'acide chlorhydrique seul pendant quelques heures à la température de 100°, puis de faire bouillir quelques minutes

¹ Voy. Gaultier de Claubry, *Traité de Toxicologie*, p. 56, et Husemann, *Handbuch der Toxicologie*, p. 211.

avant d'ajouter le chlorate. L'action du sel sera évidemment bien plus énergique sur les matières organiques déjà dissoutes par l'acide chlorhydrique, mais cette circonstance même exige que l'opération se fasse dans un appareil distillatoire, pour remédier à la perte du chlorure d'arsenic; la mousse se formera plus facilement que dans les cas précédents.

L'opération peut être regardée comme terminée, lorsque, après la dernière addition de sel ou d'acide, le liquide *jaune* chauffé pendant 15 ou 30 minutes ne se fonce plus sensiblement. Il reste alors à chasser l'excès de chlore, soit par l'évaporation à l'air libre dans une capsule en porcelaine, soit, ce qui est bien préférable, par un courant de gaz carbonique lavé, que l'on fait passer à travers le ballon ou la cornue; dans ce dernier cas, les chlorures d'étain ou d'antimoine ne peuvent se volatiliser. Un courant de gaz carbonique prolongé seulement pendant une ou deux minutes agit plus efficacement qu'une évaporation au bain-marie qui souvent doit être prolongée pendant une heure sans que pour cela l'odeur de chlore ait disparu. Le liquide est filtré chaud, et les lavages du filtre se font avec de l'eau distillée bouillante. Quelques auteurs recommandent même de filtrer les liquides bouillants, pour éviter la précipitation du chlorure de plomb qui pourrait se trouver dans la liqueur; je suis tout à fait de cet avis. L'addition d'eau distillée, avant la filtration, pour rétablir le volume primitif du liquide, est nécessaire lorsque les liqueurs se sont trop concentrées. On ne doit jamais jeter sans l'analyser le résidu laissé sur le filtre.

Je ne veux pas examiner la manière dont le chlore agit sur les matières organiques; je dirai seulement que, si la destruction n'est pas totale, elle est cependant assez avancée pour suffire à tous les besoins dans l'immense majorité des cas; le tissu cellulaire, la graisse, les matières ligneuses ne sont jamais complètement détruits et peuvent être isolés par la filtration. La présence de la graisse seule a quelques inconvénients; d'une part, le lavage du résidu devient incomplet et difficile; d'autre part, les corps gras peuvent retenir une certaine quantité du toxique. Je me suis assuré que ces derniers en quantité un peu forte rendent impossible l'isolement complet de tout l'arsenic; mais la proportion du

toxique qui est ainsi retenue est insignifiante et peut du reste être retrouvée comme il sera indiqué plus loin (voy. méthode XI). Il faut aussi considérer que dans la destruction des matières organiques il peut se former de l'acide succinique, de l'acide oxalique et autres produits, qui, lors de la recherche du zinc, par exemple, peuvent donner lieu à des erreurs. *Reichardt* recommande de ne pas décomposer l'urine, mais de la traiter directement par l'hydrogène sulfuré, etc.

Les métaux suivants peuvent être recherchés dans le liquide filtré :

a. *L'arsenic*. Ce corps a été transformé en *acide arsénique*, c'est-à-dire à un degré supérieur d'oxydation, lorsque toutes les précautions indiquées ont été suivies. On avait craint fort longtemps qu'une partie de ce toxique se perdit à l'état de chlorure d'arsenic volatil, mais *Schacht*¹ et *Fresenius*² ont fait voir que cette crainte n'était pas justifiée. Une perte ne serait à redouter que si l'on chauffait trop longtemps les matières suspectes avec de l'acide chlorhydrique sans addition de chlorate; dans ce cas, l'arsenic ne serait évidemment pas transformé en acide arsénique. Rien n'empêche du reste de faire l'opération dans une cornue munie d'un récipient (voy. § 354 et 356).

b. *L'antimoine*. Malgré le point d'ébullition assez élevé du chlorure d'antimoine, il s'en perd des traces, même lorsqu'on chauffe au bain-marie, si la destruction n'est pas effectuée dans une cornue tubulée. Il y a aussi avantage dans ce cas à faire les filtrations à chaud. Si l'on doit ajouter de l'eau avant de filtrer, il faut que ce soit de l'eau bouillante, et il faut observer avec attention si par suite de cette dilution il ne se produit pas un trouble (par suite de la

¹ *Arch. f. Pharm.*, t. LXXVI, p. 139, t. I.

² *Zeitschrift f. analyt. Chem.*, p. 447. — 10 grammes d'arséniate de sodium dissous dans 200 cent. cubes d'eau furent chauffés dans une cornue tubulée avec 100 cent. cubes d'un acide chlorhydrique ayant une densité de 1,12. On fractionna le liquide distillé; les 40 et 53 premiers cent. cubes ne renfermaient pas de toxique; on en retrouva des traces dans les 41 cent. cubes suivants et un peu plus dans les derniers 57 cent. cubes. La conclusion de l'auteur est qu'une perte d'arsenic n'est à redouter que lorsqu'on emploie un acide trop fort ou que le liquide se concentre trop pendant l'opération.

précipitation de chlorure basique — poudre d'Algaroth); si cela avait lieu, il faudrait recueillir avec soin le précipité et y rechercher l'antimoine.

c. *L'étain*. Ce que nous avons dit de l'antimoine s'applique également à ce corps.

d. *L'or*. Ce métal est transformé en perchlorure.

e. *Le mercure*. Le procédé rigoureusement suivi transforme ce métal en *bichlorure*. *Schneider*¹ a prétendu qu'une partie du métal, transformé seulement en protochlorure, était retenue sur le filtre; je ne puis partager cette opinion, car je me suis assuré que même ce dernier sel est soluble dans le mélange de chlorate et d'acide chlorhydrique que nous employons. Le cinabre et le vermillon échapperont, il est vrai, totalement ou partiellement, à l'attaque, mais cela ne présente pas beaucoup d'inconvénients, vu que ces deux corps ne peuvent guère être considérés comme toxiques. Le sulfure noir de mercure obtenu par précipitation se dissout au contraire avec facilité dans ces conditions.

f. *Le plomb*. Le liquide filtré à chaud et surtout bouillant renferme presque tout le *chlorure de plomb* qui s'est formé. Je ne partage pas l'opinion de *Schneider* (*loc. cit.*), qui redoute qu'une partie de ce sel se dépose sur le filtre, car l'excès constant d'acide chlorhydrique et de chlorures alcalins chauds et concentrés en favorise la solubilité. Nous ne devons cependant pas perdre de vue que des solutions bouillantes dans l'acide chlorhydrique concentré laissent déposer par le refroidissement du chlorure à l'état cristallisé. Si l'examen du résidu laissé sur le filtre dénotait la présence d'un corps cristallisé, il faudrait essayer de le redissoudre dans l'eau bouillante et rechercher le plomb dans le nouveau liquide filtré (voy. § 417). Des solutions de chlorure de plomb dans un excès d'acide seraient de même précipitées par l'eau.

g. *Le cuivre*. La liqueur renferme ce métal à l'état de *bichlorure*.

h. *Le bismuth*. Ce métal est transformé en chlorure, mais il peut être reprécipité de sa solution acide par l'eau à l'état d'un précipité blanc (chlorure basique), presque toujours amorphe, quelquefois finement cristallisé.

¹ *Die gerichtliche Chemie*. Vienne, 1852, p. 18.

i. Le *cadmium*, le *zinc*, le *nickel*, le *cobalt*, le *fer*, le *manganèse* et le *chrome* sont transformés en chlorures.

Reste sur le filtre en totalité ou en partie :

j. *L'argent*. Ce métal est retenu en partie sur le filtre à l'état de chlorure d'argent; nous dirons, au § 406, comment on doit traiter ce résidu; une partie cependant du sel passe dans le liquide filtré en vertu de sa faible solubilité dans l'acide chlorhydrique et les chlorures alcalins. Le *thallium* se comporterait de la même manière que l'argent.

Nous ne parlerons de la marche à suivre pour examiner le liquide filtré et la partie insoluble que lorsque nous aurons étudié quelques autres procédés de destruction de la matière organique.

II. *Procédé de Schneider*¹. — Ce procédé diffère du précédent par la substitution de l'acide azotique à l'acide chlorhydrique; un mélange de chlorate et d'acide azotique agit certainement avec autant d'énergie que celui d'acide chlorhydrique et de chlorate, mais les corps qui résistent à l'action du dernier mélange (cellulose et matières grasses) résistent également à celle du premier. La méthode n'a donc aucun avantage sur celle précédemment décrite. La réaction devient le plus souvent assez tumultueuse pour que toute la masse soit projetée. L'acide azotique en excès est de plus très difficile à éliminer, ce qui, pour l'emploi ultérieur de l'hydrogène sulfuré, a les deux inconvénients suivants : perte inutile de gaz et dépôt abondant de soufre, résultant de la décomposition de l'hydrogène sulfuré par l'acide azotique. Cette méthode devait remédier à la perte éventuelle de chlorure d'arsenic; comme cette perte n'est pas à craindre, je crois que le procédé de *Schneider* doit être abandonné.

Les métaux se trouvent dans la solution sous la forme que nous avons indiquée plus haut.

III. *Procédé de Wæhler*². — Les matières suspectes sont portées à l'ébullition avec de la potasse, dont il ne faut pas mettre un excès. On sursature le liquide homogène par de

¹ *Die gerichtliche Chemie*, p. 17.

² Wæhler et Siebold, *Das forensisch-chemische Verfahren bei Arsenikvergiftungen*. Berlin, 1847. — De cette méthode se rapprochent les procédés de Jacquelin, Devergie, Wackenroder, Gmelin, Liebig et Orfila, dans lesquels le traitement préalable par la potasse a été remplacé par

l'acide chlorhydrique, puis on fait passer un courant de chlore; le liquide doit, après digestion de vingt-quatre heures, sentir fortement ce gaz. Le chlore peut être préparé par la réaction de l'acide chlorhydrique sur le chlorate de potassium; le gaz doit toujours être lavé. La réaction se fait à froid; c'était là le seul avantage de cette méthode, puisque l'on croyait remédier ainsi à la perte d'arsenic. Si l'arsenic, l'antimoine et l'étain étaient sous forme de sulfures, la méthode pourrait offrir quelque avantage; mais elle exige beaucoup de temps. Il faut, en tout cas, avoir soin de chasser l'excès de chlore avant de faire passer le courant d'hydrogène sulfuré.

IV. *Procédé de Otto* ¹. — Ce procédé a été imaginé spécialement pour la recherche de l'arsenic. La digestion se fait d'abord à chaud avec de l'acide chlorhydrique étendu d'eau; on fait bouillir vers la fin. Si la décomposition n'était pas assez avancée pour permettre la filtration du liquide, il faudrait avoir recours à un courant de gaz chlore. Les inconvénients de ce procédé sont nombreux; la destruction est incomplète, le résidu notable; de l'arsenic peut se volatiliser; les métaux ou leurs combinaisons, difficilement solubles dans l'acide chlorhydrique, comme les chlorures de plomb et d'argent, le calomel, les sulfures d'arsenic, ne sont dissous qu'incomplètement, puisque le liquide attaquant est de l'acide chlorhydrique très affaibli; ils restent donc sur le filtre avec les matières non détruites. C'est pour cela que le procédé a été critiqué par *Fresenius* et *Babo* et abandonné par *Otto*.

V. *Modifications apportées à la méthode précédente par Drunty* ²; ce procédé, recommandé par *Brandes* ³, est perfectionné par *Duflos* et *Hirsch* ⁴. — La matière suspecte est introduite dans une cornue tubulée avec un poids d'acide chlorhydrique ($d = 1,08$) égal au poids de la matière organique supposée sèche. La cornue chauffée dans un bain de chlo-

l'action de l'acide chlorhydrique ou de l'eau régale. Voy. aussi Bunsen, *Annal. d. Chem. u. Pharm.*, t. CLXXXII, p. 305 (1878).

¹ *Ausmittlung der Gifte.*

² Je ne connais le mémoire de Drunty que par les extraits de Duflos et Hirsch.

³ *Arch. f. Pharmac.*, t. XLVIII, p. 206.

⁴ *Das Arsen. Seine Erkennung.* Breslau, 1842.

rure de calcium communiqué avec un ballon renfermant 30 grammes d'eau distillée; on distille presque tout le liquide, puis on reprend le résidu de la cornue par le double de son poids d'alcool marquant 80°; on filtre et on épuise le résidu par l'alcool. On évapore les liquides alcooliques et on réunit le résidu au produit de la première distillation; c'est là le liquide que l'on étudie ultérieurement. Ce procédé remédie non seulement à la perte éventuelle de l'arsenic, mais il permet encore de séparer ce métal de l'étain, du plomb, du bismuth et de l'antimoine; le sulfure d'arsenic lui-même ne sera pas dissous dans ce cas. Malgré ces petits avantages, le procédé n'a plus actuellement de raison d'être.

VI. *Procédé de Graham.* — On détruit la matière organique par de l'acide azotique et on précipite le liquide par de l'azotate d'argent. On se prive ainsi de la possibilité de rechercher ce métal; de plus, l'étain, l'antimoine en partie, le sulfure d'arsenic et quelques autres composés ne sont dissous que lorsqu'on emploie de l'acide concentré.

VII. *Procédé de Schneider*¹ *et Fyfe*². — Ce procédé, applicable surtout à la recherche de l'arsenic, isole ce corps à l'état de chlorure. On introduit la masse suspecte, avec un grand excès de chlorure de sodium (*Schneider* recommande l'emploi du sel marin fondu ou du sel gemme), dans une cornue ou dans un ballon à long col, que l'on incline sous un angle de 45° et auquel on adapte un réfrigérant de *Liebig*; on chauffe en ajoutant peu à peu de l'acide sulfurique. Outre l'arsenic, il doit rester dans la cornue, du moins une partie, d'autres métaux toxiques (antimoine, étain), dont la séparation du résidu de la distillation sera rendue difficile par les quantités assez grandes de bisulfate de sodium qui s'y trouvent en même temps³. *Liebig*⁴ et *Ludwig*⁵ remédient à ce

¹ *Jahrbuch der Chemie*, 1851, p. 630.

² *Journ. f. pr. Chem.*, t. LV, p. 103.

³ Le sulfure d'arsenic, dans ces conditions, peut se transformer en chlorure, mais il repasse quelquefois à l'état de sulfure dans le col même de la cornue, où il forme un dépôt jaune. (Voy. Buchner, *N. Repert. f. Pharm.*, t. XVII, p. 21.) La même chose arrive pour le sulfure d'antimoine. Dans la modification de Kaiser, cela n'aurait pas lieu.

⁴ *Chem. Centralbl.*, 1857, n° 20, p. 305.

⁵ *Arch. f. Pharm.*, t. XCVIII, p. 23.

dernier inconvénient en distillant avec de l'acide chlorhydrique concentré; *Sonnenschein*¹ fait passer dans la masse un courant de gaz chlorhydrique et condense le chlorure d'arsenic qui se volatilise soit dans un récipient refroidi, soit dans une éprouvette remplie d'eau distillé. *Kaiser* recueille le chlorure d'arsenic dans un ballon et un grand appareil à boules de Will-Varrentrapp placé par-devant et rempli en partie avec de l'eau, tandis que le premier ne contient que quelques décigrammes de chlorate de potasse. On distille dans un ballon avec une quantité d'acide sulfurique concentré trois fois plus grande que celle de l'eau contenue dans l'objet examiné. Avant de chauffer, on laisse ce dernier en contact avec de l'acide pendant douze heures, puis on ajoute du sel marin en morceaux de 1 centimètre environ, de façon à couvrir le fond du ballon. La quantité de l'eau contenue dans l'appareil à boules doit être le double de celle du sel marin employé. Au moyen d'essais quantitatifs, on s'est assuré que, lorsque tout l'acide chlorhydrique est expulsé, tout l'arsenic est passé dans les récipients et qu'il s'y trouve sous forme d'acide arsénique². Lorsqu'on ne veut rechercher que l'arsenic, cette méthode est tout à fait convenable. Pour la rendre applicable aux cas dans lesquels d'autres métaux sont présents, *Fischer*³ emploie le protochlorure de fer, qui, du reste, avait déjà été proposé autrefois par *Hager* pour la recherche de l'arsenic. Pour 150 c. c. du mélange chlorhydrique, il ajoute 10 à 20 c. c. d'une solution de protochlorure de fer saturée à froid et il distille de façon qu'il passe 2 à 3 c. c. par minute. Lorsqu'il ne reste plus dans le ballon que 30 à 35 c. c. de résidu, il mélange de nouveau, si c'est nécessaire, avec 100 c. c. d'acide chlorhydrique à 20 p. 100, et il continue la distillation. Une seule distillation doit suffire pour volatiliser 0,01 gramme d'arsenic; si l'on suppose qu'il y a une plus grande quantité de toxique, on recommence l'opération une ou plusieurs fois. *Fischer* pense que tous les métaux précipitables en solution acide par l'hydro-

¹ *Deutsche Klinik*, 1867, n° 3.

² *Ein Beitr. z. Nachw. d. Arsens*, 1875.

³ *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, t. XIII, p. 1778, et *Annal. d. Chem. u. Pharm.*, t. CCVIII, p. 182 (1881).

gène sulfuré, sauf de petites quantités d'antimoine et d'étain, ne sont pas volatilisés, tandis que l'arsenic passe entièrement dans le distillatum. Si l'on redistille la première moitié du premier distillatum avec 3-5 c. c. de solution de protochlorure de fer, en ajoutant ensuite la dernière moitié, on peut séparer complètement l'arsenic des traces d'antimoine et d'étain qui se sont volatilisées en premier lieu. Dans cette méthode modifiée de *Hager-Fischer*, l'arsenic qui se trouve dans l'objet examiné à l'état d'acide arsénique est ainsi volatilisé sous forme de chlorure, cela est très important. *Bec-kurts* (voy. plus loin) recommande également cette modification comme très convenable.

VIII. *Procédé de Danger et Flandin*. — La matière organique est décomposée par l'acide sulfurique. Les matières solides ou le résidu de la dessiccation des fluides sont introduits dans une capsule en porcelaine avec le $\frac{1}{6}$ ou le $\frac{1}{4}$ de leur poids de l'acide concentré. On chauffe, il se produit une pâte noire que l'on dessèche avec précaution. Le charbon friable ainsi obtenu est mouillé avec de l'acide azotique (ou de l'eau régale); on évapore de nouveau à siccité pour chasser toute trace d'acide azotique; on épuise le charbon broyé par de l'eau distillée et l'on examine les eaux de lavage. *Orfila* et *Jacquelin* ont démontré qu'il se volatilisait toujours une certaine quantité d'arsenic à l'état de chlorure lorsque les matières (comme c'est le cas général pour les matières organiques) renferment du chlorure de sodium ¹. En faisant l'opération en vases clos, comme le recommande *Bérard*, on remédie bien à cet inconvénient, mais il se produit une mousse qui rend la conduite de l'opération très difficile. Le charbon retient le plomb, le bismuth (partiellement), l'or et quelques autres métaux et leurs combinaisons. Il faut avoir soin d'éliminer tout l'acide sulfureux qui résulte de la décomposition de l'acide sulfurique, soit en chauffant convenablement, soit en ajoutant une quantité suffisante d'acide azotique pour le transformer en acide sulfurique.

IX. *Modification du procédé précédent* ². — On remédie à la perte de l'arsenic en détruisant la matière organique par un

¹ Orfila, *Toxicologie*, t. I.

² Schneider, *Gerichtliche Chemie*, p. 17.

mélange d'acide azotique et sulfurique; l'opération est très longue et ne doit être regardée comme achevée que lorsqu'il ne se produit plus de vapeurs nitreuses; elle exige l'emploi de vases très grands, car il se produit une mousse abondante. La destruction est plus complète qu'avec la méthode précédente; *Filhol* a recommandé l'emploi de l'acide azotique mêlé de très peu d'acide sulfurique, *Orfila*, celui de l'acide azotique seul.

Chittenden et Donaldson ¹ ont modifié le procédé de la manière suivante. Dans une grande capsule ils mélangent 100 grammes de la substance bien divisée avec 23 grammes d'acide azotique concentré, et ils chauffent au bain d'air à 150-160° en agitant la masse. Lorsque celle-ci est devenue fluide, on élève la température à 180° et on chauffe encore pendant 1 heure 1/2 à 2 heures, après quoi on mélange la masse épaissie avec 3 c. c. d'acide sulfurique pur concentré. Lorsque la première réaction tumultueuse est passée, on chauffe de nouveau à 180°; on mélange goutte à goutte avec 8 c. c. d'acide azotique concentré, on élève la température à 200° en l'y maintenant pendant 15 minutes, et on laisse refroidir. On épuise le résidu pulvérisé en le faisant bouillir pendant longtemps et à plusieurs reprises avec de l'eau et on évapore les extraits au bain-marie. S'il reste encore un peu de substance organique, on chauffe de nouveau à 150° avec quelques c. c. d'acide azotique concentré, on mélange encore avec 3-5 c. c. du même acide et l'on chauffe jusqu'à volatilisation de l'acide azotique, puis on épuise avec de l'eau et on analyse l'extrait.

Pouchet ² traite le mélange, en présence de 25 p. 100 environ de bisulfate de potassium, avec un égal volume d'acide azotique concentré; après un chauffage prolongé, il ajoute de l'acide sulfurique pur, il chauffe (en ajoutant un peu de salpêtre, si c'est nécessaire) jusqu'à ce qu'il se dégage des vapeurs d'acide sulfurique; il laisse refroidir et il fait bouillir avec de l'eau pour soumettre ensuite aux essais les extraits filtrés.

Schneider et d'autres épuisent le résidu avec de l'acide azo-

¹ *Americ. Chem. Journ.*, t. II, n° 4.

² *Chem. Centralbl.*, 1881, p. 247.

tique étendu, *Gaultier de Claubry* avec de l'eau régale; *Pfaff* et d'autres font bouillir avec une solution faible de potasse, sursaturent par l'acide chlorhydrique, filtrent et essayent le liquide filtré. *Selmi* traite par l'acide sulfurique concentré, mélange avec un excès de carbonate de soude et dessèche. Il chauffe le résidu au rouge dans un ballon à long col; le sulfure de mercure se trouve dans le col du ballon sous forme d'un sublimé, et les autres métaux sont dans le résidu à l'état de sulfures, solubles ou insolubles dans le sulfure de sodium ¹.

X. *Procédé par carbonisation* ². — La substance après dessiccation est calcinée dans un creuset en porcelaine; l'arsenic, l'antimoine, le mercure, le plomb, le zinc et l'étain se volatilisent en tout ou en partie; il est évident que ce procédé ne peut s'appliquer qu'à la recherche exclusive des corps non volatils. Le charbon, après épuisement par de l'eau aiguisée d'acide azotique, est incinéré à part. (Voy. plus loin.)

XI. *Procédé de Wæhler et de Siebold* ³. — On chauffe dans une capsule en porcelaine les matières organiques avec leur poids d'acide azotique; la masse homogène est neutralisée par du carbonate de potassium ou de la potasse caustique, puis on y ajoute un poids d'azotate de potassium égal au poids de la matière organique (supposée sèche) ⁴; on évapore à siccité en remuant constamment. Le résidu bien desséché est introduit par petites portions dans un creuset en porcelaine chauffé préalablement au rouge faible ⁵; ce n'est que lorsque la déflagration a eu lieu qu'il faut introduire

¹ *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, t. VI, p. 141 (1873).

² *Schneider, loc. cit.*, p. 16.

³ *Das forensisch-chemische Verfahren bei einer Arsenvergiftung.* (Siebold, *Lehrbuch der gerichtlichen Medicin* et en extrait, en 1847. Berlin.) Ce procédé, entrevu par Kapp, employé par Orfila, a été perfectionné en dernier lieu par Wæhler.

⁴ *Gaultier de Claubry* emploie de préférence de l'azotate de calcium.

⁵ *Otto* recommande l'emploi des creusets de Hesse, mais je crois qu'il vaut mieux réserver ces vases aux cas où il s'agit de soumettre à l'examen les restes méconnaissables d'un cadavre tout entier inhumé depuis quelque temps; un pareil creuset doit du reste avoir été parfaitement lavé à l'acide.

une nouvelle quantité de mélange. La matière ne blanchit que lorsqu'elle renferme assez d'azotate; on ajoute au besoin un reste de l'azotate pulvérisé en *quantité suffisante*, pour que l'oxydation soit aussi complète que possible. Cette méthode, dans laquelle on n'a à redouter que la volatilisation du mercure, est surtout très utile lorsqu'on a à examiner les restes d'un cadavre exhumé dont les diverses parties sont devenues méconnaissables. On l'emploiera encore avec avantage pour détruire les matières organiques qui ont résisté à l'action du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique (premier procédé); les corps gras en formant généralement la majeure partie il est convenable de saponifier d'abord avec de la potasse étendue et ensuite de mélanger le savon avec son poids au moins de salpêtre, puis de dessécher et de faire déflagrer le résidu sec comme précédemment. Pour éviter dans ce cas une trop grande accumulation de sels alcalins dans le résidu, on pourrait substituer l'azotate d'ammonium à l'azotate de potassium.

Le produit de la déflagration renferme les métaux à leur degré supérieur d'oxydation, ou à l'état de combinaison potassique; si les oxydes métalliques sont réductibles à la température élevée qui se produit pendant l'opération, on pourra retrouver le composé toxique à l'état métallique, surtout si la neutralisation a été faite avec un grand excès de potasse.

Le résidu refroidi et pulvérisé est traité par l'eau bouillante, qui dissout les arséniates¹, antimoniates, stannates et chromates, les plombites et zincites de potasse. Les oxydes de bismuth et de cuivre, l'or et l'argent restent insolubles². Dans le cas de la recherche de l'arsenic, on a intérêt à n'employer que du carbonate et de l'azotate de sodium; on obtient de cette manière des antimoniates et stannates sodi-

¹ Nous verrons plus loin qu'il faut éloigner toute trace de composé nitreux par l'acide sulfurique avant d'introduire le liquide dans l'appareil de Marsh ou de le soumettre à l'action de l'hydrogène sulfuré. Voy. du reste § 354.

² Si l'on n'a pas dépassé la température nécessaire pour la destruction des matières organiques, une partie de l'argent et du cuivre peut du reste rester aussi sous forme d'azotate ou de chlorure, et alors une portion du moins de ces produits peut être dissoute par l'eau.

ques peu solubles, ce qui a son avantage, vu l'analogie de quelques réactions communes à ces deux métaux et à l'arsenic.

Lorsque les matières à analyser sont mélangées de sable ou de terre (cas d'exhumation, par exemple), il faut isoler ces corps par décantation et filtration après une longue ébullition avec de l'acide azotique.

XII. *Méthode de Verryken* ¹. — Cette méthode a l'avantage de permettre d'opérer sur de petites quantités de matière et de fournir le métal toxique très pur et complètement exempt de substance organique. Elle consiste à brûler, au milieu d'oxygène déshydraté, dans un tube en verre difficilement fusible, 5 à 10 grammes de la matière desséchée. L'oxygène est amené dans le tube à combustion par trois petits tubes, également en verre difficilement fusible, dont l'un s'ouvre tout près du mélange à analyser, tandis que le second débouche dans le milieu du tube et le troisième vers son extrémité. Ils ont pour but de distribuer l'oxygène dans toutes les parties du tube à combustion. A l'autre extrémité de ce dernier est adapté un appareil à boules contenant de l'eau; le tube, excepté la portion où se trouve le mélange, est entouré de clinquant. Le chauffage doit être conduit lentement, afin d'éviter l'inflammation de la masse, et il ne faut commencer à chauffer la partie où se trouve la substance organique que lorsque les autres parties du tube à combustion sont déjà rouges. Une fois la destruction de la matière organique achevée, on laisse refroidir, sans interrompre le courant d'oxygène; on lave ensuite le tube à combustion et les tubes adducteurs avec de l'acide azotique concentré chaud, puis avec l'eau de l'appareil à boules chauffée à l'ébullition. On peut traiter immédiatement par l'hydrogène sulfuré, etc., les solutions ainsi obtenues. *Verryken* a pu découvrir de cette façon dans les organes d'animaux empoisonnés jusqu'à 1/40000 de cuivre, 1/50000 de plomb, de mercure et d'arsenic, etc. Des expériences de contrôle effectuées par *Wersowicz* ont donné des résultats très satisfaisants.

¹ *Journ. de Pharm. d'Anvers*, 1872, p. 193 et 241. Voy. aussi *Wersowicz*, *Arch. f. Pharm.*, 1879, t. IV, p. 348.

PRÉCIPITATION DES MÉTAUX

§ 340. **Généralités.** — L'opération qui doit suivre immédiatement la destruction de la matière organique est la séparation : du métal toxique, qui peut être faite de différentes manières.

On peut (*a*) précipiter de la solution le poison à l'état métallique au moyen de l'électrolyse ou à l'aide de certains métaux fortement électro-négatifs (zinc, magnésium, sodium), ou bien (*b*) le séparer sous la forme d'une combinaison, dans laquelle il puisse être facilement reconnu et transformé de façon à ce qu'on puisse effectuer ses réactions caractéristiques.

Afin d'éviter les répétitions, je ne m'occuperai de la première méthode (*a*) qu'à propos de chaque métal en particulier.

Dans la seconde méthode (*b*), nous arrivons au but désiré en précipitant les métaux sous forme de sulfures. Je supposerai que la matière organique a été détruite d'après la méthode I ou XII, me réservant de parler plus tard en lieu convenable de la méthode XI, qui est employée beaucoup plus rarement (voy. § 354). Avec la méthode de destruction I, il peut se présenter deux cas :

1° La destruction achevée, le liquide est parfaitement limpide, ou bien il n'est resté sur le filtre qu'un faible résidu de matières organiques. Dans ce cas, on doit songer à la présence de l'arsenic, de l'antimoine, de l'étain, de l'or, du mercure, du cuivre, de l'argent, du plomb (ces deux derniers en petites quantités), du bismuth, du cadmium, du zinc, du nickel, du cobalt, du fer, du chrome, du manganèse et de la baryte.

2° La destruction de la matière organique a laissé un résidu contenant des matières *inorganiques* non attaquées. L'attention devra alors se porter sur la présence des chlorures d'argent ou de plomb, du sulfate de baryum ou du sulfure de mercure.

Dans le premier cas (1°), la solution peut se troubler par le refroidissement ou lorsqu'on l'étend avec de l'eau, ou au contraire rester parfaitement claire.

Si elle se trouble (ce qui indique qu'elle peut tenir en dissolution du chlorure de plomb, de petites quantités de chlorure d'argent et de chlorure de thallium, ainsi que des combinaisons de l'antimoine et du bismuth), on sépare par le filtre le précipité et on l'examine à part.

Si elle reste claire, il faut surtout faire attention à l'arsenic, à l'antimoine, à l'or, au mercure, au cuivre, au bismuth, au cadmium, au zinc, au nickel, au cobalt, au fer, au chrome, au manganèse (à la baryte), tout en n'oubliant pas qu'elle peut encore contenir de petites quantités de plomb et même d'argent.

Dans le deuxième cas (2°), ou lorsqu'un précipité se produit quand on étend avec de l'eau, il faut avoir égard aux circonstances suivantes :

A. La partie insoluble est blanche, manifestement cristallisée et insoluble dans l'ammoniaque (chlorure de plomb).

B. Le précipité est amorphe ou d'un aspect cristallisé peu prononcé, et après lavage il reste incolore, même lorsqu'on l'expose pendant longtemps à l'action de la lumière (combinaisons d'antimoine et de bismuth et sulfate de baryte; le précipité antimonique est coloré en orangé par l'hydrogène sulfuré, le précipité bismuthique en noir brun, le sulfate de baryte reste incolore; le premier est soluble dans l'acide tartrique, les deux derniers ne le sont pas).

C. Le précipité est amorphe, blanc, mais noircit après lavage quand on l'expose à la lumière (chlorure d'argent; tant qu'il n'a pas été réduit par la lumière, il se dissout facilement dans l'ammoniaque, ainsi que dans une solution d'hyposulfite de soude; — chlorure de thallium).

D. Le précipité est coloré (en rouge — sulfure de mercure, etc.).

§ 341. **Précipitation de la solution chlorhydrique par l'hydrogène sulfuré.** — Le liquide refroidi et filtré encore une fois, si c'est nécessaire, après refroidissement, est d'abord saturé au moyen d'un courant d'hydrogène sulfuré (lavé). Comme l'acide arsénique n'est que difficilement transformé par l'acide sulfhydrique en la combinaison sulfurée correspondante, il ne suffit pas de faire passer un courant du gaz dans le liquide, mais il est absolument indispensable : 1° de sursaturer complètement par l'hydrogène sulfuré le

liquide contenu dans un flacon ¹; 2^o de boucher avec soin le flacon lorsque le liquide ne peut plus absorber de gaz et de laisser digérer le tout pendant longtemps. Il est impossible de préciser exactement le temps nécessaire à la précipitation complète du sulfure d'arsenic; cela dépend de la nature du liquide; dans tous les cas, plusieurs jours sont presque toujours nécessaires. L'opération ne doit être regardée comme terminée que lorsque le précipité qui adhère au fond et aux parois du vase est recouvert d'un liquide parfaitement clair. En chauffant de temps en temps le liquide, on favorise le dépôt du précipité; mais ce moyen n'est point à recommander, et dans tous les cas il ne faut pas dépasser la température de 40-50°. Si la saturation par l'hydrogène sulfuré n'est pas complète, même à 35°, de l'arsenic peut se redissoudre. Si l'on a chauffé, il faut sursaturer le liquide refroidi en y faisant passer un nouveau courant d'hydrogène sulfuré ².

Pour que la précipitation réussisse bien, il est en outre nécessaire que le liquide ne soit pas trop riche en acide libre, *mais que cependant il contienne encore de l'acide chlorhydrique libre*. Comme on l'a déjà dit, il peut se former pendant la destruction des matières organiques, aux dépens de celles-ci, d'autres acides contenant du carbone. L'objet soumis à l'essai pourrait aussi *a priori* contenir de pareils acides, qui résistent à la décomposition par le chlore. On ne doit pas se contenter, lors du traitement par l'hydrogène sulfuré, de l'acidité due à ces acides, parce que *Chapuis* fait remarquer que si le liquide renferme du zinc, du cobalt, du nickel, la précipitation de ces métaux par l'hydrogène sulfuré en présence d'acides organiques n'est pas empêchée ou ne l'est qu'incomplètement. Il arrive fréquemment, en effet, que les commençants, dans leurs exercices analytiques, ne trouvent pas le zinc, parce qu'il est déjà précipité lors du premier traitement par l'hydrogène sulfuré, tandis qu'on suppose

¹ Une simple addition de solution d'hydrogène sulfuré n'est pas suffisante.

² Anciennement on croyait devoir chasser l'excès de gaz avant la filtration, mais *Becker* (*Arch. f. Pharm.*, t. XXXVI, p. 287) a démontré que cette pratique était sans la moindre utilité et pouvait au contraire permettre la redissolution d'une petite quantité de sulfure d'arsenic.

qu'il ne se trouve que dans le précipité fourni par la solution acétique.

Enfin, on doit faire attention que l'hydrogène sulfuré ne renferme pas d'arsenic ¹.

Nous avons déjà dit que le procédé au chlorate de potasse et à l'acide chlorhydrique ne détruisait pas toutes les matières organiques; la graisse reste bien sur le filtre, mais le liquide retient toujours en dissolution une quantité notable de corps carbonés (probablement des produits de substitution chlorée), qui sont décomposés par l'hydrogène sulfuré; il en est de même du chlorure ferrique qui provient de la destruction de nos tissus et de nos humeurs. Les produits de décomposition de tous ces corps (matière organique et soufre provenant de l'hydrogène sulfuré lui-même) se déposent peu à peu sous forme d'un précipité jaune ou brun. La présence de ces corps étrangers, loin de nuire, facilite, au contraire, d'après mes recherches, surtout si l'on observe les précautions qui ont été indiquées à propos de la première méthode, la précipitation de certains sulfures, notamment celle du sulfure d'arsenic. On perd seulement une notable quantité de gaz, qui ne sert pas à la précipitation des

¹ Depuis que l'on a montré qu'avec des matières arsenicales (sulfure de fer et acide sulfurique) on obtient de l'hydrogène sulfuré souillé d'hydrogène arsénié et que celui-là peut introduire de l'arsenic dans une substance qui n'en renfermait pas, l'attention doit être attirée spécialement sur ce point. C'est pour cela que j'ai recommandé il y a déjà longtemps de préparer l'hydrogène sulfuré avec des matières exemptes d'arsenic; mais, comme il n'est pas toujours très facile de se procurer de pareilles matières, je vais indiquer quelques méthodes permettant de purifier l'hydrogène sulfuré préparé avec des matières impures ou de l'obtenir avec d'autres matières faciles à se procurer pures. Parmi ces dernières, Otto a recommandé le sulfure de calcium (obtenu avec le gypse et le charbon) et l'acide chlorhydrique pur. Lenz a essayé de purifier le gaz préparé avec le sulfure de fer et l'acide sulfurique (mais non l'acide chlorhydrique brut) par des lavages dans l'acide chlorhydrique; il emploie 4 flacons laveurs: le premier contient un mélange de une partie d'acide chlorhydrique officinal et deux parties d'eau, le second, un mélange de ces mêmes liquides dans la proportion de 1 : 4, le troisième, un mélange dans la proportion de 1 : 8 et le quatrième de l'eau pure; ils sont tous chauffés à 60-70°; les bouchons et les tubes en caoutchouc sont évités. Voy. aussi Otto, *Arch. f. Pharm.*, t. 221, p. 919; *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, t. XVI, p. 2947, et Lenz, *ibid.*, t. XVII, p. 209.

métaux; c'est à cause de ces motifs qu'il faut laisser digérer le liquide pendant vingt-quatre heures, puis y faire repasser un nouveau courant de gaz. J'indiquerai au § 356 ce qui a trait plus spécialement à la présence des sels ferriques.

On recueille le précipité produit par l'hydrogène sulfuré sur un petit filtre; on le lave d'abord avec de l'eau saturée de gaz, puis, à deux ou trois reprises, avec de l'eau distillée bouillie.

La couleur du précipité est :

- | | | |
|----------------------|---|--|
| Jaune | } | avec l' <i>arsenic</i> ; le précipité filtré et lavé est soluble dans les solutions de carbonate d'ammonium, l'ammoniaque et le sulfure d'ammonium, insoluble dans l'acide chlorhydrique de concentration moyenne. |
| | | avec l' <i>étain</i> ; le précipité, insoluble dans le carbonate d'ammonium, se dissout dans le sulfure d'ammonium et l'acide chlorhydrique chauffé. |
| | | avec le <i>cadmium</i> ; le précipité, insoluble dans le carbonate d'ammonium et le sulfure d'ammonium, se dissout dans l'acide chlorhydrique chaud et l'acide sulfurique bouillant dilué (au cinquième). |
| <i>Orangé</i> | | avec l' <i>antimoine</i> ; le précipité se comporte comme celui d'étain. |
| <i>Brun</i> | | avec l' <i>or</i> ; le précipité, insoluble dans l'ammoniaque, se dissout dans le sulfure d'ammonium; l'acide chlorhydrique le dissout avec difficulté, l'eau régale, au contraire, très rapidement. |
| <i>Noir brunâtre</i> | | avec le <i>bismuth</i> ; le précipité, insoluble dans l'ammoniaque et le sulfure d'ammonium, se dissout dans l'acide chlorhydrique. |
| Noir | } | avec le <i>mercure</i> ; le précipité se dissout plus facilement dans le sulfure de potassium que dans celui d'ammonium; il se dissout difficilement dans l'acide chlorhydrique, mais facilement dans l'eau régale. |
| | | avec l' <i>argent</i> (il ne peut en exister que des traces); le précipité est insoluble dans les sulfures alcalins, difficilement soluble dans l'acide chlorhydrique moyennement concentré, et rapidement soluble dans l'acide azotique faible. |

avec le *plomb* (comme pour l'argent); lorsque le liquide n'est pas saturé par l'hydrogène sulfuré, il peut se produire un précipité rouge ou rouge brunâtre d'oxysulfure de plomb.

Noir { avec le *cuivre*; le précipité n'est pas complètement insoluble dans le sulfure d'ammonium; il est soluble dans le cyanure de potassium, les acides azotique et chlorhydrique, mais insoluble dans l'acide sulfurique bouillant dilué (au cinquième) ¹.

Il sera question à propos de chaque métal en particulier de la manière de reconnaître le métal contenu dans le précipité, ainsi que de la séparation des sulfures les uns des autres, lorsque plusieurs poisons de cette classe se trouvent en même temps.

§ 342. **Précipitation de la solution acétique par l'hydrogène sulfuré.** — Le liquide primitif saturé par l'hydrogène sulfuré, s'il n'a pas donné de précipité après plusieurs jours ou après filtration dans le cas contraire, est traité de la manière suivante :

On le mélange avec de l'acétate de soude en quantité suffisante pour que tout l'acide chlorhydrique libre puisse être transformé en chlorure de sodium et qu'il soit remplacé par la quantité équivalente d'acide acétique libre. (S'il y avait une très grande quantité d'acide libre, on pourrait en saturer une partie par l'ammoniaque tout en maintenant la réaction nettement acide.) Après avoir saturé de nouveau (si c'est nécessaire) par l'hydrogène sulfuré, il se forme un précipité :

Blanc avec le *zinc*; le précipité se dissout à chaud dans l'acide sulfurique étendu en donnant une solution incolore.

Noir { avec le *nickel*; le précipité donne à chaud avec de l'acide sulfurique étendu une solution verte.

¹ La plupart de ces précipités se produiront beaucoup plus tôt que le précipité de sulfure d'arsenic; c'est pourquoi je recommande d'observer le liquide pendant qu'on y fait passer le courant d'hydrogène sulfuré; on verra ainsi avec un mélange de mercure et d'arsenic se former d'abord un précipité noir, dont la couleur pourra être masquée complètement par les dépôts successifs de sulfure d'arsenic, de soufre ou de matière organique.

Noir { avec le *cobalt*; la solution du précipité dans le même acide est rouge. (Le cyanure de potassium entraverait la précipitation du cobalt et du nickel, mais non celle du thallium et du zinc.)

Brun noir avec le *thallium*.

§ 343. **Précipitation par le sulfure d'ammonium.** — Le liquide *primitif* saturé par de l'hydrogène sulfuré, s'il n'a pas précipité après quelques heures et après filtration dans le cas contraire, est rendu alcalin par de l'ammoniaque et, si c'est nécessaire, mélangé encore avec un peu de sulfure d'ammonium. Il se forme un précipité :

Noir pour le *fer*.
Couleur de chair pour le *manganèse*. { Les précipités solubles dans l'acide acétique sont insolubles dans la potasse.

Vert bleuâtre pour le *chrome*.
Incolore pour l'*aluminium*. { Les précipités sont solubles dans la potasse.

Je reviendrai plus loin en détail sur les caractères de chacun de ces précipités.

Appendice. — On peut, lorsque la précipitation est achevée, aciduler fortement le liquide filtré par de l'acide chlorhydrique et le porter à l'ébullition, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'hydrogène sulfuré. Si le liquide filtré bouillant précipite en *blanc* par l'addition d'acide sulfurique dilué, on recherchera la *baryte*, par des procédés que nous indiquerons plus loin.

RÉACTIONS CARACTÉRISTIQUES DE CHAQUE POISON EN PARTICULIER

ARSENIC

§ 344. **Généralités.** — Il n'existe aucun poison qui se rencontre aussi fréquemment dans les analyses toxicologiques que l'arsenic et ses composés. C'est un des toxiques les plus souvent employés, car le public en connaît les propriétés, peut s'en procurer facilement des quantités assez notables et a la certitude de réussir dans son but criminel avec des doses faibles et faciles à administrer. Des empoisonnements accidentels se produisent également; ils sont

du à la mort aux rats ou aux mouches, au savon de Bécœur, etc.

Parmi les *combinaisons de l'arsenic*, qui, outre l'*arsenic métallique*, ont servi à des tentatives d'empoisonnement, nous citerons : l'*acide arsénieux*, qui est de beaucoup la substance la plus employée, le *sulfure rouge d'arsenic* (réalgar), le *sulfure jaune* (orpiment, jaune royal), l'*arsénite de cuivre* (vert de Scheele ou suédois) et sa *combinaison avec l'acétate de cuivre* (vert de Schweinfurt, de Neuwied, de Mitis ou de montagne), dont on se sert trop fréquemment dans la fabrication des papiers peints, des fleurs de bals, des tissus légers, ainsi que pour colorer les bonbons, les enveloppes de lettres, les abat-jour. Les composés suivants sont d'un emploi moins fréquent, mais ne doivent pas cependant être perdus de vue : l'*acide arsénique*, usité dans la préparation des couleurs d'aniline, et ses sels, surtout les *arséniates de potasse, de soude et d'ammoniaque* (liqueurs arsenicales de Bielt et de Pearson); les *couleurs d'aniline arsenicales* et les *encres* préparées avec elles; les *arsénites de potasse et de soude* (liqueur arsenicale de Fowler); le *rouge de cochenille* ou *de Vienne*, qui est une combinaison de la matière colorante du bois de Fernambouc avec l'acide arsénique et l'alumine, et d'autres *laques arsenicales*; les *combinaisons doubles du sulfure d'arsenic avec le sulfure de potassium, le sulfure de sodium et le sulfure de calcium*, dont quelques-unes sont employées pour l'épilage de peaux et que l'on peut avoir à rechercher dans les eaux de certains puits ou cours d'eau. On a observé un cas d'empoisonnement par une *scorie arsenicale* ¹. Fresenius ² a publié récemment un travail remarquable sur la *teneur du verre en arsenic*; il attire l'attention sur la présence de ce toxique dans le verre de Bohême et sur les erreurs qu'elle peut occasionner dans les recherches chimico-légales. En médecine, on emploie aussi l'*iodure d'arsenic* seul ou avec l'*iodure de mercure* (solution de Donawan), l'*arséniate et l'arsénite de quinine*, ainsi que l'*acide cacodylique*. (Les bougies stéariques dont la mèche renferme de l'acide arsénieux, et les bougies de cire colorées avec du vert de Schweinfurt

¹ Voy. *Virierteljahrschr. f. ger. Med.*, t. XXV, p. 261.

² *Zeitsch. f. anal. Chem.*, t. XXII, p. 397 (1883).

répandent pendant la combustion des vapeurs arsenicales. Le plomb de chasse contient toujours de l'arsenic.) Enfin, nous ne devons pas oublier de mentionner l'*hydrogène arsénié*, qui a causé la mort de Gehlen; plusieurs empoisonnements par ce gaz ont été constatés récemment ¹. C'est à son action délétère qu'on attribue les phénomènes d'intoxication lents observés chez les personnes habitant une chambre humide, dont les murs sont recouverts de couleurs ou de papiers arsenicaux.

§ 345. **Absorption de l'arsenic.** — Nous ne connaissons pas les transformations que subissent les différentes combinaisons arsenicales lorsqu'elles sont ingérées, ni le composé actif qui se produit ². Nos connaissances sur la manière dont se fait l'absorption sont, de même, rudimentaires; on ne sait pas, par exemple, si le sulfure d'arsenic pur est absorbé. L'acide arsénieux introduit en *solution* dans l'intestin pénètre rapidement dans le sang, car, au bout de quelques minutes, on le retrouve dans les urines. Ingéré à l'état solide, il ne se dissout que lentement; s'il est entouré de corps gras, les liquides ne le mouillent que peu, de sorte que son absorption devient encore bien plus lente ³. L'hydrogène arsénié passe également dans le sang et modifie la matière colorante ⁴; l'acide cacodylique est absorbé de même avec une grande facilité et est éliminé à cet état par les urines ⁵.

§ 346. **Symptômes de l'intoxication arsenicale.** — Il existe un *empoisonnement arsenical chronique* que l'on attribue aux causes suivantes : usage trop prolongé de préparations arsenicales à doses médicales, inspiration d'un air ren-

¹ Valette, *Lyon médical*, t. VII, p. 440. — *Jahresb. f. Pharm.*, 1870, p. 522.

² On a prétendu que l'arsenic métallique *pur* et ses sulfures *purs* n'étaient pas toxiques; cette opinion, vraie peut-être au point de vue purement chimique, n'a en réalité aucune valeur pratique, car les composés commerciaux sont toujours souillés par une quantité plus ou moins forte d'acide arsénieux. Voy. Schroff, *Pharmacologie*, et *Zeitschrift der Wiener Aerzte*, 1857 (1), 1859 (29); Osaikoweski, *Journ. f. prac. Chemie*, t. XXII, p. 323 (1880).

³ Voy. du reste Chapuis, *Med. Chir. Rundschau*, t. XXI, p. 499.

⁴ Bogomoloff, *Ctb. f. d. med. Wissensch.*, 1868, n° 39 et 40.

⁵ Voy. plus loin les thèses de Thomse et Lebahn.

fermant en suspension du vert de Scheele (ou de l'hydrogène arsénié), ou les vapeurs arsenicales qui se dégagent dans les cristalleries et quelques établissements métallurgiques. Je ne crois pas que les symptômes attribués à cet empoisonnement soient bien caractéristiques; que signifient en effet l'œdème (surtout des paupières), la chute des cheveux et des ongles, les tubercules pulmonaires ¹? *Saikowski*, prenant comme modèle l'étude de l'empoisonnement phosphoré due à *Virchow*, a expérimenté sur les lapins avec des doses assez faibles d'acide arsénieux et d'acide arsénique, pour n'amener la mort de l'animal qu'après 5 ou 6 jours ². Il constata que les empoisonnements par ces deux métalloïdes présentaient de grandes analogies; l'examen histologique du foie, des reins, du cœur, du diaphragme fit voir une dégénérescence grasseuse; les reins turgescents avaient leurs canalicules comblés de gouttelettes de graisse; le cœur, le diaphragme et l'épithélium qui recouvre les glandes de l'intestin étaient grasseux, ce dernier était même turgescent. L'acide arsénique produit ces symptômes plus rapidement, mais la durée de l'empoisonnement est un peu plus longue ³.

Dans l'*empoisonnement aigu*, les modifications de la muqueuse gastro-intestinale sont bien plus prononcées; les parois vivement enflammées sont quelquefois perforées ou nécrosées; cette irritation peut se rencontrer à la bouche, à l'œsophage et au gros intestin; les liquides contenus dans ces organes présentent souvent une couleur brun café. Même après emploi par la méthode sous-cutanée, on a observé chez

¹ Quelques animaux présentent une grande résistance aux préparations arsenicales; l'homme peut lui-même acquérir cette immunité, comme le témoigne l'histoire des arsenicophages de Tyrol.

² *Arch. f. pathol. Anat.*, t. XXXI, p. 400.

³ *Arch. f. path. Anat.*, t. XXXIV, p. 73. Relativement à l'action de l'acide arsénique, voy. aussi Wöhler et Frerichs, *Annal. d. Chem. u. Pharm.*, t. LXV, p. 345; Schroff, *Buchner's Repert. f. Pharm.*, t. II, p. 201. Empoisonnements par l'arsenic par application externe et introduction dans le vagin, voy. *Vierteljahrschr. f. ger. Med.*, t. XXV, p. 110; voy. aussi, pour quelques cas non mentionnés dans ce journal, Tardieu et Roussin, *Étude médico-légale sur l'empoisonnement*. Silliman décrit un empoisonnement par l'arséniate de soude dans *Med. legal. Journ.*, 1883.

les animaux de semblables lésions dans le tube digestif ¹. On a encore signalé des inflammations du poumon et des organes génitaux, mais il ne faut pas se dissimuler que tous ces symptômes ne sont pas la conséquence nécessaire d'un empoisonnement par l'arsenic. Lorsque le toxique est absorbé très rapidement, le malade meurt fréquemment dans un état comateux, et il est alors impossible de retrouver aucune altération pathologique sensible ². *Grohe* et *Mosler*, par contre, signalent un empoisonnement qui se termina au bout de 17 heures, et où l'on put constater à l'autopsie les lésions que *Saikowski* avait signalées chez les lapins. La victime, enfant de deux ans, avait avalé de l'arsénite de cuivre, dont il rendit peu de temps après la majeure partie. *Limpricht* constata la présence de l'arsenic dans les matières vomies; mais, fait bizarre, *Schwanert*, en examinant l'estomac, les intestins et le foie, ne rencontra plus de traces d'arsenic ³.

§ 347. **Conservation des cadavres intoxiqués.** — Un fait qui ne doit pas être passé sous silence, c'est que les cadavres des individus morts à la suite d'une intoxication par l'acide arsénieux présentent, lorsque le toxique a eu le temps de se répandre dans toute l'économie, *une grande résistance à la putréfaction et qu'ils peuvent même se momifier au bout d'un certain temps.*

§ 348. **Des vomissements.** — L'ingestion de doses un peu fortes de préparations arsenicales détermine fréquemment des vomissements; selon *Husemann*, le fait se produirait surtout lorsque le malade a ingéré de l'arsénite de cuivre. Il s'ensuit que l'analyse des déjections ne doit jamais

¹ Voy. *Unterberger*, *Wirkung der Arsenigensäure*, Diss., Dorpat, 1873; *Bœhm*, *Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmac.*, t. XI, Heft 2 et 3; *Lesser*, *Arch. f. path. Anat.*, t. LXXIII et LXXIV; *Binz* et *Schultz*, *Arch. f. exper. Pharmacol. u. Pathol.*, 1879, t. XI, p. 200; 1881, t. XIII, p. 256, t. XIV, p. 345, et t. XV, p. 322 (1882); *Dogriell*, *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, t. XV, p. 572.

² Un cas semblable a été décrit par *Heydloff*, in *Berliner klinisch. Wochenschrift*, 1865, n° 43, p. 430.

³ *Arch. f. path. Anat.*, t. XXXIV, 208. — Observations très curieuses d'empoisonnement arsenical par *Keber*, *Viertelj. f. gerichtl. Medizin*, t. XXIII, p. 271, et XXIV, p. 430. — Voyez également *Tardieu* et *Roussin*.

être négligée, d'autant plus qu'elles sont notre unique ressource lorsque l'empoisonnement n'a pas eu d'issue fatale ¹. L'examen des urines peut également donner des indications précieuses ².

§ 349. **Organes qui doivent être soumis à l'analyse.** — On a dit que certains organes ont une affinité élective pour l'arsenic; dans tous les cas, il est certain que le sang, bientôt imprégné du toxique, le dissémine dans toute l'économie, et que le foie absorbe rapidement une partie du poison. Le chimiste ne devra donc pas borner ses recherches au tube digestif (aussi bien dans l'empoisonnement chronique que dans l'empoisonnement aigu); il devra analyser le foie, la bile (*Taylor* a signalé dans cette dernière la présence de l'arsenic), le sang ³, quelquefois même les muscles et d'autres organes (dans lesquels *Orfila* et *Tardieu* ont retrouvé de l'arsenic) ⁴. Suivant *Scolosuboff*, l'arsenic s'accumulerait dans la substance du cerveau et le tissu nerveux; cette indication n'a point été confirmée par les expériences effectuées par *Bergeron*, *Delens* et *L'Hôte* ⁵, par *Ludwig* ⁶, par *Hamberg* ⁷ et par d'autres. *Ludwig* a trouvé, dans 1480 grammes du foie d'un suicidé qui avait pris de l'arsenic blanc, la quantité correspondant à 0,1315 gr. d'arséniate ammoniaco-magnésien, et dans un même poids de masse cérébrale seulement la proportion correspondant à 0,0013 gr.; de 144 grammes

¹ Ou la mort n'est survenue qu'après quelques mois. Voy. *Tardieu* et *Roussin*, *Étude médico-légale et clinique de l'empoisonnement*.

² On peut regarder comme avéré que des doses faibles sont plus dangereuses que des doses fortes; ces dernières déterminent presque toujours des vomissements prompts et énergiques qui éliminent le toxique et sauvent la vie du patient (voy. *Buchner*, *Rep. f. Pharm.*, t. XII).

³ *Ludwig* a consigné dans sa traduction allemande de l'ouvrage de *Tardieu* et *Roussin* quelques analyses où l'on a recherché la distribution de l'arsenic dans les divers organes.

⁴ *Vitry* (*Annal. d'hyg. publ.*, t. XXXVI, p. 141), *Tardieu*, *Lorrain* et *Roussin* (*loc. cit.*) l'ont retrouvé dans ces divers organes même à la suite de l'application externe. Empoisonnement mortel par des bains arsenicaux, *Annal. d'hyg. publique*, série 3, t. I, p. 469 (1879).

⁵ *Annal. d'hygiène publ. et de méd. légale*, série 3, t. III, p. 23.

⁶ *Med. Jahrbücher*, 1880.

⁷ *Zeitsch. f. anal. Chem.*, 1881, p. 610, et *Pharmac. Journal and Trans.*, 1881.

de rein, il retira 0,0195 gr. de l'arséniate double; de 600 grammes de muscle, 0,002 gr. *Bergeron, Delens et L'Hôte* séparèrent l'arsenic des organes d'une petite fille empoisonnée par le vert de Mitis et trouvèrent dans 100 parties de cerveau, de foie, de rein et de muscle, 0,002, 0,0014, 0,0004 et 0,00025 parties d'arsenic. Les fèces, quoique l'élimination se fasse principalement par les urines ¹, peuvent renfermer du sulfure d'arsenic. On a retrouvé de l'arsenic dans la sérosité d'un vésicatoire et on a conclu de ce fait que le toxique pouvait être éliminé par la peau. Dans un empoisonnement par l'acide arsénique ou un de ses sels, on pourrait s'attendre à ce qu'une partie des phosphates du tissu osseux fût remplacée par des arséniates : les expériences de *Ludwig* et d'autres montrent qu'à la suite de l'usage d'acide arsénieux les os renferment aussi de l'arsenic.

§ 350. **Causes d'erreur.** — Il n'existe certainement pas un seul poison dont la recherche soit aussi facile que celle de l'arsenic, même alors qu'il n'y en a que des traces. On connaît des cas dans lesquels le toxique a été retiré de cadavres inhumés depuis 10 et même 22 années ². Cette circonstance met quelquefois dans l'embarras lorsqu'il s'agit d'exprimer son avis sur la criminalité, car on peut retrouver dans l'économie de l'arsenic qui y a été introduit accidentellement. S'il est vrai que l'arsenic apparaît très vite dans les urines, il ne s'ensuit pas que son élimination soit très rapide, car on a retiré de l'urine d'un certain nombre de chiens de l'arsenic 17 jours après l'ingestion du toxique ³. *Kirchgässner* rapporte une observation prise sur l'homme, où l'on put retrouver de l'arsenic pendant six semaines dans les urines, et pendant deux semaines dans les fèces, après que l'administration du toxique eut cessé. Des médicaments à base d'arsenic pris quelques jours avant la mort peuvent également induire en erreur ⁴.

¹ Voy. Orfila et Tardieu, Affaire du duc de Praslin (*Annal. d'hyg. publ.*, t. XXXVIII, p. 390).

² *Arch. f. Pharm.*, t. LXXV, p. 150, *Ztschr. f. Med. Chir. und Geburtsh.*, t. VI, p. 524.

³ *Buchner, loc. cit.*; *Schaeffer, Chem. Centralblatt*, 1858, p. 168.

⁴ *Jochheim* (de Darmstadt) a introduit dans la thérapeutique l'usage

Les aliments, surtout ceux qui croissent dans un terrain arsenical, peuvent renfermer des traces de toxique; ce sont les parties les plus nutritives, comme les semences, qui en contiennent le plus, l'arsenic paraissant se substituer au phosphore ¹. Les eaux qui ont traversé des terrains dans lesquels on fait écouler des résidus arsenicaux provenant de laboratoires de chimie ² ou d'établissements industriels peuvent renfermer de l'acide arsénieux ³. Un grand nombre d'eaux minérales ferrugineuses forment peu à peu des dépôts ocreux qui renferment plus que des traces d'arsenic. L'analyse faite par *Wackenröder* du dépôt de l'eau de Rheme en est un exemple entre mille ⁴. Enfin, il ne faut pas oublier que plusieurs produits chimiques préparés avec l'acide sulfurique (acide tartrique, acide citrique, soude) renferment de l'arsenic et que l'acide arsénieux que l'on fait prendre quelquefois aux animaux rend leur chair arsenicale ⁵.

§ 351. **L'arsenic peut-il s'introduire dans les cadavres inhumés dans les terrains arsenicaux?** — Il faut se rappeler, lorsqu'il s'agit de l'examen d'un cadavre exhumé, que certains terrains sont arsenicaux et communiquent cette propriété aux eaux qui les traversent. Il est, par suite, indispensable de faire simultanément l'analyse du terrain qui avoisine le cadavre; on prend la terre au-dessus et autour du cercueil. En procédant de cette manière, on n'a pas à redouter ou que l'arsenic que l'on retrouvera dans la terre

de l'acide cacodylique, dont on peut ingérer par jour 20 à 25 centigrammes sans inconvénient. L'usage continué pendant quelque temps amène cependant, suivant *Renz*, des accidents. (*Deutsch. Arch. f. klin. Med.*, t. I, p. 235. Voy. *Chomse*, *De ratione qua se habeant oxydum atque acidum Kakodylicum in organismo animalium disquisitiones*, Dissert., Dorpat, 1859; *Lebahn*, *Ueber die Wirk. der Cacodylsäure*, Rostock, 1868, et *Schulz*, *Arch. f. exper. Pathol. u. Pharm.*, t. II, p. 131.)

¹ Voy. *Arch. f. Pharm.*, t. LXVII, p. 57 et 196.

² *Fresenius*, par exemple, cite un cas de ce genre.

³ Voy. *Vierteljahreschrift f. ger. Med.*, 1864.

⁴ Voy. *Arch. f. Pharm.*, t. LXXVIII, p. 119. Voy. pour l'arsenic contenu dans les eaux suivantes : eau d'Alexis, *Arch. f. Pharm.*, t. LII, 268; eau de Wildungen, *ibid.*, p. 263; eaux de Driburg et de Lichenstein, *ibid.*, t. LI, p. 145; eau de Pyrmont, *ibid.*, t. LXXIV, p. 19.

⁵ Voy. *Sonnenschein*, *Arch. f. Pharm.*, t. III (série 3), p. 455.

proviennent du cadavre lui-même, ou que celui que l'on retrouvera dans le cadavre provient de la condensation des eaux qui ont traversé les couches supérieures. Nous avons vu par le cas de *Fresenius*, déjà cité (p. 8), combien il est important de s'assurer que la couleur du cercueil n'ait pas pu se mêler aux résidus cadavériques. L'attention du chimiste doit encore se porter sur les points suivants : certaines industries peuvent, de temps en temps, déverser des matières arsenicales qui se diffusent, grâce à l'eau de pluie; *Sonnenschein* a fait remarquer que l'air pouvait renfermer du chlorure d'arsenic au voisinage des fabriques de soude artificielle qui consomment de l'acide sulfurique arsenical; l'humidité condensera ce corps ¹.

Enfin, il ne faut pas oublier que les eaux d'infiltration peuvent enlever parfois au cadavre l'arsenic qu'il renfermait. On ne peut guère admettre que tout l'arsenic puisse être éliminé pendant la putréfaction sous forme d'hydrogène arsénié, bien que l'on ait constaté plusieurs fois que des portions de cadavre renfermant de l'arsenic peuvent dégager de l'hydrogène arsénié ² et qu'il peut même de cette façon se produire une perte de toxique pendant le séjour des matières dans le laboratoire où elles doivent être soumises à l'essai. *Tardieu* et *Roussin* pensent qu'il se forme dans le cadavre de l'arséniate d'ammoniaque, qui est entraîné par les eaux pluviales. Il est plus probable que l'arsenic se transforme en sulfate, combinaison très facilement soluble dans les liquides ammoniacaux. *Ossikowski* admet, au contraire, que pendant la putréfaction l'acide arsénieux se convertit en sulfure d'arsenic.

§ 352. L'arsenic retrouvé a-t-il pu déterminer la mort?

— La justice ne se contente pas de la démonstration de la présence de l'arsenic dans les matières suspectes; elle demande presque toujours si *le toxique a été administré en quantité assez forte pour entraîner à sa suite la mort ou des accidents graves*. Une réponse catégorique ne saurait être

¹ *Arch. f. Pharm.*, t. CXCIII, p. 245.

² Dégagement d'hydrogène arsénié sous l'influence des champignons des moisissures, voyez *Giglioli*, *Gazetta chimica*, 1881, p. 249, et *Bischoff*, *Vierteljahrs. für gerichtl. Medizin.* t. XXXVII, p. 162.

donnée dans l'immense majorité des cas; le chimiste, s'il a assez de matériaux à sa disposition, entreprendra une analyse quantitative. Il peut, dans les cas douteux, déterminer la quantité de toxique que les médicaments, les aliments, les eaux auront pu introduire dans l'économie. Là se borne son rôle; c'est au médecin qu'il appartient de discuter la valeur des symptômes observés pendant la maladie, et au juge d'apprécier l'intention criminelle qui a présidé à l'administration du toxique.

§ 353. **Intoxication lente due aux papiers de tenture arsenicaux.** — Je ne dirai que quelques mots de l'empoisonnement chronique que produirait le séjour habituel dans une chambre dont les murs sont recouverts de couleurs arsenicales. Comme nous l'avons déjà dit précédemment, ce sont les couleurs vertes connues sous les noms de vert de Scheele et de vert de Schweinfurt qui doivent être mentionnées comme les plus nuisibles ¹. Dans la plupart des cas où ces couleurs donnent lieu à des accidents, on a affaire à des tapisseries ou des murs sur lesquels les couleurs sont fixées avec de la gélatine ², et il est impossible d'empêcher qu'une partie de la matière colorante ne s'en détache peu à peu. La poussière d'une chambre décorée avec du vert de Schweinfurt contiendra une quantité plus ou moins grande de ce toxique; si l'on veut s'en assurer, il suffit de placer dans l'appartement quelques assiettes bien propres, et au bout de quelques jours ou de quelques semaines de recueillir la poussière, dans laquelle on pourra très souvent reconnaître la présence de l'arsenic. La vie étant rarement compromise, on pourra se contenter ou d'éloigner le malade, ou de supprimer la cause, pour démontrer d'une manière indirecte que la poussière arsenicale était bien la cause du malaise observé. Si, en même temps, les murs sont humides, on

¹ Voy. Oppenheim, *N. Jahrb. f. Pharm.*, 1860, p. 29, où est décrit un empoisonnement chronique dû à ces couleurs; voy. aussi Chevallier, *Des dangers que présente l'emploi du vert de Schweinfurt*, etc.

² Lorsqu'on procède à l'examen de tapisseries, on ne doit pas oublier que souvent plusieurs papiers sont collés les uns sur les autres et que ce n'est pas toujours le papier collé en dernier lieu qui renferme de l'arsenic. Il peut aussi arriver que le papier a été fixé avec une colle arsenicale, afin de la préserver des punaises, etc.

perçoit souvent une odeur alliacée désagréable, qui serait due à une décomposition, sous l'influence de champignons, etc., de l'*hydrogène arsénié* qui a pris naissance; ce dernier se produirait par la réaction mutuelle de la couleur, de la gélatine ou de l'amidon (qui ont servi à fixer la couleur) et de la chaux du mur. Quelques cas observés par *Kirchgässner* ¹ avaient déjà fait pressentir que l'hydrogène arsénié pourrait être la cause des accidents observés, lorsque *Fleck* ² et *Hamberg* ³ démontrèrent d'une manière positive qu'il en était réellement ainsi. Même lorsque le vert de Scheele est fixé au moyen de l'huile, il peut se produire de l'hydrogène arsénié, mais alors on n'a pas à craindre l'enlèvement mécanique de la couleur ⁴.

§ 354. **Séparation de l'arsenic des substances organiques.** — Nous avons déjà recommandé précédemment pour la séparation de l'arsenic ⁵ des matières organiques les méthodes I, XI et XII (§ 339), dont les deux premières, ainsi que cela résulte de ce qui a été déjà dit, se complètent mutuellement. Je n'ai rien à ajouter pour le moment aux indications générales données pour l'arsenic. Les deux méthodes nous donnent le toxique à l'état d'acide arsénique, quelle que soit la forme sous laquelle il se trouvait primitivement.

Si les substances organiques ont été détruites par la méthode XI ou par la méthode XII, leur oxydation est complète, en admettant, bien entendu, que l'on ait pris toutes les précautions nécessaires. Mais avec la méthode XI il ne peut en être ainsi que si l'on emploie un excès d'azotate, parce que, sans cela, les substances organiques exercent sur la combinaison arsenicale une action réductrice, et il pourrait se perdre de l'arsenic par volatilisation. Si l'on a employé de l'azotate de potasse ou de soude, le résidu de la déflagration contient une partie de ces sels non décomposée, tandis qu'une autre partie s'y trouve réduite en azo-

¹ *Vierteljahrsch. f. gerichtl. Chemie*, t. IX (1^{re} série), p. 96.

² *Zeitschr. f. Biologie*, t. VIII, p. 444.

³ *Nord. Med. Archiv.*, 1874, t. VI, n^o 3.

⁴ *Voy. Jahresber. d. Pharm.*, 1874.

⁵ *Voy. aussi Garnier, Expériences sur la recherche toxicologique de l'arsenic*, Nancy, 1880, et *Beckurts, Arch. f. Pharm.*, 1884, Heft 17.

tite. Ces composés doivent être éliminés, aussi complètement que possible, avant la précipitation de l'arsenic par l'hydrogène sulfuré, parce que, comme on le sait, ils décomposent ce dernier (comme le font le chlore et ses combinaisons oxygénées), en mettant en liberté la majeure partie de son soufre. Dans la plupart de ces cas, les acides azotique et azoteux peuvent être éliminés au moyen de l'acide sulfurique employé en excès.

L'opération doit se faire dans une capsule en porcelaine; on chauffe avec ce dernier acide le résidu dissous dans un peu d'eau, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses, mais des fumées blanches d'acide sulfurique. Mais, même dans ces conditions, il reste encore dans la masse une faible quantité de composés nitreux, ce qui, du reste, n'offre pas de graves inconvénients; on peut s'en assurer en ajoutant rapidement un peu d'eau au résidu légèrement refroidi; on perçoit immédiatement une odeur d'acide azoteux, quelquefois même il se dégage des vapeurs rouges d'acide hypoazotique ¹. Le résidu est dissous dans 10 volumes au moins d'eau distillée et traité par de l'hydrogène sulfuré, en suivant les précautions indiquées; seulement, dans ce cas, il n'y a pas lieu de s'inquiéter de la présence des matières organiques. Quelques chimistes ont reproché à ce procédé de permettre la volatilisation d'une certaine quantité d'arsenic, mais *Fresenius* a démontré que cela n'était le cas que lorsque l'acide sulfurique se volatilisait ².

On peut encore rechercher l'arsenic dans les liquides obtenus par le procédé VII, modifié par *Ludwig*, *Liebig*, *Kaiser* et *Fischer*. *Schneider* a pu, à l'aide de ce procédé, retrouver l'arsenic dans quelques cas où le procédé ne lui avait fourni qu'un résultat négatif. On peut soumettre directement le liquide distillé, étendu d'eau, à l'action de l'hydrogène sulfuré.

§ 355. Précipitation par l'hydrogène sulfuré. — L'hy-

¹ Si l'on veut faire cette expérience et éliminer ainsi le reste des acides aussi complètement que possible, il faut, pour éviter la rupture du verre, employer une capsule aussi mince que possible en porcelaine vraie. Avant d'ajouter l'eau, on place celle-ci, afin qu'il ne se produise pas de perte par projection, dans un grand gobelet de verre.

² *Zeitschr. f. anal. Chem.*, t. VI, p. 200.

drogène sulfuré produit, dans tous les cas, un précipité blanc jaunâtre ou jaune citrin, qui est un mélange de soufre et de trisulfure d'arsenic, et d'une quantité plus ou moins grande de matières organiques sulfurées, et de nature indéterminée quand on s'est servi du premier procédé. La couleur du précipité à elle seule n'a aucune signification, d'une part, parce que les sels d'étain et de cadmium sont également précipités en jaune par l'hydrogène sulfuré, et, d'autre part, parce que le soufre et la matière organique se précipitent souvent avec des couleurs rappelant en tout point le trisulfure d'arsenic, quoiqu'il n'y ait pas de traces de ce composé.

§ 356. **Est-il nécessaire de réduire l'acide arsénique avant la précipitation par l'hydrogène sulfuré?** — L'hydrogène sulfuré précipitant plus rapidement l'acide arsénieux que l'acide arsénique, et lorsqu'on veut être sûr de bien précipiter tout l'arsenic, *Wöhler, Fresenius, Babo* et *Hager* ont proposé, pour gagner du temps, de réduire préalablement l'acide arsénique en acide arsénieux. Cette réduction peut se faire soit par l'acide sulfureux gazeux, soit par le sulfite acide de sodium, si la liqueur était déjà trop acide. Il convient, pour éviter une dépense inutile d'acide sulfureux, de débarrasser auparavant le liquide de tous les composés nitrés et chloreux qu'il renferme. On fait passer l'acide sulfureux jusqu'à refus, puis on en chasse l'excès à l'aide de la chaleur; *l'hydrogène sulfuré et l'acide sulfureux se décomposant, comme on le sait, mutuellement, il y aurait, si l'on ne prenait cette précaution, perte d'une forte proportion du corps précipitant et dépôt abondant de soufre.* *Hager* mélange le liquide provenant de la destruction des matières organiques par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potassium avec une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique et du protochlorure d'arsenic; il combine par conséquent les méthodes I et VII. Comme l'acide arsénieux et le chlorure d'arsenic sont *facilement et complètement* précipités sous forme de *trisulfure d'arsenic* par l'hydrogène sulfuré lorsque le liquide a été saturé par ce dernier, on peut filtrer au bout d'un temps très court. Le précipité de sulfure ainsi obtenu est d'un *jaune citrin plus franc*. Cette réduction n'est utile que lorsqu'on est pressé par le temps, ou que

les matières à examiner sont mélangées de terre ferrugineuse, comme cela est le cas dans les exhumations, ou lorsqu'on a administré comme contre-poison de l'hydrate de sesquioxyde de fer. Il se présente alors une nouvelle cause qui augmente inutilement le dépôt de soufre et la dépense de l'hydrogène sulfuré, puisque ce gaz en présence des sels ferriques se réduit à l'état de soufre avec formation simultanée d'eau et de sel ferreux. Je conseillerai toujours, dans ces cas, de réduire le sel ferrique par l'acide sulfureux avant de faire passer le courant d'hydrogène sulfuré.

Dans ce cas, il serait préférable de suivre une modification du procédé de *Hager*, dans laquelle on mélange le liquide avec du fer métallique et de l'acide chlorhydrique, et on sépare ensuite l'arsenic par distillation sous forme de chlorure.

§ 357. **Transformation du précipité de sulfure.** — Nous ne nous occuperons, pour le moment, que du cas où le précipité produit par l'hydrogène sulfuré ne renferme pas d'autre combinaison métallique que du sulfure d'arsenic. Il faut transformer le précipité insoluble en une combinaison soluble et se débarrasser du soufre et des matières organiques qui le souillent. L'oxydation par l'acide azotique remplit ces deux conditions; elle peut se faire par voie sèche ou par voie humide.

A. *Oxydation par voie sèche.* On enlève la majeure partie du précipité du filtre, qui doit avoir été bien lavé; il vaut peut-être mieux le dissoudre dans l'ammoniaque. On l'incorpore avec son poids de carbonate de sodium et le double de son poids d'azotate de sodium; la masse desséchée est projetée dans un creuset de porcelaine en suivant la marche indiquée § 339, XI. On peut encore procéder d'une autre manière : Le précipité est déposé dans une capsule en porcelaine, arrosé avec de l'acide azotique concentré et évaporé à siccité; on reprend par de l'acide azotique et l'on évapore de nouveau, en recommençant cette opération jusqu'à ce que le résidu soit jaune. Cela fait, on ajoute de la soude et de l'azotate de sodium (on peut remplacer ce dernier par de l'azotate d'ammonium) et on fait déflagrer. L'acide azotique et les dérivés nitrés seront éliminés, comme nous l'avons dit, à l'aide de l'acide sulfurique (§ 354).

B. *Oxydation par voie humide.* Ce procédé est très avantageux lorsque le précipité est peu abondant ou que l'on y suppose la présence d'autres métaux. On traite sur le filtre le résidu humide par de l'ammoniaque ou une solution de carbonate d'ammoniaque; les sulfures de l'arsenic, une partie du soufre et la matière organique, des traces de sulfures d'antimoine, de mercure et de cuivre, se dissolvent dans ce liquide ¹, tandis que les sulfures d'étain, d'or, d'argent et de plomb et de bismuth ne sont pas attaqués. Le liquide qui filtre est brun; on le neutralise par de l'acide sulfurique dilué; on ajoute ensuite le double de l'acide qu'il a fallu employer pour arriver à la neutralisation, et on évapore dans une capsule en porcelaine, en ajoutant de temps en temps quelques centigrammes d'azotate de sodium. L'opération est terminée lorsque tout est dissous et qu'il commence à se dégager des vapeurs blanches d'acide sulfurique; la température ne doit pas dépasser 170°; le résidu devra être incolore ou légèrement jaunâtre. Nous avons déjà dit plus haut qu'un excès d'acide azotique avait des inconvénients, il ne faut donc pas ajouter trop d'azotate ². *Fresenius* recommande l'emploi d'un mélange d'acide azotique fumant et d'acide sulfurique pour oxyder le précipité, car, si l'acide azotique n'était pas concentré, le soufre se prendrait facilement en grosses masses, qui résisteraient très longtemps à l'oxydation.

Au lieu des méthodes décrites en A et B, on peut aussi se servir de procédé par le *brome*, recommandé par *Reichardt* et d'autres.

Le précipité de sulfure d'arsenic (mais non sa solution ammoniacale) est introduit dans un ballon, arrosé avec de

¹ On peut remplir l'entonnoir avec le liquide, faire repasser trois fois celui-ci après qu'il a filtré, puis laver à l'eau distillée; si l'on ne tient pas à avoir un liquide très clair, on étale le filtre dans une capsule et on lave par décantation; il faudrait remplacer l'ammoniaque par de la potasse s'il y avait en même temps du cuivre. *Wiggers, Canstatt's Jahresbericht der Pharm.*, 1864, p. 165.

² Meyer, *Annal. d. Chem. u. Pharm.*, t. LXVI. Des traces d'acide azotique n'ont d'inconvénient, notamment quand on se sert de la méthode de Marsh, que lorsqu'il n'y a que peu d'arsenic (voy. aussi *Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem.*, t. II, p. 389).

l'eau, chauffé et mélangé pendant ce temps goutte à goutte avec du brome, jusqu'à ce qu'il soit dissous. De la solution on élimine le brome en excès en la chauffant avec précaution.

Les liquides préparés par l'une ou l'autre méthode pourront être introduits directement dans l'appareil de *Marsh*, ou employés à la recherche de l'arsenic d'après le procédé de *Reinsch*.

Quoique ces procédés répondent à tous les besoins, je dois indiquer pour mémoire le procédé suivant. On redissout le précipité dans de la potasse bouillante, on ajoute un excès d'oxyde de cuivre, et après quelque temps d'ébullition on a dans le liquide filtré de l'arséniate de potassium que l'on introduit dans l'appareil de *Marsh*; le sulfure de cuivre reste sur le filtre.

§ 358. **Séparation et constatation des caractères de l'arsenic.** — Nous pourrions mettre à profit l'une des méthodes suivantes pour démontrer que le liquide renferme de l'arsenic.

I. *Procédé de Marsh.* — Je crois inutile de reproduire le procédé primitif et les diverses modifications qu'on lui a fait subir successivement; je me contentai d'indiquer le procédé perfectionné tel qu'on l'emploie aujourd'hui.

Le principe de la méthode consiste à isoler l'arsenic à l'état métallique, en mettant à profit les trois faits suivants :

1. Dans les liquides qui renferment l'arsenic sous forme d'acide arsénique, d'acide arsénieux, ou d'arséniates, ou d'arsénites solubles, l'hydrogène à l'état naissant réduit l'oxyde de l'arsenic.

2. L'hydrogène et l'arsenic, tous deux à l'état naissant, s'unissent pour former des hydrures d'arsenic : l'un, solide, ne se forme qu'en petite quantité et n'est pas volatil; le second est gazeux et constitue le produit principal de la réaction ¹.

¹ Avant d'introduire dans l'appareil à hydrogène le liquide arsenical, on peut plater ou argenter le zinc, c'est-à-dire le recouvrir d'un léger dépôt de platine ou d'argent métallique; de cette façon, le dégagement gazeux sera beaucoup accéléré, et, d'après Bernstein, on pourra transformer l'arsenic presque entièrement en hydrogène arsénié. (On arrose le zinc avec l'acide étendu préalablement mélangé avec quelques gouttes de solution de chlorure de platine ou d'azotate d'argent. Lorsque le

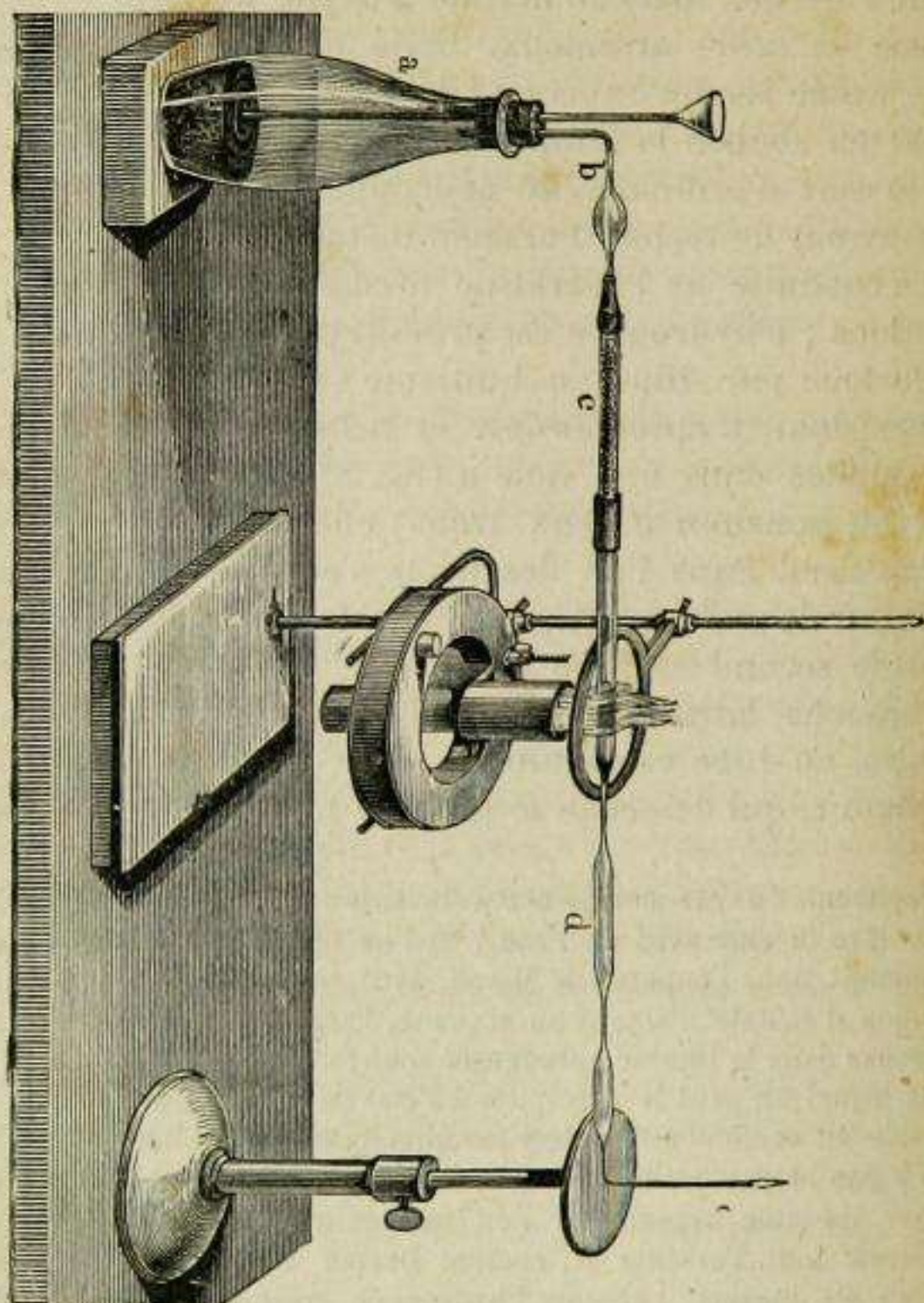
3. L'hydrure d'arsenic gazeux traversant un tube chauffé au rouge (en un point) se décompose en hydrogène et en arsenic, qui se dépose dans les parties froides du tube sous forme d'un anneau brillant. Lorsqu'on enflamme, au contraire, le jet de gaz au contact de l'air, il se forme de l'eau et de l'arsenic, mais ce dernier s'oxyde aussitôt et se transforme en acide arsénieux. Cette dernière oxydation peut être évitée lorsqu'on écrase la flamme à l'aide d'un corps froid qui abaisse la température et empêche l'accès de l'air; on se sert d'ordinaire de soucoupes en porcelaine, qui se recouvrent de taches d'arsenic métallique.

La conduite de l'opération nécessite de nombreuses précautions : L'hydrogène est produit par la réaction de l'acide sulfurique pur dilué au huitième sur le zinc pur ou sur le magnésium (d'après *Draper* et *Roussin*). Les matières sont introduites dans une fiole *a* (fig. 8), assez grande, fermée par un bouchon à deux trous; elle ne doit être remplie qu'au tiers. Dans l'un des trous s'engage un tube à entonnoir par lequel on introduit l'acide et le liquide suspect; dans le second est fixé un tube *b*, coudé à angle droit, sur la branche horizontale duquel on a soufflé une ou deux boules. Ce tube communique avec un tube à chlorure de calcium *c*, qui dessèche le gaz; on lui a donné diverses for-

dégagement du gaz commence à devenir tumultueux, on enlève l'acide et on lave le zinc avec de l'eau.) Si l'on dirige le mélange gazeux qui se produit, dans l'appareil de Marsh, avec du zinc ainsi préparé, dans une solution d'azotate d'argent au sixième, l'argent est précipité et l'arsenic se trouve dans le liquide surnageant sous forme d'acide arsénieux, liquide dans lequel on peut le précipiter à l'état de sulfure d'arsenic, ou le titrer à l'aide du caméléon. On doit recommander d'introduire dans l'appareil peu à peu et par petites portions le liquide contenant l'arsenic et d'employer du zinc argenté. Si l'on néglige ces précautions, on est loin d'obtenir tout l'arsenic et, comme *Draper* et moi l'avons montré, le dosage est inexact. Lorsque l'hydrogène arsénié a commencé à se dégager, il ne faut *jamais* ajouter du chlorure de platine. *Bernstein* (*Ueber Arsenwasserstoffgas*, 1870) a trouvé qu'on peut alors perdre jusqu'à 50 p. 100 de l'arsenic présent par suite de la précipitation de chlorure de platine. Pour débarrasser le zinc de l'arsenic qu'il renferme, *Selmi* le fond avec du chlorure d'ammonium, dont il place quelques morceaux à l'aide d'un instrument en fer sur le fond du creuset où doit avoir lieu la fusion du zinc; l'arsenic se volatilise avec le chlorure d'ammonium sous forme de chlorure d'arsenic.

mes. On a recommandé successivement l'emploi d'un tube en U, puis d'un tube droit ayant la forme de ceux qui servent dans les analyses organiques, puis celui d'un tube en U dont l'une des branches est effilée et coudée et porte une ou deux boules sur la branche horizontale (*Marchand*). Le

Fig. 8. — Appareil de Marsh.



gaz ne doit jamais être desséché par l'acide sulfurique concentré, parce qu'il est décomposé par ce dernier. *Otto* recommande de remplir le premier tiers du tube (du côté de l'arrivée du gaz) avec des fragments de potasse et le reste seulement avec du chlorure de calcium. Il avait l'intention de neutraliser par la potasse l'acide sulfurique entraîné, qui,

sans cela, en réagissant sur le chlorure de calcium, aurait fourni de l'acide chlorhydrique, lequel à son tour aurait donné lieu à la formation de chlorure d'arsenic. Cette précaution est d'autant meilleure que la potasse décompose en outre l'hydrogène sulfuré¹ et que, si nous n'avions pas la certitude de l'absence complète de ce gaz, nous ne pourrions pas nous servir d'un précieux réactif indicateur, le sulfate d'argent. L'emploi de la potasse est malheureusement limité au cas où l'on est certain à l'avance de l'absence de l'antimoine, car l'hydrure d'antimoine est, d'après mes recherches, décomposé par son passage sur la potasse solide; l'hydrure d'arsenic, même mélangé à l'hydrure d'antimoine, n'est jamais attaqué.

La deuxième extrémité du tube dessiccateur communique hermétiquement avec un tube en verre *d*, peu fusible, exempt de plomb et d'arsenic, long de 50 à 75 centimètres, d'un calibre de 5 à 7 millimètres et d'une épaisseur de parois de 1 demi-millimètre. La figure 9 représente en grandeur naturelle le diamètre de ce tube; il doit être chauffé à une température élevée; comme il se ramollit, il faut avoir soin de soutenir les parties chauffées pour qu'elles ne s'affaissent pas. Le tube est effilé à son extrémité. *Otto* recommande même de l'étrangler derrière tous les points qu'on chauffe (fig. 10), pour que l'arsenic se dépose dans la partie rétrécie, et *Draper* propose d'introduire dans la partie étranglée un faisceau de petits fils de platine, auquel d'autres chimistes substituent de l'amiante platiné. Le tube est chauffé avec une lampe à alcool à double courant, et



Fig. 10.



Fig. 9.

¹ Kolbe a constaté que du zinc et de l'acide sulfurique pur produisent de l'hydrogène sulfuré, dès que la température atteint 30°. (*Annal. d. Chem. u. Pharm.*, t. CXIX, p. 174.)

mieux encore par un bec de Bunsen; il doit être porté au rouge dans le point chauffé. La figure 8 représente l'appareil tout entier. *Selmi* dispose ses étranglements à 25 centimètres de distance l'un de l'autre, il entoure avec du clinquant la portion du tube comprise entre ces derniers et il les chauffe. Il refroidit avec de l'eau l'étranglement placé derrière la partie chauffée. Le reste de l'expérience ne présente pas de difficultés. Comme on l'a déjà dit précédemment, il faut s'assurer de la pureté du zinc et de l'acide sulfurique; pour cela, on laisse dégager l'hydrogène pendant au moins une demi-heure, en le faisant passer par le tube chauffé, et on n'introduit la matière suspecte dans la fiole que lorsque, au bout de ce temps, on ne trouve dans le tube aucun dépôt d'arsenic. C'est à peine s'il est besoin de dire que le tube ne doit être chauffé que lorsqu'on est sûr que l'hydrogène a expulsé l'air atmosphérique contenu dans l'appareil. Le mélange d'hydrogène et d'air qui sort de l'appareil au commencement de l'expérience peut être conduit dans une solution de sulfate d'argent, ce qui permet encore de s'assurer de l'absence ou de la présence de l'arsenic. (Voy. plus loin.)

La rapidité avec laquelle se produit l'anneau arsenical dépend de la proportion d'arsenic; on n'est certain de l'absence de ce corps que lorsqu'il ne s'est pas formé d'anneau ou de tache, même après quelques heures de chauffage. Afin d'établir un courant gazeux uniforme, lorsque l'opération doit durer longtemps, *Verrykens* conseille, et je suis aussi de cet avis, d'adapter à la fiole un troisième tube de verre, par lequel on fait arriver, si c'est nécessaire, de l'hydrogène pur fourni par un gazomètre.

Il sera presque toujours inutile, si l'on a réellement affaire à un empoisonnement par l'arsenic, de prolonger l'opération aussi longtemps; mais il ne faudra pas manquer de produire plusieurs anneaux en chauffant successivement diverses parties du tube. L'expérience terminée, on sépare les portions de tube contenant les anneaux d'arsenic, ce qui sera très facile si le tube a la longueur indiquée par moi. On procède quelquefois d'une autre manière : le gaz n'est pas chauffé sur son parcours, mais on l'enflamme à l'extrémité effilée, et on écrase la flamme avec une plaque de porcelaine; on obtient ainsi une série de taches caractéristiques.

Une plaque en porcelaine dégourdie ou biscuit, à son défaut, le couvercle d'un creuset ou une capsule en porcelaine, peuvent servir à faire cet essai, mais la porcelaine doit toujours être de bonne qualité. Une certaine habitude est nécessaire pour produire ces taches à coup sûr, surtout lorsqu'il n'y a que peu d'arsenic (avec de très petites quantités, la réaction fait défaut, sans qu'on puisse en conclure avec certitude qu'il n'y a pas d'arsenic). Il faut en outre prendre les précautions suivantes : le gaz ne doit pas sortir par un orifice trop étroit et sa vitesse d'écoulement ne doit pas être trop grande; la plaque doit être promenée dans la flamme pour que l'arsenic qui s'est déposé ne soit pas volatilisé par une température trop élevée, qui se produirait en un seul point; le gaz doit être rigoureusement desséché; on se servira de plusieurs plaques, dont on gardera quelques-unes comme pièces de conviction, les autres devant servir pour produire les réactions caractéristiques.

Nous verrons plus loin (§ 359) comment on peut démontrer que le dépôt obtenu est réellement de l'arsenic.

Nous devons indiquer tout d'abord un certain nombre d'autres précautions indispensables à la réussite de l'opération. Lorsque le dégagement de gaz se ralentit, il faut bien se garder de l'activer en introduisant dans l'appareil de l'acide sulfurique concentré; on ne doit se servir *pendant toute la durée de l'expérience* que d'*acide sulfurique dilué au 1/8 et refroidi*. Si le flacon était rempli de liquide, il faudrait interrompre l'opération à un moment convenable, vider en partie le flacon et recommencer comme si l'on débutait, avant de continuer l'introduction du liquide arsenical. Les combinaisons de quelques métaux (mercure) empêchent le dégagement de l'hydrure d'arsenic; les sels de bismuth ne permettent le dégagement du gaz arsenical que lorsque tout le métal a été réduit à l'état métallique par l'hydrogène. Il est de la plus haute importance de s'assurer que les liquides que l'on introduit dans l'appareil ne renferment ni composés nitriques ou nitreux ou chlorés, ni acide sulfureux, sulfures, hydrogène sulfuré, ni matières organiques¹. *Blon-*

¹ Wackenroder (*Arch. f. Pharm.*, t. LXX, p. 14) et Beckurts (*ibid.*) ont fait voir que l'acide chlorhydrique pouvait donner naissance à du

dlot a montré que certaines substances organiques, le sucre par exemple, empêchent la formation de l'hydrure d'arsenic solide, et il conseille, lorsqu'il y a de petites quantités d'acide azotique, d'ajouter une couple de gouttes de solution de sucre candi, afin de détruire leur influence.

L'introduction du liquide arsenical produit généralement un dégagement tumultueux de gaz; le liquide mousse au point de déborder dans tube le dessiccateur. On peut remédier à cet inconvénient en versant dans le liquide quelques gouttes d'alcool, ce que toutefois je ne puis recommander. On obtient de très bons résultats avec l'appareil proposé par *Röllig*¹ (fig. 14 et 15)², dans lequel le flacon exsiccateur *h* est remplacé par un tube à chlorure de calcium et le tube à réduction *k* par celui qui est représenté par la figure 10. Ce tube peut être muni à son extrémité d'une pointe en platine, celle d'un chalumeau par exemple. (Voy. aussi l'article phosphore.) Il est évident que, dans ce cas, le zinc et l'acide sulfurique, ainsi que le liquide suspect doivent être placés dans le flacon *a*.

La pointe de platine, destinée primitivement pour la recherche du phosphore, doit cependant être aussi recommandée pour celle de l'arsenic, parce que l'hydrogène arsénié brûle avec une flamme blanc bleuâtre, ce qui ordinairement ne dure que tant que la température de la pointe du tube de verre n'est pas assez élevée pour que de la soude puisse se volatiliser. Ce phénomène, qui se manifeste par

chlorure du zinc volatil, ce qui occasionnerait des erreurs. Beckurts doute que les dépôts qui, en l'absence d'arsenic, se produisent par suite d'un dégagement tumultueux et disparaissent rapidement au contact de l'air, soient formés par du zinc. Il montre que l'on peut aussi employer dans l'appareil de Marsh, au lieu d'acide sulfurique, de l'acide chlorhydrique (à 10-15 p. 100), et que par suite on peut aussi mettre directement en contact avec le zinc le distillatum de chlorure d'arsenic obtenu d'après Fischer et d'autres. Beckurts n'a pas trouvé qu'il était absolument indispensable d'employer l'appareil exsiccateur en partie rempli d'hydrate de potasse qui avait été recommandé autrefois pour ce cas; mais jusqu'à nouvel ordre il vaut mieux le conserver.

¹ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, t. II, p. 34.

² Pour d'autres appareils, voy. Mitscherlich, *Lehrbuch der Chemie et Arch. f. Pharm.*, t. XXXV, p. 121; Mohe, *Zeitschr. f. anal. Chem.*, t. V, p. 298, et Chittenden et Donaldson, *Ibid.*, t. XXI, p. 579.

l'apparition dans la flamme de la couleur jaune de la soude, se produit généralement au bout de quelques secondes seulement, lorsque le gaz ne s'échappe pas par une pointe en platine. *Wackenroder* avait dès 1830 appelé l'attention sur la coloration caractéristique de la flamme de l'hydrogène arsénié.

Otto a fait entreprendre sous sa direction une série d'essais pour déterminer la sensibilité de l'appareil de *Marsh*. 100 centimètres cubes d'une solution qui, par centimètre cube, renfermait $1/100$ de milligramme d'acide arsénieux, produisirent encore un dépôt très visible. *Zwenger* et d'autres regardent comme limite extrême de la sensibilité un dixième de milligramme ¹. On a trouvé que la quantité de liquide ajoutée en une seule fois dans l'appareil exerce beaucoup d'influence sur la vitesse de dégagement de l'hydrogène arsénié (*Otto*). Il est absolument indispensable que le liquide arsenical ne soit introduit que par petites portions ². (Voy. § 358, I, 2, note.) *Selmi* a pu découvrir $1/400$ de milligr. d'arsenic, *Beckurts* $1/500$ et *Chittenden* et *Donaldson* même $1/1000$.

Lorsqu'on fait passer le gaz hydrogène sortant de l'appareil de *Marsh* dans une solution de chlorure d'or, ce dernier sel est réduit, si le gaz renferme de l'hydrogène arsénié. Mais la réduction est lente et, du moins d'après mes expériences, un peu d'hydrogène arsénié échappe à la décomposition.

De très faibles traces d'arsenic peuvent encore être découvertes, si l'on fait dégager le gaz sortant de l'appareil de *Marsh* sur un morceau de papier suédois humecté avec une solution de sulfate d'argent, ou bien si on le fait passer à travers cette dernière ³. Dans le premier cas, il se produit

¹ D'autres auteurs ont trouvé des résultats différents. Voy. Franck, *Ztschr. f. anal. Chem.*, t. V, p. 201.

² Voy. *Otto*, *Ausführliches Lehrbuch der anorganischen Chemie et Ausmittelung der Gifte*.

³ On peut aussi employer dans le même but l'azotate d'argent (dont *Reichardt* conseille d'acidifier la solution avec de l'acide azotique), bien que le sulfate me semble préférable. *Reichardt* a proposé, en 1882, pour la recherche de petites quantités d'arsenic, un procédé qui se rapproche de la méthode de *Lassaigne-Blondlot*, dont nous avons parlé précédemment à propos de la recherche du phosphore. Il introduit peu à peu le liquide

des taches brunes d'argent réduit; dans le second, il se sépare du liquide de l'argent métallique sous forme d'un précipité amorphe brun noirâtre, tandis que l'arsenic se trouve dans le liquide à l'état d'acide arsénieux. Si l'on sépare l'argent par filtration et si au liquide filtré on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à réaction neutre, il se forme un précipité jaune d'arsénite d'argent. Si au contraire on précipite par l'acide chlorhydrique le sel d'argent en excès, on conserve dans le liquide, après en avoir séparé le chlorure d'argent par filtration, l'acide arsénieux, dont on peut démontrer la présence à l'aide de l'hydrogène sulfuré. (Voy. § 358, I, 2, note.) Si, en faisant cette expérience, le sel d'argent ne subit aucune altération, je pense que généralement on ne doit pas s'attendre à découvrir de l'arsenic, et c'est pour cela que je ne manque jamais de faire dégager le mélange gazeux (surtout tant qu'il est encore mélangé avec de l'air atmosphérique et qu'il ne doit pas être utilisé autrement) sur un morceau de papier à filtrer imprégné de solution d'argent. Mais il est à remarquer que, si cette méthode paraît tout à fait convenable pour démontrer l'absence de l'arsenic, elle n'est pas cependant suffisante, lorsque la solution a bruni, pour donner une preuve positive de la présence de ce métal. Si l'on n'a pas pris toutes les précautions nécessaires pour éliminer complètement l'hydrogène sulfuré, celui-ci donnera également un précipité brun (de sulfure d'argent); de même, si la destruction des matières organiques était incomplète, des hydrocarbures et autres corps analogues pourraient aussi communiquer à la solution d'argent une coloration brune. L'hydrogène phosphoré et l'hydrogène

suspect dans un appareil à dégagement chargé de zinc et d'acide et il fait passer le mélange d'hydrogène et d'hydrure d'arsenic qui se dégage à travers deux flacons contenant une solution d'argent. Lorsqu'il ne se dégage plus d'hydrogène arsénié, on mélange la solution d'argent avec de l'eau de brome, qui transforme tout l'arsenic en acide arsénique. On précipite ensuite ce dernier sous forme d'arséniate ammoniacomagnésien, que l'on peut peser ou employer pour produire d'autres réactions de l'arsenic. Fletscher place entre l'appareil à dégagement et le premier flacon chargé de solution d'argent une fiole renfermant une solution d'acétate neutre de plomb, afin d'éliminer les acides sulfhydrique, sélénhydrique et tellurhydrique.

antimonié peuvent également produire des colorations analogues, et si le premier ne peut pas être présent, lorsqu'on a opéré suivant les règles, on ne peut pas cependant éviter le second, dès qu'il y a de l'antimoine dans la substance essayée (et que son hydrure n'a pas été préalablement éliminé par la potasse).

L'hydrogène arsénié donne aussi un précipité dans les solutions de bichlorure de mercure.

A la méthode de *Marsh* se rattache une modification proposée par *Husson*, dans laquelle le mélange gazeux sortant de l'appareil de *Marsh* est conduit sur un grain d'iode chauffé dans un petit tube de verre. Il se forme un dépôt cristallin d'iodure d'arsenic. L'hydrogène antimonié se comporte d'une manière identique ¹.

Gatehouse et plus tard *Johnson* ont proposé une modification de l'expérience de *Marsh* qui consiste à opérer la réduction de l'acide arsénieux (ou de l'acide arsénique) au moyen de l'aluminium dans une solution contenant de l'hydrate de soude.

Outre la méthode de *Marsh* et les perfectionnements qu'on lui a fait subir, on emploie aussi quelquefois, pour la recherche de l'arsenic, les méthodes suivantes.

II. *Procédé de Berzelius modifié par Duflos et Hirsch*. — On dissout dans l'ammoniaque le sulfure d'arsenic (impur), on évapore presque complètement la solution et on incorpore le résidu encore un peu humide avec le double de son poids de carbonate de sodium sec; on en forme de petits cylindres que l'on dessèche à une température aussi basse que possible. On introduit ensuite les cylindres dans le tube à réduction *c* de l'appareil représenté par la figure 11, où on les soumet à l'action d'un courant d'hydrogène ². Après

¹ *Comptes rendus*, t. LXVII, p. 56.

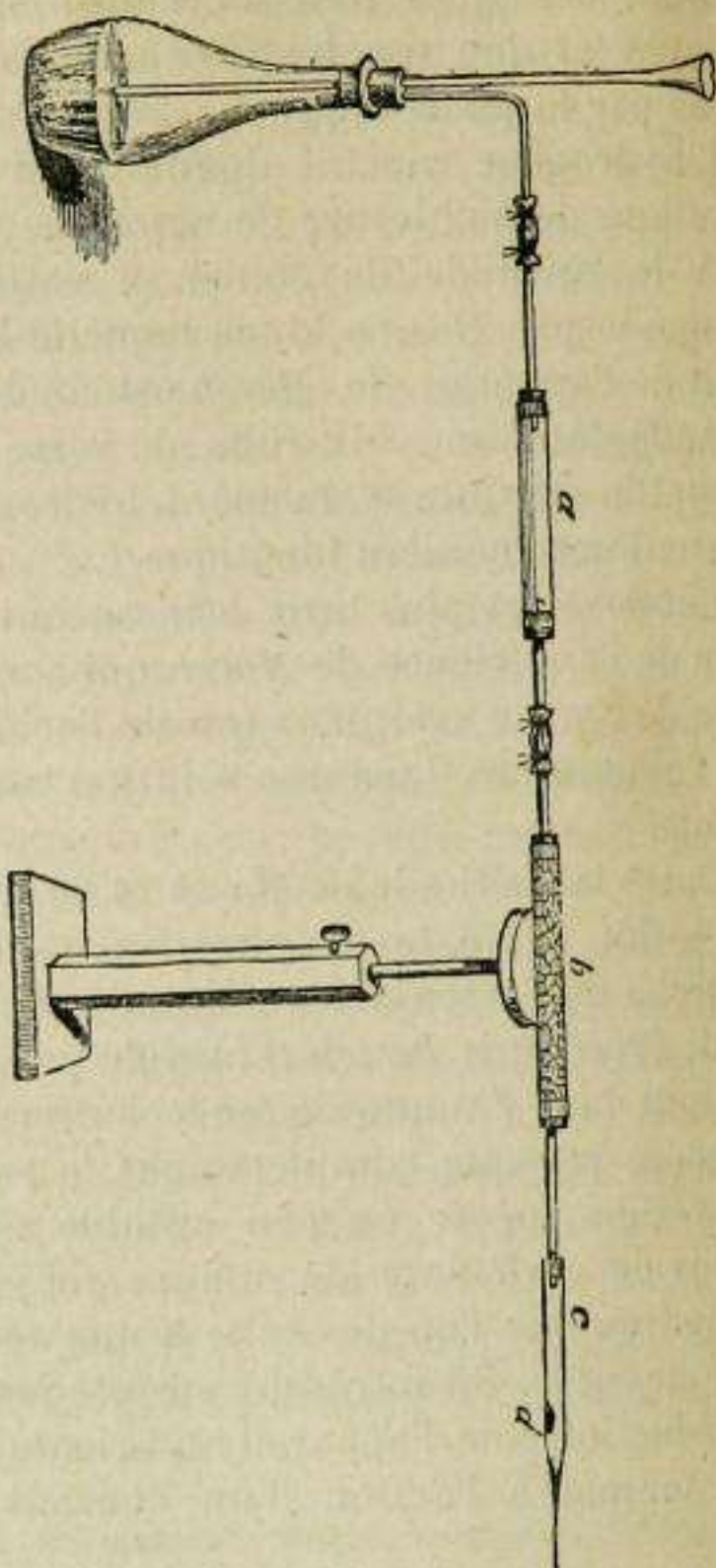
² D'après *Duflos* et *Hirsch*, on doit, pour être sûr d'avoir de l'hydrogène pur, faire passer ce gaz à travers un tube *a* renfermant du coton imprégné de sublimé corrosif (de la pierre ponce imprégnée de sulfate d'argent me paraît mieux remplir l'indication). Le gaz doit dans ce cas être desséché par son passage à travers un tube à chlorure de calcium *b*, dont la deuxième moitié est remplie de potasse caustique solide. Le tube à réduction *c* est fait avec un morceau de tube à combustion exempt d'arsenic, comme ceux dont on se sert pour l'analyse organique

avoir préalablement éliminé toute l'humidité du tube à réduction en le chauffant avec précaution, on le porte au



Fig. 12.

Fig. 11. — Appareil de Dufois et Hirsch.



rouge et on obtient dans les parties froides un enduit d'arsenic. (Voy. fig. 12 : *d e*, point où le tube est chauffé; *c h* enduit).

élémentaire. Il est évident qu'on pourrait aussi se servir pour la préparation de l'hydrogène de l'appareil de Röllig (fig. 14 et 15), ou emprunter ce gaz à un gazomètre.

Rose a étudié la réaction en détail ¹; je me contente de dire que l'arsenic est isolé à l'état métallique. Cette méthode paraît plus simple que la première au premier abord, mais elle n'est pas exempte de causes d'erreur. Une partie de l'arsenic se dégage à l'état d'hydrogène arsénié; *H. Rose* a fait voir de plus que tout l'arsenic n'était pas réduit et que l'antimoine se réduisait comme l'arsenic. Le seul avantage de la méthode, c'est que le chimiste est certain que l'arsenic qu'il obtient ne provient pas du zinc et de l'acide sulfurique qu'il a employés. *Duflos* et *Hirsch* ont modifié ce procédé; ils transforment le sulfure en acide arsénique à l'aide de l'acide azotique; ils neutralisent par de la potasse, puis à l'aide de l'eau et de la crème de tartre calcinée, ils façonnent de petits cylindres que l'on dessèche complètement, avant de les soumettre à l'action de l'hydrogène. L'arsenic, n'étant plus à l'état de sulfo-arsénite, se réduit en totalité, mais les deux autres causes d'erreur, la volatilisation d'une certaine quantité d'hydrure d'arsenic et la possibilité d'une confusion avec l'antimoine, subsistent.

III. *Procédé de Fresenius et Babo* ². — Ce procédé consiste à isoler l'arsenic du sulfure d'arsenic en le chauffant à l'abri de l'air avec un mélange de carbonate de sodium et de cyanure de potassium. On opère dans un courant d'acide carbonique produit par la réaction de l'acide chlorhydrique sur le marbre; le gaz est desséché par son passage à travers l'acide sulfurique (ou sur du chlorure de calcium). Les auteurs recommandent l'appareil représenté par la figure 13. Le précipité, obtenu par l'hydrogène sulfuré (dans une solution exempte autant que possible de matières organiques), est mêlé après dessiccation complète avec 12 parties d'un mélange de 3 de carbonate de sodium et de 1 de cyanure de potassium anhydres. Le mélange est introduit à l'aide du petit artifice suivant dans le bout du tube à analyse organique C: on le tasse dans un morceau de carte à jouer pliée en deux et on l'introduit dans le tube à l'aide d'une pince,

¹ *Poggendorff's Annal.*, t. LXXX, p. 565.

² *Voy. Fresenius, Traité d'analyse chimique qualitative*, 7^e édit. française, trad. p. L. Gautier, et *W. Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem.*, t. XX, p. 522 (1881).

puis on retourne la carte quand on est arrivé à la hauteur voulue, et on la retire parfaitement nette. Avant de procéder à la réduction, il faut, en chauffant avec précaution à l'aide d'une lampe à alcool, expulser aussi complètement que possible l'humidité du mélange et du tube à réduction. Ce

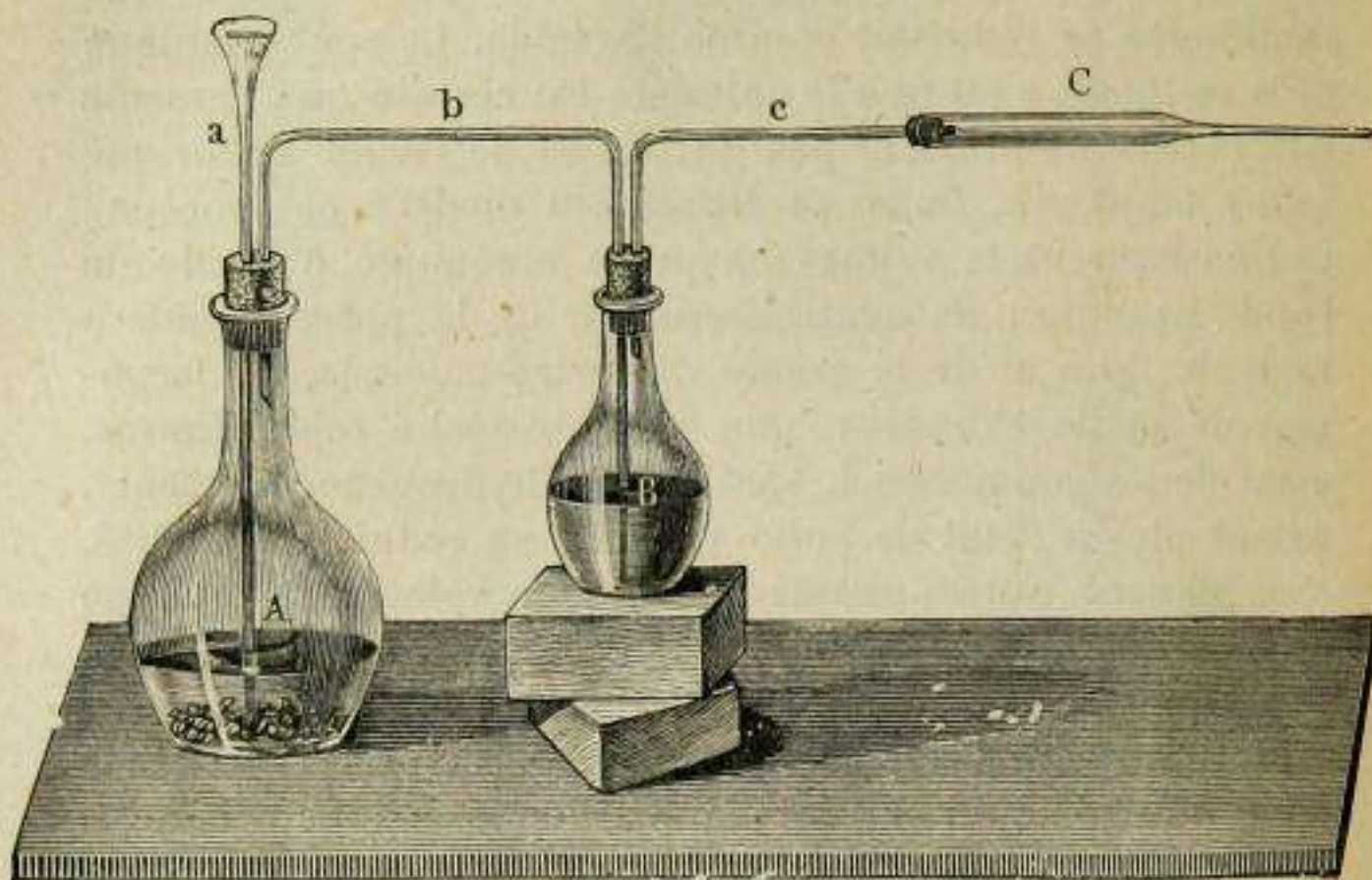


Fig. 13. — Appareil de Fresenius et Babo.

dernier est chauffé non seulement dans le point où se trouve le mélange, mais encore dans celui où il commence à se rétrécir, par conséquent *avec deux lampes*.

L'arsenic se dépose à l'état métallique dans les parties froides du tube. Suivant *Rose*, une partie de l'arsenic échapperait à la réduction en se transformant en sulfo-arsénite de sulfure de sodium, et, si le précipité produit par l'hydrogène sulfuré renferme du soufre libre, il ne se volatiliserait même pas du tout d'arsenic. Pour cette raison, *Otto* conseille d'oxyder préalablement le sulfure d'arsenic d'après le § 357, A¹. *Fresenius* a pu retrouver de cette manière 0,0002 gr. d'acide arsénieux, et, plus récemment, *W. Fresenius*, 0,0001 et

¹ *W. Fresenius* a aussi démontré que la présence du soufre libre est nuisible, mais il conteste que l'expérience avec le sulfure d'arsenic pur est moins sensible qu'avec la quantité équivalente d'acide arsénieux.

0,00001 gr. La conduite de l'opération demande en général un peu plus d'habitude que lorsqu'on se sert de la méthode de Marsh. Un des plus grands avantages du procédé, c'est que

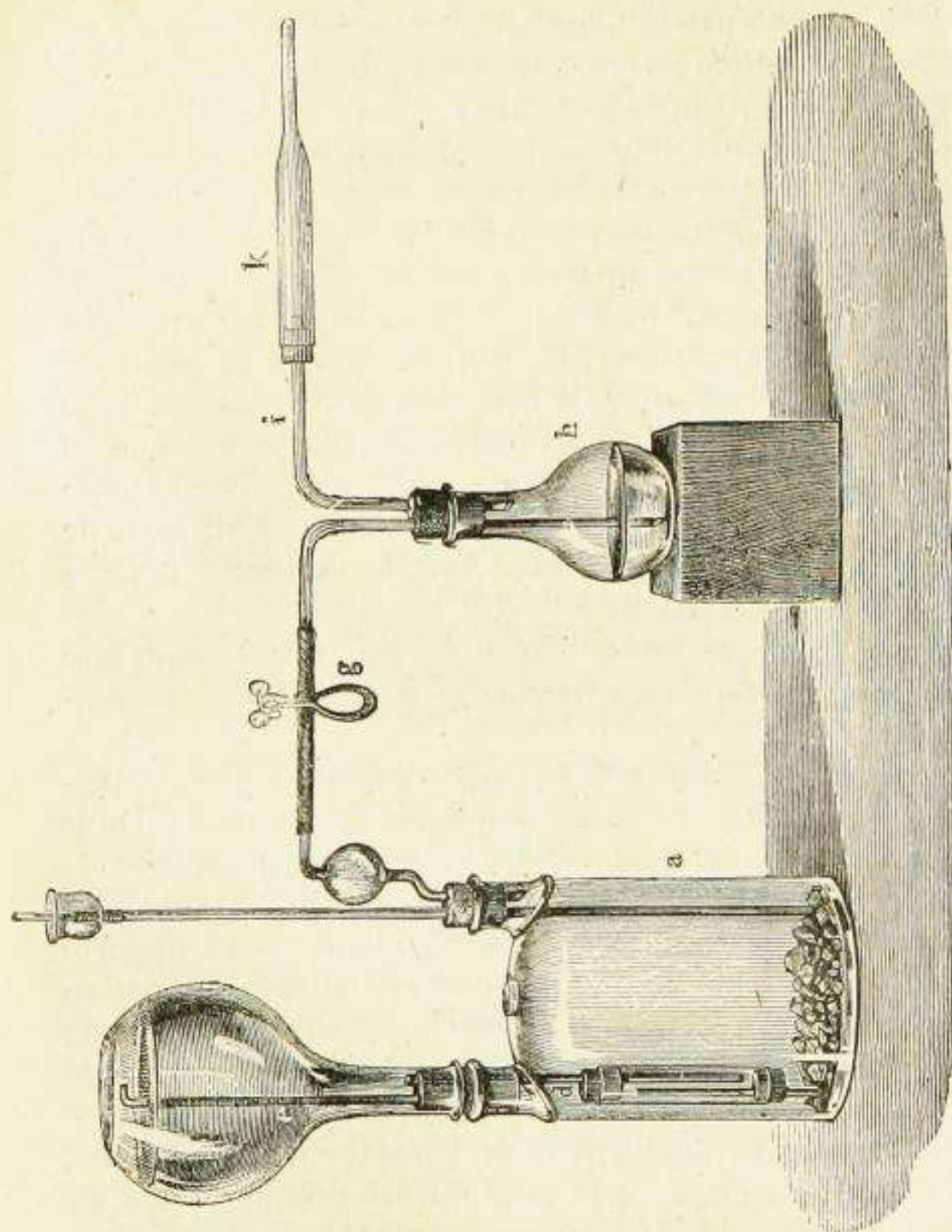


Fig. 14. — Appareil de Röllig.

dans ces conditions les composés antimoniques ne donnent pas de dépôt d'antimoine (il en est de même dans le cas de la présence de l'étain). En outre, non seulement les sulfures, mais encore les oxydes de l'arsenic, ses sels, etc. (les premiers avec la restriction mentionnée plus haut), peuvent

être directement traités par ce procédé. *Fresenius*¹ fait cependant remarquer que le sulfure de mercure, se volatilisant dans ces conditions, pourrait être confondu avec le dépôt arsenical. Au lieu de l'appareil représenté par la figure 13, on peut se servir pour ces expériences et d'autres analogues de celui de *Röllig* (fig. 14 et 15). *a*, flacon de *Wolf* contenant du marbre en fragments grossiers; *b*, ballon fixé sur le flacon *a* à l'aide du bouchon *c* et communiquant avec lui par le tube *d*. Au moyen du tube *e* un peu recourbé supérieurement et également fixé dans le bouchon, l'air peut sortir de *b* par *c* (voy. fig. 15). Le tube *d* est muni de la fermeture *f*; il doit descendre jusqu'au fond de *a*. L'acide est versé par le tube à entonnoir *l* ordinairement fermé à l'aide d'une baguette de verre un peu conique recouverte d'un bout de tube en caoutchouc. Avec le robinet à pince *g*

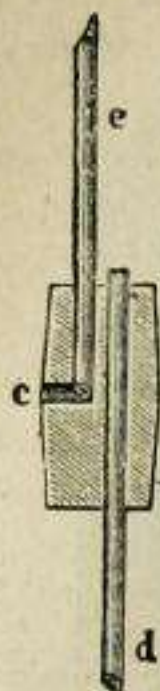


Fig. 15.

on règle le courant gazeux².

Les procédés que nous allons décrire ne doivent être employés que lorsqu'on a beaucoup de matière à sa disposition.

IV. *Procédé de Zwenger*³. — Ce procédé était destiné primitivement à retirer l'arsenic des liquides obtenus à l'aide des procédés de destruction de la matière organique de *Schneider* et de *Fyfe*, mais il peut s'appliquer également à tous les précipités de sulfure d'arsenic obtenus par n'importe quelle méthode. Le liquide distillé est soumis à l'action d'un courant d'hydrogène sulfuré; le sulfure d'arsenic recueilli sur un filtre est lavé à l'eau distillée, puis arrosé avec de l'acide azotique concentré, et le mélange est évaporé à siccité. Le résidu fondu avec de l'azotate de sodium sec est dissous dans l'eau, et la solution est précipitée par un mélange limpide de chlorures de magnésium (ou sulfate), d'ammonium et d'ammoniaque. L'acide arsénique se préci-

¹ *Zeitsch. f. anal. Chem.*, t. III, p. 143.

² Voy. aussi *Fresenius*, *Analyse qualitative*.

³ *Zeitschr. f. Chem. und Pharm.*, 1862, p. 58, et *Zeitschr. f. anal. Ch.*, I, 394.

pite ainsi à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien; le précipité est desséché à 100°, après qu'il a été lavé avec de l'eau ammoniacale (1 d'ammoniaque pour 3 d'eau). On doit avoir soin de ne pas employer trop de chlorure d'ammonium, car une partie du sel s'y redissoudrait ¹. Le précipité trituré avec un peu de charbon et de carbonate de soude ² est mélangé avec le décuple de son poids d'oxalate de sodium sec et introduit dans un tube en verre peu fusible de 3 millimètres de diamètre, fermé par un bout et renfermant déjà le double du poids d'oxalate sec primitivement employé; les parties supérieures du tube sont nettoyées et étirées. On chauffe la partie inférieure et l'on s'arrête à la couche arsenicale, que l'on reconnaît facilement à la couleur du charbon; cette première partie de l'opération a pour but de déplacer l'air atmosphérique par le mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, qui résulte de la décomposition de l'oxalate. A ce moment, on ferme le tube à la lampe et on chauffe le mélange arsenical pour volatiliser l'arsenic. On évite de cette manière les causes d'erreur du procédé *Berzelius-Duflos-Hirsch*; il ne peut se produire de confusion avec l'antimoine. La solubilité de l'arséniate ammoniaco-magnésien n'est cependant pas absolue et peut occasionner des pertes. *Zwenger*, néanmoins, indique 0,02 milligr. comme limite extrême de la sensibilité de son procédé.

V. *Procédé de Reinsch*. — Ce procédé, assez sensible d'après *Scheerer* et *Reinsch*, permet de retrouver l'arsenic dans des solutions diluées au 1/120000 et même au 1/250000 en chauffant; on peut surtout l'employer dans les essais préliminaires. Le principe de la méthode est qu'une solution chlorhydrique d'acide arsénieux laisse déposer sur une lame de laiton ou sur un fil de cuivre (*Taylor*) un enduit gris; le dépôt se fait plus ou moins vite et renfermerait, d'après *Lippert* ³, 1 atome d'arsenic pour 5 de cuivre. L'acide arsénique doit être assez concentré pour produire la même

¹ Fresenius, *Zeitschr. f. anal. Ch.*, t. II, p. 19, et Puller, *ib.*, t. X, p. 52.

² Le charbon n'a d'autre but que de faire reconnaître facilement l'endroit où il y a de l'arsenic; le carbonate de sodium ne sert qu'à répartir l'arsenic dans une masse plus considérable.

³ *Journ. f. prakt. Chemie*, t. LXVIII, p. 168.

réaction ; ainsi *Werther* ¹ a vu qu'une solution qui renfermait de 0,02 à 0,36 de cet acide ne produisait de dépôt que lorsqu'on chauffait la liqueur à diverses reprises. Les sels de mercure, de cuivre et d'argent donnent des réactions analogues dont nous traiterons en détail en parlant de ce premier métal. *Reinsch* a montré que l'acide sulfureux donne également une réaction analogue ²; l'acide sélénieux pourrait aussi donner lieu à des erreurs ³. Comme on réduit fréquemment l'acide arsénique par l'acide sulfureux (*Werther*), il est par suite très important de s'assurer, avant de se servir de la lame de laiton, que tout l'acide sulfureux a été éliminé. *Scheerer* ⁴, *Odling* et *Watson* ont étudié avec soin la manière dont se comporte l'antimoine. Les réactions suivantes peuvent être mises à profit, lorsqu'il s'agit de distinguer le dépôt d'arsenic de celui produit par l'acide sulfureux. Le dépôt arsenical très adhérent au métal ne se laisse pas enlever par le frottement et ne tache pas les doigts comme le fait celui produit par l'acide sulfureux, qui est d'un noir foncé. Le premier se détache en paillettes quand on l'agite avec de l'ammoniaque, le second reste adhérent; le premier se dissout avec dégagement d'hydrogène dans une solution bouillante d'un mélange à parties égales d'acide chlorhydrique et d'eau; le second reste inaltéré. En desséchant bien le premier et le chauffant dans un tube, on obtient un dépôt cristallisé d'acide arsénieux dans les parties froides du tube (d'après *Lippert*, une partie seulement de l'arsenic se volatiliserait); le second ne donne pas de sublimé. Le dépôt mercuriel donnerait un sublimé de ce métal en gouttelettes (voy. § 395, 2). Le dépôt d'antimoine est plus bleuâtre, ne se volatilise pas et se dissout dans une solution bouillante de potasse très affaiblie, colorée un peu en rouge par de l'hypermanganate; on obtient ainsi de l'antimoniate de potassium dont on peut constater la présence par l'acide chlorhydrique et l'hydrogène sulfuré, après avoir séparé l'oxyde de manganèse par

¹ *Journ. f. prakt. Chemie*, t. LXXXII, p. 286.

² *Zeitschr. f. anal. Chem.*, t. I, p. 220. Dans ce même journal se trouve également la description de quelques expériences de contrôle effectuées par *Fresenius*.

³ *Ber. d. deutsche chem. Ges.*, t. XVII, p. 5.

⁴ *Dingler's polyt. Journ.*, t. CXLV, p. 441.

le filtre. Nous verrons au § 457, 8, comment se comporte le dépôt de cadmium.

La méthode de *Reinsch* ne réussit guère avec des solutions trop acides; s'il vaut mieux en général éloigner toutes les matières organiques, on peut cependant obtenir de bons résultats, surtout lorsqu'il y a de grandes quantités d'arsenic, avec les liquides provenant de la digestion des matières suspectes avec de l'acide chlorhydrique étendu au sixième.

VI. *Procédés d'Osann, de Gaultier de Claubry, de Bloxam¹ et d'autres.* — On cherche à isoler l'arsenic à l'état d'hydrure d'arsenic volatil en se servant de l'électrolyse; je décrirai le procédé avec les modifications que *Bloxam* lui a fait subir. Cette méthode, la plus sensible de toutes, exige que tous les réactifs employés soient préalablement soumis à son contrôle pour constater l'absence de l'arsenic. On verse dans un tube en U, d'une contenance de 30 grammes environ, de l'acide sulfurique pur et le liquide à examiner. L'une des branches de ce tube est fermée par un bouchon à trois trous; dans le premier passe un fil isolé terminé par une lame de platine, qui communique avec le pôle négatif d'une pile de Grove (de 125 millimètres) ou d'une autre pile de même force; dans le second trou s'engage un tube à entonnoir qui plonge jusqu'au fond, et dans le troisième un tube à dégagement. L'hydrure d'arsenic se dégage par ce dernier tube, se dessèche dans un tube à chlorure de calcium et est décomposé comme dans l'appareil de *Marsh* à l'aide de la chaleur. La branche ouverte du tube en U reçoit l'électrode positive de la pile. Les substances organiques n'entravent pas la réaction, car l'addition d'un peu d'alcool suffit pour faire tomber la mousse. *Bloxam*² a modifié l'appareil pour les cas où l'on a des masses considérables de liquides à sa disposition. Il se sert d'une cloche tubulée, fermée à sa partie inférieure par une feuille de papier parchemin; le bouchon est à trois trous comme pour le tube en U; la cloche remplie du liquide

¹ *Verh. der Würzburger. phys. med. Ges.*, 1859. — *Journ. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, XVII, p. 125. — *Chemie Soc. Q. J.*, XIII, p. 12 et 338. — *Pharm. Journ.*, 2^e série, II, p. 518, et III, p. 607. — *Jahresber. f. Chemie*, 1850, p. 602 et 60, p. 645. — *Fresenius, Zeitschrift f. anal. Chemie*, t. I, p. 483.

² *Jahrsb. f. Chemie*, 1860, p. 645.

suspect repose dans un cylindre renfermant de l'eau aiguisée par de l'acide sulfurique, et une lame de platine qui communique avec le pôle positif de la pile. La sensibilité de ce procédé est très grande; elle est au moins de 0,00076 gr. Le liquide ne doit renfermer ni chlorure mercurique, ni trop d'acide chlorhydrique; l'acide arsénique devra d'abord être réduit à l'état d'acide arsénieux. L'antimoine se transforme partiellement en hydrogène antimonié; les autres métaux restent dans le liquide à l'état métallique et peuvent être recherchés ultérieurement.

La *dialyse*, employée d'abord par *Graham* ¹, lui a permis de retirer les composés solubles de l'arsenic de mélanges renfermant de l'albumine coagulée ou fluide, de la gélatine, du lait, du sang, même des intestins. *Buchner* ² et moi ³ nous avons répété ces expériences avec le même succès, avec le contenu de l'estomac. Le liquide dialysé renferme toujours une certaine proportion de matière organique que nous conseillons de détruire avant de continuer l'analyse.

§ 359. **Caractères de l'anneau arsenical.** — Tous les procédés, le V^e excepté, ont fourni l'arsenic à l'état métallique; mais, l'antimoine (quelquefois le mercure) donnant dans les mêmes circonstances un anneau, il reste à démontrer d'une manière certaine que l'anneau isolé est réellement de l'arsenic. J'aurai surtout en vue le cas où l'on a employé pour la production de l'anneau arsenical la méthode I ou la méthode VI, et je supposerai qu'on a préparé plusieurs anneaux ou taches.

Le dépôt arsenical doit présenter les caractères suivants :

1^o Il doit avoir l'aspect d'une couche mince d'un brun métallique (l'antimoine est d'un noir velouté; le mercure se présente à la loupe sous forme de gouttelettes). Les bords ne doivent pas avoir l'aspect fondu (comme cela est le cas pour l'antimoine). L'anneau arsenical ne se produit généralement que *derrière* la partie chauffée; l'hydrogène

¹ *Annal. d. Chem. u. Pharm.*, t. CXXI, p. 63.

² *Neues Repert. d. Pharm.*, t. XII, p. 62.

³ Comme on l'a déjà dit, l'expérience dialytique avec l'objet inaltéré est également aussi importante, parce qu'elle peut nous renseigner sur la présence ou l'absence de combinaisons solubles de l'arsenic.

antimonié se décomposant plus facilement, on obtient fréquemment un anneau de chaque côté de la partie chauffée du tube. L'anneau arsenical présente quelquefois deux parties distinctes, l'une mate et brunâtre, l'autre plus brillante, qui correspondent à deux modifications qui n'ont pas le même degré de volatilisation.

2° L'anneau arsenical chauffé dans un courant d'hydrogène ou de tout autre gaz non oxydant doit se volatiliser facilement; chauffé au contact de l'air, il se transforme en acide arsénieux qui se dépose dans les parties froides du tube sous la forme d'un enduit cristallin, très réfringent et composé d'octaèdres ou de tétraèdres quand on l'examine à la loupe ¹.

Le même anneau peut servir à ces deux essais. L'antimoine se volatilise beaucoup plus difficilement dans le courant d'hydrogène; avant de se volatiliser, il fond et forme des petites sphères visibles à la loupe; chauffé au contact de l'air, il se transforme en une poudre *amorphe* d'oxyde d'antimoine. Le mercure ne s'oxyde pas au contact de l'air. En volatilisant une trace d'arsenic, on percevra une odeur *alliagée* très caractéristique; l'antimoine et le mercure ne présentent rien de semblable.

3° Une solution d'hypochlorite de soude ² fait disparaître presque au moment du contact la tache arsenicale; l'antimoine ne se dissout pas et n'est détaché que mécaniquement. Si une tache renferme à la fois les deux métaux, on verra les bords, plus riches en arsenic, se dissoudre, et le centre rester intact ³. (Il est évident qu'il faut se servir pour cette expérience d'un dépôt produit sur une plaque de porcelaine.)

4° La tache arsenicale est transformée en une tache jaune de sulfure d'arsenic lorsqu'on la mouille avec du sulfure d'ammonium et que l'on évapore avec précaution ⁴; l'anti-

¹ Helwig, *Das Mikroskop in der Toxicologie*. Mayence, 1865. Bons dessins. Les cristaux ne se dissolvent pas dans le baume du Canada; on peut retrouver ainsi des traces insignifiantes. Guy (*Principles of forensic medicine*) et Taylor (*On Poisons*) parlent aussi de ce procédé.

² Cette excellente réaction est due à Bischoff; la solution ne doit pas renfermer du chlore libre.

³ Wackenroder, *Arch. f. Pharm.*, t. LXX, p. 16.

⁴ Parce que le sulfure d'arsenic est volatil à une haute température.

moine se transforme dans ce cas en une tache orangée (*Rose*). Le sulfure d'arsenic est insoluble dans l'acide chlorhydrique de concentration moyenne, qui dissout au contraire le sulfure d'antimoine. On peut encore transformer un anneau en sulfure en faisant traverser le tube par un courant d'hydrogène sulfuré et chauffant légèrement derrière l'endroit où la tache s'est formée (*Fresenius et Pettenkofer*). Si l'on fait passer ensuite ¹ un courant sec d'acide chlorhydrique, le sulfure d'arsenic ne sera pas attaqué, tandis que le sulfure d'antimoine se volatiliserà sous forme de chlorure.

5° Une goutte d'acide azotique à 1,3 de densité dissout à la fois l'arsenic et l'antimoine. Si la solution est faite à froid, l'arsenic, transformé en acide arsénieux, donnera avec l'azotate d'argent ammoniacal un beau *précipité jaune* d'arsénite d'argent, dès que le liquide sera neutralisé. On peut encore neutraliser exactement la solution par de l'ammoniaque et ajouter l'azotate d'argent (voy. § 360). L'antimoine ne serait pas précipité dans ces conditions. L'hydrogène sulfuré produirait un précipité jaune avec l'arsenic, rouge orangé avec l'antimoine. Les taches produites sur une plaque de porcelaine conviennent surtout à ce genre d'essais, mais il ne faut jamais employer trop d'acide, car pendant l'évaporation la réaction deviendrait plus énergique et l'on obtiendrait de l'acide arsénique, qui précipite en *rouge brique* l'azotate d'argent.

6° On dissout un anneau arsenical un peu fort dans de l'acide chlorhydrique bouillant auquel on a ajouté un peu de chlorate de potassium; cette solution est, après refroidissement, additionnée d'un peu d'acide tartrique, d'ammoniaque et de chlorure d'ammonium; après quelques heures, on filtre si elle n'est pas restée limpide et on y verse de la mixture de magnésie. L'acide arsénique se précipite à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien, dont on peut retirer le métal en suivant le procédé de *Zwenger*. L'antimoine reste dans la liqueur; on le précipite en acidulant le liquide filtré par de l'acide chlorhydrique et en y faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré qui donne naissance à un précipité orangé de sulfure d'antimoine.

¹ *Fresenius, Anal. d. Ch. u. Ph.*, t. XLIII, p. 361.

7° L'ozone transforme rapidement la tache arsenicale en acide arsénique, qui rougit le papier de tournesol; l'antimoine ne s'oxyde que lentement et son produit ne rougit pas le tournesol. Cette réaction, recommandée par *Schönbein*, se fait en plaçant sous une cloche avec un morceau de phosphore humide la plaque de porcelaine où se trouve la tache arsenicale. Les produits d'oxydation donneront, avec l'hydrogène sulfuré, un précipité jaune ou rouge, suivant que l'on aura affaire à de l'arsenic ou à de l'antimoine.

8° *Lassaigne* a fait remarquer que les vapeurs d'iode coloraient les taches arsenicales d'abord en blanc jaunâtre, puis en brun; la tache devient incolore quand on chauffe faiblement au contact de l'air. L'hydrogène sulfuré versé sur la place qu'elle occupait produit du sulfure d'arsenic jaune, soluble dans l'ammoniaque. L'antimoine, dans les mêmes circonstances, devient d'abord d'un brun carmelite, puis orangé; l'hydrogène sulfuré produit une tache rouge orangé que l'ammoniaque ne fait pas disparaître.

9° Les vapeurs de brome agissent comme celles d'iode; la tache d'arsenic devient d'abord jaune, celle d'antimoine orangée; toutes les deux se décolorent au contact de l'air, et l'hydrogène sulfuré se comporte avec elles comme avec les iodures. Pour faire réagir ces deux métalloïdes, il suffit de placer sous une cloche la plaque de porcelaine avec la tache et le flacon de réactif débouché.

Slater a fait connaître ¹ quelques réactions de moindre importance, comme celles de l'iodate, du chlorate de potassium, du nitro-prussiate de sodium.

On peut se borner aux réactions 3, 5 et 6, qui sont les plus importantes, lorsqu'on n'a que peu de matière à sa disposition.

§ 360. Caractères des principaux composés arsenicaux.

— La justice ne se borne pas à demander si les matières suspectes renferment de l'arsenic, elle veut être renseignée sur la nature du composé arsenical qui a été administré. Lorsque le composé est insoluble ou peu soluble, les opérations indiquées au chapitre qui traite des essais préliminaires peuvent quelquefois servir à isoler des fragments du

¹ *Chem. Gazette*, 1851, p. 57.

toxique; il n'en est plus de même lorsque la préparation arsenicale a été ingérée en solution. C'est en passant en revue les principaux composés de l'arsenic que nous aurons occasion de mentionner quelques réactions qui pourront avoir de l'intérêt lorsqu'on aura réussi à isoler quelques fragments du corps toxique.

L'*arsenic métallique* (mine de cobalt, poudre aux mouches, cobalt gris) se rencontre dans le commerce sous forme de masses bacillaires ou fibreuses (rhomboèdres aigus) et sert à préparer la mort aux mouches ¹.

L'arsenic est très cassant, il se sublime à 449-450°, sans fondre au préalable; sa vapeur, incolore, d'une odeur alliacée caractéristique, se condense sous forme d'un anneau brillant.

Il ne se modifie que peu au contact de l'air sec, à la température ordinaire, mais il s'oxyde quand on le chauffe et se transforme en acide arsénieux cristallisé. A l'air humide, il se recouvre d'un enduit gris de sous-oxyde; c'est de l'acide arsénieux qui se produit lorsqu'on le mouille au préalable; il se produit un peu d'acide arsénique quand l'air renferme de l'ozone.

Nous avons déjà étudié ses principaux caractères chimiques (au § 339, 3, 7, 8), et nous n'avons à y ajouter que les suivants.

L'acide chlorhydrique ne le dissout (partiellement) qu'au contact de l'air; l'acide sulfurique étendu ne l'attaque pas. Un mélange d'acide sulfurique concentré et d'acide azotique à 1,3 de densité le transforme en acide arsénique; le mélange de chlorate et d'acide chlorhydrique agit de la même manière (§ 339, méth. I). L'azotate et le chlorate de potassium le transforment en arséniates (§ 339, méth. XI). Les alcalis fondus donnent naissance à un mélange d'arsénite et d'arséniure; ce dernier sel se décompose au contact de l'eau en arsenic et hydrures d'arsenic solide et gazeux (d'une forte odeur alliacée). L'ammoniaque n'attaque pas l'arsenic. Les huiles n'en dissolvent que de petites quantités.

Acide arsénieux (arsenic blanc, oxyde blanc d'arsenic). Ce corps se trouve dans le commerce sous forme de masses qui

¹ L'arsenic grossièrement concassé est placé dans une fiole remplie à moitié d'eau tiède; on décante le liquide après agitation et on lui ajoute un peu de sucre et d'eau-de-vie.

présentent quelquefois à la cassure les trois modifications *cristalline, porcelanée et vitreuse*; on se sert également de la poudre, qui renferme une partie seulement de l'acide à l'état cristallisé.

L'acide arsénieux cristallise le plus souvent en octaèdres ayant un aspect diamantin très prononcé, plus rarement en prismes. Il fond à une température élevée, puis se volatilise; sa vapeur est incolore et inodore (à moins qu'il n'y ait des agents réducteurs qui régénèrent de l'arsenic). L'eau n'en dissout que peu et lentement ¹ (la solution a une réaction acide); il en est de même de l'alcool; sa solubilité devient encore moindre lorsque l'acide arsénieux est enduit de corps gras. C'est grâce à ces circonstances et à sa forte densité que l'on peut souvent dans les essais préliminaires réussir à retrouver le toxique par les procédés de décantation. L'examen cristallographique devra toujours être fait dans ce cas à l'aide de la loupe. Les acides chlorhydrique et tartrique le dissolvent en quantité notable; la crème de tartre produit avec lui une combinaison double facilement soluble.

L'acide azotique, l'eau régale, le chlore, le brome ou l'iode, en présence de l'eau, le transforment en acide arsénique que l'on peut précipiter à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien cristallisé par la mixture de magnésie.

L'hydrogène à l'état naissant, le charbon, le cyanure de potassium, les oxalates et quelques autres corps réducteurs, ces derniers à une température élevée, le réduisent à l'état d'arsenic ou d'hydrure d'arsenic. Quelques métaux, comme le zinc et le magnésium, agissent de la même manière.

Souvent il importe de constater rapidement qu'un petit fragment d'un corps blanc est de l'acide arsénieux; on peut y arriver de la manière suivante. On étire un tube étroit fermé à un bout (fig. 16), et on y introduit le fragment, que l'on recouvre de quelques débris de verre; on ajoute alors quelques écailles de charbon préalablement calciné; on

¹ Voy. Bussy, *Annal. d. Chem. u. Pharm.*, t. LXIV, p. 286, et Buchner, *N. Repert. für Pharm.*, t. XXII, p. 265 (1873). L'acide vitreux se dissout dans 108 d'eau à froid; 1 d'acide cristallisé ou porcelané en exige 355.

chauffe d'abord le tube à l'endroit où est le charbon pour éloigner toute trace d'humidité, puis on chauffe l'acide arsénieux en même temps que le charbon. Les vapeurs de ce



Fig. 16.



Fig. 17.

corps se réduisent à l'état métallique en passant sur le charbon et se condensent sous la forme d'un anneau métallique dans les parties froides du tube. Il vaut mieux faire cet essai en chauffant, dans un tube de même forme ou d'une forme très voisine, le mélange du corps suspect avec six fois son poids d'un mélange à parties égales de carbonate de sodium et de cyanure de potassium fondus. On peut également se servir dans le même but d'un tube à réduction comme celui qui est représenté par la figure 17. *Braun* a proposé récemment, pour cette expérience, l'emploi du bioxyde de baryum. On obtient alors, outre l'anneau arsenical, du pyro-arséniate de baryum.

La solution bouillante d'acide arsénieux (ou arsénique) dans l'acide chlorhydrique se réduit très facilement à l'état d'arsenic sous l'influence du chlorure stanneux. Le métal se dépose sous forme d'un dépôt brun volumineux. *Bettendorff*¹, qui recommande beaucoup cette réaction,

dit avoir retrouvé ainsi 1 milligramme dilué au 500000^e et 2 milligr. dilués au millionième. Au lieu de chlorure stanneux, on peut aussi introduire dans l'acide de l'étain

¹ *Ztschr. f. Chem.*, t. V, p. 592.

pur. Une addition d'hypophosphite d'étain (environ 0,5 p. 100) sépare également l'arsenic.

La solution d'acide arsénieux, acidulée par l'acide chlorhydrique, donne avec l'hydrogène sulfuré un précipité jaune citrin de trisulfure; la précipitation est complète, et une solution qui ne renferme que 0,00031 gr. d'acide arsénieux laisse déposer après vingt-quatre heures, d'après *Scheerer*, un précipité très visible ¹. *Taylor* indique 0,000015 gr. dilués au 40000^e comme limite extrême de la sensibilité ². On peut, lorsqu'on a beaucoup de matière à sa disposition, conserver une partie du précipité comme pièce de conviction. On peut, transformer facilement en sulfure pur le précipité tel qu'on l'a obtenu au § 355; il suffit de l'oxyder par l'acide azotique pur et fumant ou par l'eau de brome, et de chauffer le résidu avec de l'acide sulfurique concentré, afin de détruire les matières organiques, si c'est nécessaire. Le résidu est repris par de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, et le liquide filtré est précipité par de l'hydrogène sulfuré. Le précipité doit se dissoudre dans les solutions des sulfures alcalins et d'ammonium, dans le sulfite acide de sodium, quand il a été récemment précipité (les sulfures d'antimoine et d'étain ne se dissolvent pas), dans l'ammoniaque, dans la potasse et les carbonates alcalins; un acide reprécipite de ces solutions du sulfure jaune. En faisant bouillir sa solution potassique avec de l'oxyde de cuivre, on obtient de l'arsénite de potasse, qui, débarrassé du sulfure et de l'excès d'oxyde de cuivre, peut servir à d'autres essais. La solution de sulfure d'arsenic dans l'ammoniaque traitée par de l'azotate donne un précipité de sulfure d'argent; l'arsenic est transformé en arsénite d'argent qui reste en solution dans l'ammoniaque; on peut l'isoler avec sa couleur jaune en neutralisant avec précaution le liquide filtré avec de l'acide azotique. L'acide chlorhydrique de concentration moyenne ne dissout pas le sulfure d'arsenic (les sulfures d'antimoine et d'étain, au contraire, se dissolvent à chaud).

Les arsénites en solution neutre donnent avec l'azotate d'argent neutre le précipité jaune caractéristique d'arsénite

¹ *Zeitsch. f. anal. Chem.*, t. III, p. 200.

² *On Poisons*, p. 352.

d'argent, qui se dissout dans l'ammoniaque et dans l'acide azotique. La solution ammoniacale, chauffée ou à froid, après quelque temps abandonne de l'argent métallique. *Scheerer* dit avoir vu cette réaction se produire dans 20 c. c. d'un liquide qui ne renfermait qu'un dixième de milligramme d'acide arsénieux. *Taylor* en a reconnu 0,0000078 gr. dissous dans une goutte d'eau.

La solution neutre d'un arsénite donne avec le sulfate de cuivre un précipité vert d'arsénite de cuivre (cette réaction, très sensible, permet de reconnaître 3 à 18 centigrammes dans 8 640 d'eau), soluble dans les acides, l'ammoniaque et la potasse. Les sels de protoxyde de nickel donnent également un précipité vert; les sels de protoxyde de cobalt, un précipité couleur fleur de pêcher. Une solution d'acide arsénieux dans un excès de potasse réduit à l'ébullition le bioxyde de cuivre en oxyde cuivreux. Nous avons vu, en parlant de la méthode de *Reinsch*, comment se comporte le cuivre métallique avec l'acide arsénieux.

Le sulfate de magnésium donne un précipité blanc; l'eau de chaux produit, dans des solutions qui ne renferment que 1/4000 d'acide arsénieux, un précipité qui est soluble dans tous les acides, même dans un excès d'acide arsénieux. L'acide arsénieux décolore une solution d'hypermanganate de potassium acidulée par l'acide sulfurique; les chromates laissent déposer de l'oxyde de chrome vert et l'iodure bleu d'amidon est décoloré par l'arsénite de sodium.

On obtient l'oxyde de cacodyle, dont l'odeur est si caractéristique, en chauffant dans un tube de verre l'acide arsénieux sec ou un de ses sels avec de l'acétate de potasse ou de soude.

Les arsénites alcalins et celui d'ammoniaque sont solubles dans l'eau; les arsénites alcalino-terreux et ceux des métaux lourds sont généralement difficilement solubles, mais ils se dissolvent dans les acides étendus et en partie dans l'ammoniaque.

Tous les arséniates chauffés au chalumeau sur le charbon dégagent une odeur alliacée caractéristique.

Il faudrait toujours conserver comme *pièce de conviction* un fragment de l'arsenic ou de l'acide arsénieux qu'on aurait pu isoler en nature dans les essais préliminaires.

Lorsqu'il s'agit de procéder à l'examen d'une tapisserie, pour savoir si sa couleur est due au vert de Schweinfurt ou à une autre couleur arsenicale, il ne suffit pas d'enlever par raclage une petite portion de la couleur, de la dissoudre dans l'acide sulfurique étendu et d'introduire directement la solution dans l'appareil de *Marsh*. Il faut soumettre la tapisserie à une longue extraction par l'eau acidulée. Mais lorsque la teneur en arsenic est grande et que l'expérience donne un résultat positif, on peut se contenter de mouiller la partie colorée avec de l'acide chlorhydrique, de la recouvrir avec une lame de cuivre bien polie et d'observer si celle-ci s'est recouverte d'un enduit gris d'arséniure de cuivre. On peut aussi dans le même but suivre la méthode de *Pappenheim*. On mouille la couleur avec de l'acide azotique et une solution concentrée d'azotate d'argent; après quelques minutes on absorbe le liquide avec du papier à filtrer et l'on expose celui-ci à l'action de vapeurs ammoniacales. Si la couleur était due au vert de Schweinfurt, la tache devient jaune, puis bleue, et au contact de l'air cette dernière couleur devra faire place à la couleur jaune. On ne peut tirer de conclusion certaine de cet essai que si la succession de couleurs est bien nette et se fait dans l'ordre indiqué.

*Hager*¹ a modifié la méthode de *Bettendorf* pour l'examen des tapisseries, des tissus, etc. On fait digérer l'objet à essayer pendant 15 à 20 minutes avec de l'acide chlorhydrique officinal; on introduit 20 gouttes de la solution obtenue dans un tube à essais un peu large, puis on ajoute un peu de chlorure de sodium et de protochlorure d'étain, jusqu'à ce qu'il se forme une bouillie fluide, que l'on mélange avec deux volumes d'acide sulfurique et plus tard avec de l'acide chlorhydrique pur. L'arsenic se sépare sous forme d'un dépôt brun foncé.

D'après une autre méthode du même auteur, on brûle le tissu imprégné avec de l'azotate de sodium. On fait bouillir la cendre avec une solution étendue de potasse et on filtre; on acidifie le liquide filtré avec de l'acide azotique, et, dans un ballon, on le mélange avec une solution de caméléon jus-

¹ *Pharm. Centrbl.*, 1870, n° 27.

qu'à coloration rouge. Après avoir ajouté de l'acide sulfurique et du zinc, on ferme le ballon avec un bouchon, auquel on a fixé deux bandes de papier à filtrer dont l'une est imprégnée d'acétate neutre de plomb, et l'autre d'azotate d'argent. Si le papier d'argent noircit, c'est l'indice de la présence de l'arsenic, et, si le papier de plomb reste incolore, cela indique l'absence d'hydrogène sulfuré¹. Mais ces expériences peuvent aussi quelquefois donner des résultats insuffisants et même négatifs.

Le point capital, qui domine toute cette question, c'est que nos procédés de recherche, convenablement appliqués, soient très sensibles, et en outre, tout en écartant le danger de ne pas reconnaître la présence de l'arsenic, quand celui-ci existe réellement, il ne faut pas ajouter une trop grande importance à la découverte de traces de ce toxique. Pour que le contrôle des tapisseries publiques ou privées, qui maintenant se pratique dans la plupart des pays, rende les services qu'on en attend, il faut se mettre d'accord au sujet des quantités de matière et des méthodes à employer, et sur les règles à suivre. Ce qui a été dit précédemment montre combien sont sensibles les nouvelles méthodes de recherche de l'arsenic. Nous avons aussi déjà appelé l'attention sur la grande diffusion de ce corps dans la nature, et sur la fréquence de sa présence dans les produits chimiques usuels. On peut presque dire : Où ne trouve-t-on pas dans la nature, dans les produits de notre industrie des traces d'arsenic? Si l'on opère sur une quantité suffisante de matière, on pourra découvrir des traces de ce toxique dans presque tous les papiers colorés, dans un grand nombre de tissus. On le rencontrera même dans les aliments et dans mille objets dont nous n'hésitons pas à nous servir, et même dont nous ne pouvons pas éviter l'emploi et dont jusqu'à présent l'usage ne nous a causé aucun dommage appréciable. Il serait tout à fait déraisonnable d'exiger des fabricants de tapisseries, des fabricants de tissus pour vêtements et pour ameublements, etc., qu'ils fournissent des produits absolument exempts d'arsenic; mais on ne peut pas non plus admettre que, si la marchandise renferme de l'arsenic, elle puisse être regardée comme

¹ *Pharm. Centrbl.*, 1872, p. 145.

acceptable dans une ville, dans un pays et, au contraire, comme nuisible dans un pays voisin. Ainsi qu'on l'a déjà dit, on ne peut remédier à cet inconvénient qu'en s'entendant au sujet des quantités de matières sur lesquelles l'essai doit être effectué, sur la manière de faire cet essai, en adoptant, en un mot, des règles générales, dont l'observation rigoureuse donnerait toujours des résultats comparables, desquels on pourrait toujours tirer des conclusions certaines. Dans ces derniers temps, plusieurs procédés ont été proposés pour ces essais ¹. Voici, suivant moi, comment il faudrait procéder :

1^o Pour les tapisseries, il suffirait d'opérer sur 100 cent. carrés, ou sur les extraits obtenus avec cette quantité. Le plus important, c'est que le morceau de tapisserie soumis à l'essai renferme toutes les couleurs de l'échantillon. Comme avec les tapisseries à grands dessins il n'est pas toujours possible de satisfaire à cette condition en prenant un échantillon de la grandeur indiquée, il faut en pareil cas couper des morceaux de 500 à 1000 cent. carrés environ, préparer avec eux une quantité déterminée d'extrait et en mesurer, pour le soumettre à l'essai, $\frac{1}{5}$ ou $\frac{1}{10}$, c'est-à-dire le volume correspondant à 100 cent. carrés. Pour les tissus de laine ou de coton, la gaze, etc., on fera bien de prendre la quantité à essayer un peu plus grande; mais 200-300 cent. carrés seront ici généralement suffisants. Les remarques faites précédemment au sujet de l'échantillon et de la couleur sont aussi applicables à ce cas.

2^o Pour préparer les extraits qui doivent être soumis à l'essai, on chauffe l'objet, coupé en petits morceaux, dans une capsule en porcelaine, avec de l'acide azotique pur à 1,4 de densité, en évaporant complètement l'acide au bain-marie (on prend 50 c. c. d'acide pour 100 cent.

¹ Voy. : Les règles adoptées en Suède, in *Chem. Centralbl.*, 1881, p. 260; Lüttkens, *Landwirthsch. Versuchsstat.*, t. XXVI, p. 305 (1882); Fleck, *Repert. f. anal. Chem.*, t. III, p. 20 (1883); Thoms, *Zeitschr. f. anal. Chem.*, 1883, p. 275, et *Bei. über die Thätigkeit der Versuchs- und Controlestation in Riga*, 1882; Reichardt, *Arch. f. Pharm.*, 1883, p. 271; Schmelk, *Repert. f. anal. Chem.*, t. III, p. 221. Voy. en outre *Denkschrift an den Deutscher Reichstag wegen Verwendung giftiger Farben*, en extrait dans *Hager's pharm. Centralhalle*, 1882, p. 233.

carrés de tapisserie ou 200 cent. carrés de tissu), puis on traite à chaud avec de l'acide sulfurique pur étendu (1 : 8), comme je l'ai déjà indiqué précédemment à propos du procédé de *Marsh*, en faisant digérer dans un ballon pendant 2 heures à 100° et employant pour 100 cent. carrés de tapisserie ou 200 cent. carrés de tissu 50 c. c. de l'acide dilué. On filtre à travers un filtre de 10 centimètres de diamètre (non humecté préalablement), sur lequel on presse finalement le résidu avec une baguette de verre, sans le laver.

3° L'extrait ainsi obtenu, correspondant à 100 cent. carrés de tapisserie ou à 200 cent. carrés de tissu, est versé (en une seule fois) dans un appareil de *Marsh* de 300 c. c. de capacité, chargé avec 10 grammes de zinc pur et 50 c. c. d'acide sulfurique étendu (1 : 8), mais seulement lorsque tout l'air atmosphérique a été déjà déplacé par l'hydrogène. Le gaz qui maintenant se dégage doit être dirigé à travers un tube à potasse et à chlorure de calcium n'ayant pas encore servi à une pareille expérience (voy. § 358). Dès que l'extrait a été versé dans l'appareil de *Marsh* et le contenu de celui-ci agité, on chauffe le tube à réduction, exactement pendant 10 minutes, devant le premier étranglement, à l'aide d'un brûleur de *Bunsen* ou d'une source de chaleur d'égale intensité.

4° Suivant le résultat de l'expérience, je dis que l'objet est *fortement arsenical* si, le gaz s'étant dégagé pendant trois minutes, il s'est formé un dépôt d'arsenic complètement opaque lorsqu'on l'examine à la flamme d'une bougie; qu'il est *arsenical* s'il a fallu 10 minutes pour la formation d'un pareil dépôt; que *la quantité d'arsenic qu'il renferme ne présente aucun inconvénient*, si au bout de 10 minutes il ne s'est pas produit d'anneau arsenical nettement reconnaissable ou seulement peu apparent.

L'*acide arsénique* et ses *sels* ne se réduisent pas aussi facilement que l'acide arsénieux à l'état métallique (voy. procédés de *Marsh*, *Berzelius*, *Dustlos* et *Hirsch*, *Fresenius*, *Babo*, *Zwenger*; le procédé de *Bloxam* ne donne pas toujours des résultats exacts)¹. Quelques sels, notamment l'arséniate ferrique ne perdent qu'une partie de leur arsenic par volatilisation;

¹ *Fresenius, Zeitsch. f. ana Chem.*, t. I, p. 483.

quelques-uns même n'en perdent pas, mais donnent néanmoins la réaction du cacodyle.

L'acide arsénique est un acide énergique, qui résiste à une chaleur brusque, mais qui, chauffé lentement, se réduit partiellement en acide arsénieux (*E. Kopp*); déliquescent, il se dissout lentement, mais en grande quantité. La solution aqueuse est acide au goût et au papier de tournesol. L'alcool et les huiles grasses n'en dissolvent que peu. L'acide sulfureux réduit l'acide arsénique en solution aqueuse à l'état d'acide arsénieux.

L'hydrogène sulfuré ne précipite la solution acidulée que lentement à froid, plus rapidement à chaud (60 à 70°); lorsque la liqueur est saturée, la précipitation devient complète au bout de quelque temps; le précipité d'un jaune pâle est formé par un mélange de soufre et de trisulfure¹. Nous avons vu plus haut à propos de chaque procédé toutes les précautions qu'il fallait prendre dans cette précipitation, surtout lorsqu'on réduit d'abord l'acide arsénique par l'acide sulfureux. Le précipité produit par l'hydrogène sulfuré dans les solutions de l'acide arsénique se comporte à peu près comme le trisulfure, à la différence près que sa solution ammoniacale donne avec l'azotate d'argent, au moins partiellement, un précipité *rouge brique* d'arséniate d'argent.

On obtient ce même précipité dans les solutions des arséniates neutres; ce précipité se dissout dans l'ammoniaque comme l'arsénite, mais il est plus difficilement soluble dans l'acide azotique.

Le sulfate de cuivre produit un précipité bleu d'arséniate de cuivre; l'acétate d'urane, un précipité jaune difficilement soluble dans l'acide acétique; le chlorure ferrique, un précipité blanc jaunâtre d'arséniate ferrique; le chlorure de magnésium ammoniacal, un précipité blanc cristallin d'arséniate ammoniaco-magnésien, que nous avons déjà étudié et dont nous parlerons encore dans le § 361. L'eau de chaux, le chlorure de calcium, l'azotate ou le chlorure de baryum donnent des précipités blancs, solubles dans les acides.

¹ Voy. *Rose, Poggendorff's Annal. d. Phys.*, t. CVII, p. 186; *Fuchs, Fresenius's Zeitschr. f. anal. Chem.*, t. I, p. 109; *Wackenroder et Ludwig, Arch. f. Pharm.*, t. LXXXVII.

Les arséniates alcalins et celui d'ammoniaque sont solubles; ils sont isomorphes avec les phosphates correspondants, mais ils s'en distinguent par l'odeur alliagée qu'ils répandent sur le charbon. Les émaux bleus renfermant de l'acide arsénique dans un état tel, que ni l'eau, ni les acides ne le dissolvent, ne doivent pas être regardés comme toxiques.

Le *bisulfure d'arsenic* ou *réalgar*, rouge ou brun rouge, donne une poudre rouge qui fut employée autrefois en peinture; il est amorphe ou cristallisé (prisme rhomboïdal oblique) et a pour densité 3,54. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis; le nitro-prussiate de sodium colore cette dernière solution en violet. L'acide azotique concentré, le mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate, le transforment en acide arsénique. L'azotate de potassium fondu avec lui donne de l'arséniate. Nous avons vu qu'un mélange de ce corps avec le cyanure de potassium et le carbonate de sodium ne laissait dégager qu'une partie de l'arsenic.

Le *trisulfure d'arsenic* ou *orpiment* est jaune; c'est lui qui se forme quand on précipite les solutions acides des arsénites par l'hydrogène sulfuré. Sa couleur varie du jaune d'or au jaune citrin; il cristallise (prismes rhomboïdaux obliques), fond en une masse rouge rubis et se volatilise. Avec les dissolvants, les agents oxydants et réducteurs, il se comporte comme le bisulfure. Il est inutile d'insister plus longuement sur les propriétés de ce corps, après tout ce que nous avons dit à propos de chaque procédé en particulier. Si l'on veut constater sa présence, on peut aussi se servir de l'essai par le cyanure de potassium et la soude. L'orpiment, produit artificiellement dans les fabriques par voie sèche, ainsi que l'orpiment dit d'Allemagne, renferment des proportions notables d'acide arsénieux. On rencontre parfois dans les autopsies du sulfure d'arsenic; il est facile de distinguer celui qui a été introduit à l'état de sulfure de celui qui a pris naissance par la réaction des produits de putréfaction sur l'acide arsénieux ingéré. Le premier est répandu dans toutes les parties du contenu du tube digestif, le second ne se rencontre que sur les parois stomacales et intestinales, auxquelles il adhère fortement.

§ 361. **Dosage de l'arsenic.** — La détermination *quantitative* de l'arsenic peut se faire de deux manières, soit par le procédé de *Levol*, soit à l'aide de l'hydrogène sulfuré. *Levol* transforme d'abord l'arsenic en acide arsénique, puis il le précipite à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien. L'oxydation peut se faire par le mélange de chlorate et d'acide chlorhydrique, par le brome, etc.; on neutralise par l'ammoniaque, qui ne doit pas donner de précipité; le liquide, filtré au besoin, est alors précipité par la mixture de magnésie. Dans les expertises médico-légales, l'acide arsénique est toujours accompagné d'acide phosphorique et d'oxyde ferrique (quelquefois d'alumine), corps qui sont également précipités par le sel magnésien ammoniacal; il faut donc séparer l'arsenic par l'hydrogène sulfuré, en suivant les précautions indiquées. Le précipité bien lavé est dissous dans de la potasse et traité par le chlore ou par le brome, ou attaqué par l'acide azotique concentré ou le mélange de chlorate et d'acide chlorhydrique. La présence des chlorates ou des azotates n'entravant pas la précipitation de l'acide arsénique à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien, il est inutile de passer par le traitement par l'acide sulfurique, mais il faut être sûr que tout l'arsenic soit transformé en acide arsénique, car l'acide arsénieux serait précipité également. On ne recueille le précipité que douze heures après l'addition de la mixture de magnésie sur un filtre taré (après dessiccation préalable à 110°); on lave avec de l'eau ammoniacale (1 d'ammoniaque pour 3 d'eau), jusqu'à ce que les eaux de lavage, neutralisées par de l'acide azotique, ne précipitent plus par l'azotate neutre d'argent. L'arséniate ammoniaco-magnésien étant un peu soluble, il convient d'opérer sur des liquides concentrés et de ne pas prolonger les lavages plus qu'il n'est nécessaire (voy. aussi § 358, IV). Le précipité desséché, à 100° et pesé, renferme 60,53 p. 100 d'acide arsénique ou 39,477 d'arsenic¹. Mieux vaut encore incinérer le précipité après l'avoir détaché du filtre autant que possible (l'incinération du filtre se fait à part); le résidu renferme 48,387 p. 100 d'arsenic.

¹ Voy. Rose, *Ztschr. f. anal. Ch.*, I, p. 118, et Wittstein, *ib.*, II, p. 19, et surtout le beau travail de Puller, *ib.*, t. X, p. 41.

*Fresenius*¹, pour obvier à la cause d'erreur due à la solubilité de l'arséniat ammoniaco-magnésien, recommande d'ajouter au poids de ce corps 1 milligramme pour chaque 16 c. c. de liquide filtré (avant l'emploi des eaux de lavage).

La précipitation de l'arsenic à l'état de sulfure ne peut se faire que lorsque le liquide est exempt des métaux qui précipitent également dans une solution acide par l'hydrogène sulfuré; il doit être également exempt des corps qui décomposent l'hydrogène sulfuré en soufre et en eau; de ce nombre sont les acides azotique, azoteux, hyperchloreux et chlorique, les chromates et sels ferriques. Un certain nombre de ces corps sont chassés par la volatilisation; les autres sont rendus inoffensifs par leur réduction au moyen de l'acide sulfureux. On précipite ensuite par l'hydrogène sulfuré, et, en redissolvant par l'ammoniaque le sulfure d'arsenic, on peut le séparer des sulfures des autres métaux. On pourrait encore purifier le sulfure par le procédé indiqué au § 360.

Lorsque la solution ne renferme que de l'acide arsénieux, on l'acidule par de l'acide chlorhydrique et on y fait passer de l'hydrogène sulfuré; l'excès d'acide est chassé par un courant d'acide carbonique lavé. On recueille le précipité sur un filtre lavé et taré (après dessiccation à 110°); on lave avec de l'eau sulfureuse, puis avec de l'eau pure; le filtre, après avoir été séché à 110°, est mouillé d'abord avec un peu d'alcool absolu qui enlève toute trace d'humidité, puis on le traite par du sulfure de carbone, qui enlève l'excès de soufre. Le précipité, pesé après dessiccation à 110°, renferme, pour cent, 60,98 d'arsenic métallique (voy. en outre § 358, I, 2, note).

ANTIMOINE

§ 362. **Généralités.** — L'antimoine et ses composés sont rarement employés dans une intention criminelle, mais leurs propriétés émétiques, mises à profit par la médecine, nous

¹ Voy. à ce sujet *Fresenius, Analyse quantitative; Ztsch. f. anal. Chem.*, III, p. 206, et *Puller, loc. cit.*

forcent néanmoins d'en parler pour plusieurs motifs. Des doses trop fortes ont pu amener des accidents; le médecin aura pu les administrer comme vomitifs dans les cas d'empoisonnement, et alors il sera important de ne pas les confondre avec l'arsenic, avec lequel ce métal a, comme nous l'avons vu, un grand nombre de caractères communs. La séparation de ces deux métaux nous occupera principalement dans ce chapitre.

§ 363. **Composés antimoniaux.** — Les composés suivants doivent être connus de l'expert : l'*émétique* (tartrate d'antimoine et de potassium, tartrate émétisé) et les préparations qui en renferment, comme le *vin stibié*, l'*onguent* et l'*emplâtre stibié* (pommade d'Autenrieth), le *sulfure d'antimoine ou soufre doré*, le *sulfure d'antimoine et de chaux*, le *trisulfure d'antimoine noir*¹, le *kermès* (mélange d'oxyde et de sulfure rouge), le *verre* et le *foie d'antimoine*, le *crocus metallorum* (mélange en proportions variables d'oxyde et de sulfure impurs), le *savon stibié*; les *oxydes d'antimoine* et leurs dérivés, comme l'*antimoine diaphorétique lavé et non lavé*, les *fleurs argentines d'antimoine*, le *chlorure d'antimoine*. Ce dernier corps, en solution chlorhydrique, est employé comme caustique par les vétérinaires et pour le bronzage des canons de fusils par les armuriers. L'antimoine n'a jamais été rencontré, dans les diverses parties de l'économie, dans les circonstances normales.

§ 364. **Action physiologique des préparations antimoniales.** — Les préparations antimoniales, dès qu'elles sont absorbées, déterminent des vomissements et des nausées. C'est là un fait que le chimiste ne doit pas perdre de vue, car il a plus d'importance pour lui que les évacuations alvines, la sueur, la sécrétion exagérée de mucus provoquée par l'irritation des muqueuses du tube digestif². Le chlo-

¹ Le sulfure natif obtenu par la fusion du minéral renferme souvent de notables quantités de sulfure d'arsenic; cette impureté se rencontre du reste dans la plupart des composés antimoniaux.

² *Zeitschrift f. Biologie*, t. IV, p. 40; voy. aussi Buchheim et Eisenmenger, *loc. cit.*, et Radziejewski, *Arch. f. Anat. u. Phys.*, 1871, p. 472; Hermann, *Lehrbuch d. Toxicologie*; Ackermann, *Arch. f. path. Anat.*, t. XXV (1863); Lewin, *ibid.*, t. LXXIV (1878); Soleweitschyk, *Arch. f. exper. Path. und Pharmacol.*, t. XIII (1880). Rauke a décrit un empoi-

rure d'antimoine a une action caustique que l'on peut rapprocher de celle des acides minéraux puissants. Appliquées sur la peau, ces préparations ont une action pustulante que l'on observe parfois même à la suite de l'usage interne ¹.

A l'autopsie, on trouve quelquefois des inflammations et des indurations de l'estomac (œsophage et rougeur diffuse du cardia) et de l'intestin (iléon), qui, d'après *Soleweitschkyk*, proviennent d'extravasations sanguines à la surface et dans l'épaisseur de la muqueuse intestinale. Suivant lui, l'antimoine produit une diminution considérable de la pression du sang, par dilatation des vaisseaux, comme on l'observe aussi avec l'arsenic et le platine. *Ackermann* n'a pas retrouvé l'induration ou l'hyperémie du poumon signalées par *Magendie*. *Saikowski* a expérimenté avec l'acide antimoinique et le chlorure d'antimoine; une dose journalière de 1/2 à 1 gramme d'acide a provoqué au bout de quinze à vingt jours une dégénérescence graisseuse du foie (rarement des reins et du cœur), analogue à celle [qu'il avait vue se produire sous l'influence de l'acide arsénieux. Le poids de l'animal n'augmenta que peu. Le chlorure d'antimoine est plus actif, car 5 à 10 centigrammes de ce sel déterminèrent déjà une dégénérescence graisseuse bien plus avancée, au bout de quatre à cinq jours ².

§ 365. **Absorption.** — Nous ne savons pas sous quelle forme sont absorbées les préparations antimoniales; pour quelques-unes même, on se demande encore si elles sont réellement absorbées. Les composés antimoniaux solubles, pris à l'intérieur, sont, comme les composés arsenicaux, rapidement éliminés par les urines; l'examen de cette excrétion ne devra donc jamais être négligé, mais l'élimination totale du toxique est très lente ³. Le chimiste devra analyser le foie, le poumon et le sang (*Jaillard*), mais ne pas

sonnement mortel d'un homme dans *Friedreichsche Blättern f. ger. Med.*, t. XXX, p. 241.

¹ Observations d'eczéma à la suite de l'usage de vêtements teints avec des couleurs contenant de l'antimoine. Voy. Kaiser, *Repert. f. anal. Chem.*, t. III, n° 8.

² *Centralbl. f. med. Wissensch.*, n° 23, 1865.

³ Voy. Millon et Laveran, *Comp. rend.*, t. XXI, p. 637. — Bellini, *Lo Sperimentale*, en extrait dans *Jhb. f. Pharm.*, 1868, p. 453.

négliger l'examen des matières vomies et du contenu du tube intestinal.

§ 366. **Dans quel but l'antimoine a-t-il été ingéré? Sous quelle forme a-t-il été administré? Est-ce comme toxique ou comme médicament qu'il a été donné à la victime? La dose était-elle mortelle ou non ¹?** — A ces trois questions posées par la justice, le chimiste ne pourra répondre, le plus souvent, que d'une manière dubitative; l'analyse quantitative pourrait se faire assez facilement; mais on n'est jamais sûr d'avoir eu à sa disposition toutes les matières vomies ou excrétées.

§ 367. **Exhumations.** — L'antimoine peut être retrouvé après de longues années dans un cadavre exhumé, et l'on n'a pas à redouter, comme pour l'arsenic, que le métal que l'on a retrouvé ait été introduit par les eaux de pluie qui ont traversé les terrains avoisinants.

§ 368. **Destruction de la matière organique.** — Je n'ai rien à ajouter à ce qui a trait à la destruction des matières organiques; je recommanderai le procédé au chlorate, mais en rappelant que le chlorure d'antimoine en solution peu acide peut être décomposé par l'eau, et que le précipité d'oxychlorure se redissout dans l'acide tartrique (voy. pour les détails le § 339, I).

§ 369. **Précipitation par l'hydrogène sulfuré.** — La précipitation de l'antimoine par l'hydrogène sulfuré se fait bien plus rapidement que celle de l'acide arsénique; on pourrait être tenté d'ajouter trop d'acide chlorhydrique pour éviter la décomposition du sel d'antimoine par l'eau, mais cette addition serait plutôt nuisible, puisque la précipitation serait incomplète. Le sulfure d'antimoine précipité est *rouge orangé*, presque *insoluble* dans l'ammoniaque et le sulfite acide de sodium, mais, comme le sulfure d'arsenic, il est soluble dans les sulfures alcalins et *il se dissout facilement à chaud* dans l'acide chlorhydrique de concentration ordinaire. Il est facilement décomposé par le brome, de sorte que, par un traitement subséquent avec de l'eau contenant de l'acide tartrique, tout l'antimoine entre en dissolution. L'acide azotique ne dissout à

¹ Cette question me semble avoir été très mal résolue dans l'affaire Pritchard.

chaud que partiellement le sulfure d'antimoine ou les autres composés antimoniaux ; la majeure partie reste à l'état d'acide hypoantimonique. La déflagration avec l'azotate de potassium en quantité suffisante, ou avec un mélange de ce sel et de carbonate, transforme les composés antimoniaux en antimoniate de potassium soluble. En remplaçant le sel de potasse par le sel de soude, on aurait un antimoniate de sodium presque insoluble, tandis que l'arséniate correspondant resterait soluble.

Si, dans une recherche toxicologique dans laquelle on soupçonne la présence simultanée de l'arsenic et de l'antimoine, on veut séparer ces deux corps afin d'éviter des confusions, on peut traiter le précipité obtenu par l'hydrogène sulfuré, par le carbonate d'ammoniaque, séparer à l'aide du filtre la portion dissoute par ce dernier (sulfure d'arsenic) du résidu insoluble (sulfure d'antimoine), évaporer à siccité la solution du sulfure d'arsenic et faire déflagrer le résidu avec de l'azotate de soude. Le résidu de la déflagration est repris par l'eau *chaude* (qui dissout moins de sel que l'eau froide) ; la portion non dissoute par ce liquide peut être consacrée à la recherche de l'antimoine. Le sulfure d'antimoine, insoluble dans le carbonate d'ammoniaque, est également oxydé par l'azotate de soude, et le produit de l'oxydation épuisé par l'eau chaude. Ce qui se dissout peut être ajouté à la masse qui doit être essayée pour arsenic. L'antimoniate de soude difficilement soluble dans l'eau peut aussitôt être dissous dans l'acide sulfurique et essayé dans l'appareil de *Marsh* comme les substances arsenicales, ou bien on peut le mélanger avec du cyanure de potassium et le réduire à l'état métallique par calcination dans un creuset de porcelaine ; l'antimoine réduit peut être débarrassé par des lavages à l'eau des substances étrangères et ensuite examiné. Dans ce cas, il y aura une légère perte due à la volatilisation d'une petite quantité de métal.

§ 370. **Appareil de Marsh.** — *Thompson*¹, *Pfaff*² et d'autres³ chimistes enseignent que l'antimoine se comporte

¹ *Journ. f. prakt. Chem.*, t. II, p. 369.

² *Poggendorff's Annal. f. Phys.*, t. XL, p. 339.

³ *Voy. Simon, Poggendorff's Annal. f. Phys.*, t. XLII, p. 369 ; *Vogel*,

dans l'appareil de *Marsh* comme l'arsenic; l'hydrure d'antimoine volatil se produit dans les mêmes circonstances que l'hydrure volatil d'arsenic, il se décompose et donne un dépôt d'antimoine. Au contact de l'air, il brûle avec une flamme blanc verdâtre en donnant de l'oxyde d'antimoine et de l'eau. L'hydrure d'antimoine *n'a pas la moindre odeur alliagée*. La réaction avec l'azotate d'argent présente également quelques différences; l'hydrure d'arsenic se transforme en acide arsénieux et en argent; celui d'antimoine donne un précipité brun d'*antimoniure d'argent* et le liquide ne renferme *pas de traces* d'antimoine ¹. L'acide tartrique enlevant à ce précipité tout l'antimoine, on pourrait être tenté de l'envisager comme un simple mélange d'argent et d'oxyde d'antimoine.

J'ai indiqué, en traitant de l'anneau arsenical (§ 359), les caractères distinctifs de l'anneau antimonial, je n'ai rien à ajouter.

Je rappellerai seulement qu'on ne doit jamais faire passer le gaz antimonié sur de la potasse solide, car j'ai constaté que cette dernière le décomposait totalement. En faisant usage d'un tube dessiccateur un peu long, tout l'hydrure d'antimoine sera décomposé et les fragments de potasse seront recouverts d'un enduit brun; l'hydrure d'arsenic passe au contraire inaltéré et fournit dans le tube à réduction chauffé au rouge l'anneau qui le caractérise. On pourra, de cette façon, constater à la fois la présence de l'antimoine et de l'arsenic.

L'hydrure d'antimoine se décompose plus facilement que celui d'arsenic, et c'est pour cela qu'avec l'appareil de *Marsh* on ne peut pas obtenir l'antimoine aussi complètement que l'arsenic ². Le gaz est détruit par la potasse et par l'acide sulfurique concentrés, le chlorure d'or se réduit plus rapi-

J. f. prakt. Chemie, t. XIII, p. 57; Buchner, *Repert. f. Pharm.*, t. LXIII, p. 250; Meissner et Hankel, *Journ. f. prakt. Chem.*, t. XXV, p. 243.

¹ Hoffmann, *Annal. d. Chem. u. Pharm.*, t. 155, p. 287, fait voir que cette réaction pourrait être mise à profit dans les analyses quantitatives.

² Le liquide contenu dans le flacon renferme souvent un dépôt noir qu'il faut recueillir sur un filtre, et examiner au point de vue de la présence de l'antimoine.

dement sous son influence que sous celle de l'hydrure d'arsenic ¹.

§ 371. **Réactions caractéristiques de l'anneau d'antimoine.** — L'anneau (ou la tache) d'antimoine doit être soumis aux épreuves suivantes; on le dissout dans de l'acide chlorhydrique auquel on a ajouté un peu d'acide azotique, et l'on chasse avec précaution l'excès d'acide. On pourrait encore dissoudre directement le sulfure d'antimoine dans de l'acide chlorhydrique, mais en ayant bien soin de chasser par l'ébullition tout le gaz sulfhydrique. C'est cette solution que l'on examine.

1. Nous avons déjà vu que la *couleur orangée* du précipité produit par l'hydrogène sulfuré était caractéristique; que la solution renferme de l'acide antimonieux ou antimonique; le précipité sera toujours du trisulfure mêlé seulement de soufre dans le dernier cas. Il renfermera du quintisulfure lorsque la solution de perchlorure aura été mêlée avec de l'acide tartrique. Le liquide doit, avant la précipitation, être débarrassé de tous les composés oxygénés du chlore ou de l'azote, etc.

Nous avons déjà donné précédemment des indications suffisantes relativement à la manière dont se comporte le sulfure d'antimoine avec les dissolvants. Lorsqu'on chauffe avec du cyanure de potassium (voy. *Arsenic*, § 360), soit au contact de l'air, soit dans un courant d'acide carbonique, le sulfure d'antimoine ou ses produits d'oxydation par l'acide azotique chaud, il ne se volatilise pas d'antimoine, et par suite il ne se forme pas de dépôt d'antimoine (méthode de *Fresenius-Babo*, § 358). Mais quand on chauffe le métal ou un mélange de sulfure d'antimoine, d'oxyde d'antimoine ou d'acide antimonique et de cyanure de potassium dans un courant d'hydrogène, par conséquent aussi lors de la recherche de l'arsenic par la méthode de *Berzelius-Duflos-Hirsch*, l'antimoine se volatilise, en partie du moins, et forme, sur les parties froides de l'appareil, un dépôt, qui pourrait être confondu avec l'anneau arsenical.

L'antimoine ne donne pas de dépôt métallique quand on chauffe ses composés avec du charbon dans un tube de

¹ Voy. *Himmelman, Apothek. Jahrg.*, 1867, p. 327.

verre, comme cela a été indiqué pour l'arsenic (§ 360), ou avec du cyanure de potassium ou de l'oxalate de sodium (procédé de *Zwenger*). Je crois cependant pouvoir recommander la méthode de réduction de l'arsenic, décrite par *Zwenger*, pour réduire l'antimoine de ses combinaisons; le métal ainsi isolé peut ensuite être dissous dans l'acide chlorhydrique et la solution soumise à l'action des réactifs. On a ici l'avantage de ne pas perdre d'antimoine par volatilisation. Le résidu que l'on obtient après un chauffage suffisamment long et intense est épuisé avec de l'eau, l'antimoine est bien lavé ¹, etc. Du reste, le sulfure d'antimoine n'est pas non plus complètement réduit à l'état métallique par l'oxalate de soude. Si après la réduction on épuise le résidu par l'eau, si l'on filtre et si l'on mélange le liquide filtré avec de l'acide chlorhydrique, il se produit un abondant précipité orangé de sulfure d'antimoine; c'est pourquoi on fera bien, avant le traitement par l'oxalate, d'oxyder le sulfure d'antimoine avec de l'acide azotique concentré.

2. La solution chlorhydrique d'antimoine, lorsqu'elle n'est pas trop acide, donne par l'eau un précipité blanc d'oxychlorure ou poudre d'Algaroth; ce précipité se redissout facilement dans l'acide tartrique, et l'antimoine peut être précipité par l'hydrogène sulfuré avec sa couleur orangée caractéristique.

3. On évapore avec précaution la solution de chlorure d'antimoine pour chasser l'excès d'acide, et on la verse dans le couvercle bien brillant d'un creuset en platine, en y plaçant une lamelle de zinc ou de magnésium. Le platine se recouvrira d'un enduit brun d'antimoine ²; un précipité noir ou brun noir se formera lorsque les liqueurs sont trop concentrées. *Fresenius*, à qui est dû ce procédé, a obtenu au bout de 1/4 d'heure une réaction des plus nettes avec 1 c. c. d'une solution renfermant 0,00005 gr. d'antimoine et 2 gouttes d'acide; 1/30000 paraît être la limite de la sensibilité.

L'acide antimonique, le perchlorure d'antimoine, les acides

¹ Comme le métal se dépose facilement, il faut, comme dans tous les cas semblables, se dispenser de filtrer et effectuer la séparation du liquide par décantation.

² Voy. *Böttger, Ch. Ctblatt*, année 3, pour la composition de ce précipité.

autres que l'acide azotique n'entravent pas la réaction. Le chlorure d'étain donnerait dans ce cas un enduit gris métallique qui se redissoudrait facilement à une douce chaleur dans l'acide chlorhydrique affaibli, tandis que l'antimoine résiste même pendant quelque temps à l'action de cet acide concentré et chaud. La réaction devient même plus nette lorsque la solution renferme à la fois les deux métaux; l'enduit est alors d'un noir brun moins foncé. On pourrait séparer l'étain de l'antimoine par l'acide chlorhydrique, puis redissoudre l'antimoine dans l'eau régale. L'arsenic n'entrave pas la réaction; une partie de ce métal se volatilise à l'état de chlorure, l'autre n'adhère pas au platine, mais nage dans le liquide à l'état de flocons, de métal ou d'hydrure solide, que l'on pourra facilement isoler mécaniquement.

Nous renvoyons au § 358 pour la manière dont se comportent les préparations d'antimoine dans le procédé électrolytique de *Bloxam*. D'autres réactions de l'antimoine ont aussi été mentionnées à propos de l'arsenic (§ 360).

§ 372. **Pièce de conviction.** — Après s'être bien assuré de la présence de l'antimoine, le chimiste se procurera comme pièces de conviction un anneau et un précipité orangé de sulfure, qu'il conservera sous l'eau dans un petit tube scellé.

§ 373. **Caractères des principaux composés antimoniaux.** — La connaissance des caractères suivants de l'antimoine et de ses composés peut être utile à l'expert.

L'*antimoine métallique* se distingue par sa structure cristalline, sa couleur blanche argentée très brillante; il cristallise en rhomboédres, il est dur, non malléable, il se pulvérise très facilement. Densité 6,712. Il fond à 425°, et se volatilise à une température très élevée; inaltérable quand on le chauffe dans un gaz qui ne renferme pas d'oxygène, il s'oxyde au contact de ce gaz et se transforme en oxyde blanc. Le charbon sur lequel on fait l'opération se recouvre d'une auréole blanche très étendue : les vapeurs sont *inodores*, lorsque l'antimoine ne renferme pas d'arsenic.

Les acides chlorhydrique concentré, sulfurique étendu ou concentré ne l'attaquent pas à froid, même quand il est bien pulvérisé; à chaud, l'acide chlorhydrique le transforme en

chlorure, et l'acide sulfurique (mais difficilement) en sulfate. L'acide azotique oxyde l'antimoine, mais le produit de l'oxydation reste en grande partie non dissous sous forme d'une poudre blanche : oxyde d'antimoine pur, ou un mélange (une combinaison) de ce dernier avec de l'acide antimonique. L'eau régale le dissout facilement.

Le chlore (ou le mélange de chlorate et d'acide chlorhydrique), le brome et l'iode l'attaquent avec énergie, en donnant naissance à du chlorure, du bromure ou de l'iodure d'antimoine (à du perchlorure lorsque le chlore est employé sec et en excès). Chauffé avec du soufre, il se transforme en trisulfure.

Un mélange d'antimoine et de chlorate ou d'azotate alcalins porté à l'ignition donne naissance à des antimoniates alcalins.

L'antimoine entre dans la composition de quelques alliages : caractères d'imprimerie, cuillers et théières (plomb et antimoine); autrefois on employait en médecine le métal sous forme de gobelet (*pocula emetica*) ou de grains (*pilules éternelles*).

L'antimoine métallique ou son sulfure natif pourront toujours, vu leur densité, être isolés des matières contenues dans le tube digestif à l'aide de la décantation.

Oxyde d'antimoine (oxyde blanc, acide antimoneux). Poudre cristalline, et isomorphe avec l'acide arsénieux, mais présentant de préférence la forme prismatique, tandis que ce dernier se rencontre plus souvent sous la forme octaédrique. Il existe aussi une modification amorphe de ce corps. Chauffé, il jaunit, fond très facilement, et prend l'aspect cristallin quand on le refroidit; il se volatilise à une température bien plus élevée que l'acide arsénieux. Le charbon, le cyanure, les oxalates et l'hydrogène le réduisent à l'état métallique; mais le métal ne se sublime pas aussi facilement que l'arsenic. A chaud, il se combine en toutes proportions avec le sulfure d'antimoine (verre, foie d'antimoine, etc.).

Presque insoluble dans l'eau, l'oxyde d'antimoine n'a aucune action sur les papiers réactifs; les acides chlorhydrique et tartrique le dissolvent; l'acide azotique n'en dissout que des traces. Fondu avec du carbonate de potassium, il pro-

duit de l'antimonite de potassium, sel peu stable, que l'eau décompose en acide antimonieux et en potasse. La fusion avec un azotate le transforme en antimoniate.

La solution chlorhydrique présente les caractères suivants :

La potasse et son carbonate donnent un précipité blanc, soluble dans un excès de réactif; la solution dans le carbonate laisse déposer peu à peu de l'oxyde.

L'ammoniaque et son carbonate produisent un précipité insoluble dans un excès de précipitant.

Le cyanure jaune donne un précipité blanc, insoluble dans l'acide chlorhydrique et bleuissant peu à peu.

L'oxyde d'antimoine se distingue de l'acide antimonique par la réaction suivante (*Bunsen et Rose*) : on évapore sur une plaque de porcelaine quelques gouttes de l'eau qui tient en suspension l'oxyde; on mouille le résidu encore chaud avec une goutte d'azotate d'argent, qui produit une tache noir d'oxyde argenteux. On obtient encore le même précipité insoluble dans l'ammoniaque, en précipitant par l'azotate d'argent ammoniacal la solution de l'oxyde dans la potasse; l'acide antimonique ne donne qu'un résultat négatif, les solutions d'or et de permanganate sont réduites par l'oxyde d'antimoine; on emploie pour cette expérience une solution chlorhydrique. L'acide antimonique ne réduit pas les solutions d'or, etc., mais il sépare de l'iode des solutions d'iodure de potassium.

L'hyposulfite de sodium donne avec les solutions chlorhydriques peu acides un précipité d'un rouge très vif, connu sous le nom de *vermillon d'antimoine*.

Tartrate d'antimoine et de potassium (tartre stibié, émétique). Corps blanc, cristallisant en cristaux transparents plus ou moins modifiés (tétraèdres et octaèdres); soluble dans 15 parties d'eau froide et 2 parties d'eau chaude; la solution a une saveur légèrement sucrée et métallique; elle se décompose lorsqu'on l'abandonne à elle-même, et abandonne un dépôt blanc. L'alcool précipite les solutions aqueuses. Chauffé, l'émétique brunit, perd d'abord de l'eau, puis il se dégage une odeur de caramel, finalement il reste du charbon dont l'eau peut extraire du carbonate de potassium. Une odeur alliée qui se produirait pendant l'opération devrait

être attribuée à un mélange d'arsenic. Sa solution présente les caractères suivants :

Ammoniaque et carbonate d'ammonium : précipitation incomplète d'oxyde seulement après quelque temps.

Acides azotique et sulfurique : précipités blancs insolubles dans un excès de réactif.

Acide chlorhydrique : précipité blanc soluble dans un excès.

Ferrocyanure de potassium : pas de précipité.

Acide tannique : précipité jaunâtre très volumineux.

Perchlorure de fer : précipité jaune soluble dans un excès lorsque la solution est étendue (*Clauss*); avant de se dissoudre, le précipité devient gélatineux. Les solutions concentrées ne précipitent pas (caractère distinctif des autres préparations antimoniales).

Hydrogène sulfuré : coloration orangée; il ne se forme de précipité qu'en acidulant.

Les préparations pharmaceutiques qui renferment de l'oxyde d'antimoine l'abandonnent à l'acide tartrique; de ce nombre sont : le *kermès minéral*, le *crocus d'antimoine*, le *verre d'antimoine*, l'*antimoine diaphorétique*, etc.

Les *cendres d'antimoine* (fleurs argentines) s'obtiennent en grillant, au contact de l'air, de l'antimoine ou son sulfure natif; cette préparation est presque toujours colorée en gris par un peu d'antimoine ou de sulfure non transformés.

Oxyde gris (acide hypoantimonique). S'obtient par la réaction de l'acide azotique étendu sur du métal pulvérisé; une partie du métal échappe toujours à l'attaque.

Antimoine diaphorétique. En faisant déflagrer un mélange d'azotate de potassium et d'antimoine (ou de sulfure), on obtient une masse dont la composition varie avec la proportion d'azotate. Presque toujours on y rencontre de l'oxyde, de l'antimoniade, de l'azotate et de l'azotite (quelquefois du sulfate) de potassium. En faisant bouillir avec de l'eau, il reste de l'antimoniade et de l'oxyde; la préparation porte alors le nom d'*antimoine diaphorétique lavé*; il est très fâcheux qu'on la dénomme souvent *oxyde blanc d'antimoine*.

Le *trisulfure d'antimoine* (antimoine cru) est le minerai le plus répandu de ce métal, il sert à la préparation de tous les autres composés. On le rencontre sous forme de masses

cristallines radiées, d'un gris brillant, qui donnent une poudre d'un noir très vif; sa densité sous cet état est de 4,62. On l'emploie quelquefois à l'état amorphe sous le nom de *kermès* minéral, sulfure rouge, etc., mais il est alors presque toujours mélangé avec de l'oxyde; dans ce dernier cas, la couleur est d'un rouge brun ou d'un rouge orangé. Le précipité produit par l'hydrogène sulfuré dans les solutions acides d'oxyde est également du trisulfure.

Le sulfure d'antimoine, amorphe ou cristallisé, fond à une température élevée et se transforme par le grillage en acide sulfureux et en antimoniate d'oxyde d'antimoine. L'hydrogène (complètement), le cyanure de potassium et les oxalates alcalins (incomplètement) le réduisent à chaud. L'acide chlorhydrique concentré bouillant le dissout avec un dégagement d'hydrogène sulfuré, qui colore en noir un papier imprégné d'acétate de plomb et en violet un papier imprégné de nitro-prussiate de sodium ammoniacal. L'eau régale le dissout facilement. L'acide azotique l'oxyde, mais ne dissout que partiellement les produits d'oxydation; l'acide sulfurique concentré le transforme en sulfate. Les solutions bouillantes des alcalis ou de leurs carbonates le dissolvent rapidement quand il est amorphe, plus lentement lorsqu'il est cristallisé; le liquide refroidi laisse déposer du *kermès*. Il se transforme en foie d'antimoine (mélange d'antimoniate et d'un sulfosel), quand on le fond avec les mêmes réactifs solides. L'ammoniaque ne le dissolvant que peu, on a proposé l'emploi de ce réactif pour enlever au sulfure d'antimoine natif le sulfure d'arsenic qu'il renferme toujours. Nous avons déjà mentionné les autres propriétés du sulfure d'antimoine.

Le *quintisulfure d'antimoine* (soufre doré), employé en médecine, s'obtient en décomposant les sulfo-antimoniates alcalins par de l'acide chlorhydrique ou sulfurique dilués. C'est une poudre orangée, à laquelle le sulfure de carbone peut enlever deux atomes de soufre; on l'envisage parfois à cause de cette réaction comme un simple mélange de soufre et de trisulfure. Il est insoluble dans l'eau, mais il se produit dans ce cas un peu d'oxyde d'antimoine. Chauffé, il perd une partie de son soufre; ses autres caractères sont les mêmes que ceux du trisulfure.

Sulfo-antimoniate de calcium (*calcaria sulfurato-stibiata*).

Ce sel, comme celui de sodium (sel de Schlippe), traité par l'acide chlorhydrique, donne un dégagement d'hydrogène sulfuré et un dépôt de quintisulfure.

Chlorure d'antimoine (beurre d'antimoine). Masse cristalline, de consistance butyreuse (quand il est humide), fond à 73° et entre en ébullition à 223°. Ce sel, exposé à l'air, perd de l'acide chlorhydrique et se transforme en oxychlorure; l'eau produit la même décomposition; le corps qui se dépose porte le nom de *poudre d'Algaroth*. Sa solution dans l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique incolore ou jaunâtre est employée en médecine; l'eau la précipite quand elle ne renferme pas un excès d'acide. Le chlorure d'antimoine peut se volatiliser faiblement quand on porte à l'ébullition sa solution aqueuse (voy., pour les autres réactions, l'oxyde d'antimoine).

§ 374. **Dosage de l'antimoine.** — L'expert pourra doser l'antimoine en se servant de la précipitation par l'hydrogène sulfuré, mais en ne négligeant aucune des précautions que nous avons indiquées dans le paragraphe relatif au dosage de l'arsenic. Lorsque la liqueur doit être étendue avant l'emploi du gaz, il faut avoir soin d'ajouter de l'acide tartrique. Les solutions de chlorure pouvant perdre par l'évaporation une partie du sel qui est entraîné par la vapeur d'eau, il ne faut chauffer qu'avec **précaution**; le précipité qui se forme à chaud **deviendra** plus dense; on le dessèche et on le **traite** par du sulfure de carbone, qui dissout l'excès de soufre. Il est très difficile de lui enlever toute l'eau qu'il renferme à la température de 100°; on y arrive plus facilement en le plaçant dans une nacelle en porcelaine introduite dans un tube chauffé et traversé par un courant de gaz carbonique. Il est bon de s'assurer que le précipité ne renferme pas un excès de soufre; il suffit, pour cela, de le dissoudre dans de l'acide chlorhydrique; la solution sera transparente si l'opération a été bien conduite.

*Bunsen*¹ dit qu'il est préférable de doser l'antimoine à l'état d'acide hypoantimonique. Il suffit pour cela de chauffer le sulfure avec 30 ou 50 fois son poids d'oxyde mercurique précipité; on modère l'action de la chaleur dès qu'il se dégage

¹ Voy., pour la conduite de l'opération, *Annal. d. Chem. u. Pharm.*, t. CVI, p. 3.

des vapeurs grises, et l'on donne un coup de feu à l'aide de la lampe à émailleur lorsque tout le mercure s'est volatilisé. 100 parties de trisulfure d'antimoine correspondent à 71, 47 de métal, et 100 d'acide hypoantimonique renferment 78, 98 d'antimoine.

ÉTAIN

§ 375. **Généralités.** — Quoique ce métal et ses composés ne soient toxiques qu'à un très faible degré, l'expert devra cependant en connaître les caractères chimiques pour plusieurs motifs. Le *protochlorure d'étain* (sel d'étain), si fréquemment employé dans les arts, a été administré parfois dans une intention criminelle. L'étain entre de plus dans de nombreux alliages qui ne sont pas tous inoffensifs, car presque toujours l'étain est mélangé avec du plomb; on connaît une foule d'empoisonnements provoqués par l'usage de vases, cuillers, théières, etc., faits avec de l'étain plombifère ¹. L'étain en feuilles du commerce renferme plus ou moins de plomb, parfois jusqu'à 88 p. 100 ². Nous avons déjà vu d'autre part que l'antimoine et l'arsenic possédaient quelques réactions qui pourraient les faire confondre avec l'étain.

Ces considérations diverses justifient l'opportunité de l'étude que nous allons entreprendre.

§ 376. **Action physiologique.** — L'action des préparations stanniques sur l'économie ne nous est que peu connue ³. Suivant *Orfila*, des doses même faibles de *protochlorure d'étain* provoqueraient dans les tissus des modifications ayant beau-

¹ Voy. *Berliner Kli. Wochenschr.*, 1865, n° 37, p. 378. — *Mediz. and surg. Repert.*, 1868, p. 116. — Des pommes cuites dans des vases en étain renfermant du plomb ont produit des accidents.

² *The chemical News*, 1862.

³ *Orfila*, *Traité de Toxicologie*, II, p. 5 (relation d'un empoisonnement chez l'homme, mais sans issue mortelle). — *Christison* (*A treatise of poisons*) rapporte un cas d'empoisonnement volontaire; *Meinel* (*Deutsche Klinik*, 1851) relate un cas douteux où du sel marin humide avait été abandonné sur une assiette métallique. — *Poumet*, *Annal. d'hyg. publ.*, 1845. — *Gobley*, *ib.*, 1869, p. 237. — Un récent travail relatif aux effets de l'étain sur l'organisme a été publié par *White*, dans *Arch. f. exp. Pathol. und Pharm.*, t. XIII, p. 53 (1881).

coup d'analogie avec celles dues à l'action du sublimé corrosif; d'autres préparations solubles et même les oxydes (potée d'étain), mais ces derniers à haute dose seulement, posséderaient les mêmes propriétés. Le *bichlorure d'étain* (liqueur fumante de Libavius), le *perchlorure d'ammonium et d'étain*, les *stannates* et *stannites de sodium* (employés en teinture et dans la préparation des couleurs d'aniline) ont une action bien plus énergique; l'action du chlore devient prépondérante pour les chlorures. L'*or mussif*, employé autrefois comme vermifuge, et sa modification amorphe employée en peinture, sont inoffensifs, car il n'est pas probable qu'ils se dissolvent dans les liquides de l'économie; il en est de même des petites quantités d'étain qui peuvent se détacher des vases en étain ou étamés et passer dans les aliments (voy. plus loin). Suivant *White*, les effets de l'étain offrent quelque analogie avec ceux que produit le plomb, mais cet auteur pense qu'il ne peut y avoir d'empoisonnement chronique, probablement parce que l'étain, après l'ingestion de ses sels, n'est pas résorbé par les muqueuses et introduit dans le sang. A la suite d'injections sous-cutanées, *White* a souvent trouvé l'urine albumineuse et chargée d'épithélium vésical, sa quantité était diminuée et elle contenait de l'étain pendant quatre ou cinq jours. L'étain n'a jamais été signalé au nombre des corps que l'on rencontre dans l'économie normale.

§ 377. **Séparation de l'étain des matières organiques.**

— La recherche de l'étain se fera comme celle des deux corps précédents. La liqueur, après destruction par le chlorate, renfermera du chlorure stannique, qui se volatilise en petite quantité même en ne chauffant qu'au bain-marie; c'est pour ce motif que j'ai recommandé l'emploi d'une cornue munie d'un récipient (§ 339). L'hydrogène sulfuré produit un précipité *jaune pâle* de bisulfure d'étain, que l'on pourrait confondre avec un précipité arsenical. Ce précipité partage, avec celui d'antimoine, la propriété de ne pas se dissoudre dans l'ammoniaque, le carbonate d'ammonium et de sulfite acide de sodium, mais il se dissout dans tous les sulfures alcalins. Les sulfures d'arsenic et d'étain peuvent être séparés à l'aide de l'ammoniaque. Le cyanure de potassium ne réduit que partiellement ce précipité, comme cela a lieu pour le sulfure

d'arsenic et le sulfure d'antimoine; mais le sulfure d'étain étant difficilement volatil, il ne se produira jamais d'anneau quand la réduction se fait dans un tube, et dans une capsule de porcelaine il n'y aura pas à redouter de perte par volatilisation. L'étain métallique est séparé par l'eau chaude; l'acide chlorhydrique moyennement concentré le dissout déjà à froid, à plus forte raison à chaud; ce caractère le distingue de l'antimoine. Il est bon, lorsque l'étain s'est ainsi réduit sous forme de petits grains, d'en garder quelques-uns comme *pièce à conviction*; ces grains se laissent aplatir au mortier d'agate.

Le sulfure stannique, comme celui d'antimoine, se dissout dans l'acide chlorhydrique, qui n'attaque pas celui d'arsenic. L'acide oxalique bouillant dissout également le sulfure stannique (il se dégage de l'hydrogène sulfuré et il se forme de l'oxalate d'étain insoluble); la même solution ne dissout que lentement le sulfure d'arsenic, un peu plus rapidement celui d'antimoine; l'hydrogène sulfuré précipite complètement les solutions oxaliques des sulfures d'arsenic et d'antimoine, mais non celle de sulfure d'étain. L'acide azotique transforme l'étain et ses sulfures en oxyde, qui, comme l'oxyde d'antimoine, est blanc et insoluble dans l'acide azotique. Le sulfure d'étain, chauffé avec des azotates comme il a été dit à propos de l'arsenic, se transforme en stannate. Avec l'azotate de soude, on obtient du stannate de soude, qui de même que l'antimoniade de soude est difficilement soluble dans l'eau et que l'on peut utiliser pour séparer l'étain d'avec l'arsenic (il est également plus difficilement soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide). La solution sulfurique du stannate de soude, introduite dans l'appareil de Marsh, ne donne, pas plus que les autres combinaisons solubles de l'étain (exemptes d'antimoine et d'arsenic), les réactions qui sont caractéristiques pour l'arsenic et l'antimoine. Sous l'influence de l'hydrogène sulfuré, l'étain est réduit à l'état de métal finement divisé qui reste dans le flacon générateur; il ne se produit pas dans ces circonstances un corps analogue à l'hydrogène arsénié.

Les stannates et l'acide stannique (oxyde d'étain) sont également réduits à l'état métallique par le cyanure de

potassium; mais, comme l'étain ne se volatilise pas, même dans un courant d'hydrogène, il n'est pas possible de le confondre avec l'arsenic dans une expérience d'après la méthode de *Fresenius-Babo*. Si de l'étain et de l'arsenic se trouvaient en même temps dans l'appareil de *Marsh*, une partie au moins de l'arsenic se volatiliserait sous forme d'hydrogène arsénié. Mais de petites quantités d'antimoine ne se dégageraient pas sous forme d'hydrogène antimonié ¹.

Si dans un essai fait en vue de la recherche de l'arsenic on a introduit dans l'appareil de *Marsh* une solution contenant de l'étain, on peut isoler des fragments de zinc l'étain qui s'est séparé, puis, comme le métal réduit par le cyanure de potassium, le dissoudre dans l'acide chlorhydrique et soumettre ensuite la solution à l'action des réactifs. Mais il ne faut pas oublier que, dans ces circonstances, l'étain ne se dissout qu'à l'état de protochlorure, c'est-à-dire sous la forme de la combinaison correspondant au protoxyde d'étain, et que les réactions de ce composé sont différentes de celles de l'acide stannique et de ses combinaisons analogues. Si l'on a seulement l'intention de séparer l'étain d'une solution, il vaut mieux remplacer le zinc par le magnésium, parce qu'on n'a que très rarement, même dans une recherche légale, à se préoccuper de ce métal.

§ 378. **Réactions des sels d'étain.** — L'étain métallique est transformé en protochlorure par dissolution dans l'acide chlorhydrique; on chasse l'excès d'acide par évaporation au bain-marie (le protochlorure d'étain n'est pas volatil), et l'on redissout le résidu dans l'eau distillée. La solution est soumise à l'action des réactifs suivants :

1° La solution, mélangée avec de l'hydrogène sulfuré, doit donner un précipité brun café de sulfure stanneux; ce précipité préalablement lavé est insoluble dans le sulfure d'ammonium incolore, mais soluble dans le sulfure jaune ². Si l'on a préalablement chauffé la solution d'étain avec quelques gouttes d'acide azotique et si ensuite on ajoute de l'hy-

¹ Voy. Morin et Millon, *Journ. de Pharm. et de Chim.*, t. XLII, p. 449.

² Pour préparer ce réactif, on chauffe du sulfure d'ammonium incolore avec des fleurs de soufre lavées, et du liquide jaune on sépare le soufre ajouté en excès par filtration ou décantation.

drogène sulfuré, il se produit immédiatement un précipité jaune de sulfure stannique; le même précipité se forme dans les solutions des stannates. Pour distinguer l'étain de l'antimoine, on peut, d'après *Tooke*¹, mettre à profit la manière différente dont se comportent en présence de l'acide chlorhydrique gazeux le sulfure stanneux et le sulfure d'antimoine. Si l'on fait agir le gaz chlorhydrique à une basse température sur les sulfures contenus dans un tube, il se volatilise du chlorure d'antimoine; le protochlorure d'étain peut au contraire être chauffé jusqu'à fusion sans qu'il se réduise en vapeur.

2° Quelques gouttes d'une solution très étendue de *chlorure mercurique* produisent dans la solution du chlorure stanneux un précipité d'abord blanc de calomel, mais qui noircit bientôt, parce que, la réduction continuant, il se sépare du mercure. Si l'on a employé trop peu de solution d'étain, il ne se séparera que du calomel. Une nouvelle addition de quelques gouttes de solution d'étain termine la réduction, (sensibilité 1/30000). Le *chlorure cuivrique* sera transformé de même en chlorure cuivreux incolore.

3° Le *chlorure d'or* est réduit à l'état métallique par le chlorure stanneux; la solution aurique doit être neutre et étendue; le précipité est rouge ou violet (sensibilité 1/30000). Le chlorure platinique jaune sera transformé en chlorure platiné brun, mais toutes ces réactions exigent que l'étain soit bien à l'état de sel stanneux.

4° Un mélange de *perchlorure de fer et de ferricyanure de potassium* est brun; quelques gouttes de sel stanneux y produisent immédiatement un précipité de bleu de Prusse. Les réactions indiquées aux nos 2, 3 et 4 appartiennent non seulement au protochlorure d'étain, mais à un grand nombre d'autres corps réducteurs.

5° Dans une capsule en platine ou dans le couvercle d'un creuset de même métal, on verse un peu de la solution de protochlorure d'étain acidulée avec de l'acide chlorhydrique, puis on y place un petit morceau de zinc gros comme un pois. On observe les phénomènes dont il a été question à propos de l'antimoine, dans le § 371, 3, où l'on a aussi in-

¹ *Dingler's polyt. Journal*, t. CLXX, p. 436.

diqué les caractères qui distinguent l'étain ainsi réduit de l'antimoine séparé de la même manière. Ici, également, la présence de l'arsenic ne peut pas donner lieu à des confusions, si même il y a en même temps de l'étain, de l'arsenic et de l'antimoine. Dans le cas de la présence simultanée de l'étain et de l'antimoine, l'étain séparé serait, comme on l'a dit § 377, dissous par l'acide chlorhydrique. Le résidu de la solution évaporée à siccité devra donner la réaction avec le bichlorure de mercure. En opérant sur de l'oxyde d'étain et des stannates, il se sépare aussi de l'étain, s'il y a en même temps un peu d'acide chlorhydrique libre. En outre, le fer précipite des solutions de chlorure d'antimoine, de l'antimoine à l'état métallique; le bichlorure d'étain est seulement réduit à l'état de protochlorure qui reste en solution. L'étain est précipité par une baguette de zinc bien décapé. Pour rechercher dans des extraits la présence de l'étain, il faut, d'après *Hager*, les dissoudre dans 5 parties d'eau ou d'alcool étendu et un peu d'acide chlorhydrique, et laisser la baguette de zinc pendant une demi-heure dans la solution. Le dépôt d'étain est blanc grisâtre; on peut l'enlever par raclage pour le soumettre à d'autres essais.

§ 379. **Caractères des principales préparations stanniques.** — Le toxicologiste lira avec profit les caractères suivants de l'étain et de son protochlorure.

L'étain est un métal blanc argentin, pas aussi malléable que le plomb; sa densité est de 7,29; il fond entre 228 e 230°. Volatil à une température très élevée, il s'oxyde au contact de l'air quand il est fondu et se recouvre d'une pellicule grise (cendres d'étain); à une température plus élevée, il brûle avec flamme en produisant le même corps. L'acide chlorhydrique le dissout lentement à l'état de protochlorure; la réaction se fait déjà à froid, mais est bien plus énergique quand on chauffe, et surtout quand on met le métal en contact avec du platine. L'acide sulfurique étendu n'a que peu d'action; l'acide concentré le transforme à chaud en sulfate de protoxyde. Une ébullition longtemps prolongée avec des solutions concentrées de potasse ou de soude produit des stannates; le même sel se produit par la déflagration d'un mélange d'étain et d'azotate. L'air, l'eau et l'hydrogène sulfuré n'exercent aucune action sur l'étain à la température

ordinaire. On en a conclu que les vases en étain pouvaient être employés sans inconvénient pour la préparation et la conservation des aliments. Je dois cependant faire remarquer que les acides organiques même étendus (acides acétique, lactique, citrique), ainsi que certains sels, comme les chlorures d'ammonium et de sodium, attaquent l'étain pur, et qu'en outre l'alliage employé pour la confection de ces vases contient toujours une certaine quantité de plomb (18 à 23 pour 100).

On a souvent étudié la manière dont se comportent ces alliages au contact des agents chimiques. Cette question offrait un très grand intérêt au point de vue hygiénique : je vais résumer ici brièvement les résultats fournis par les travaux les plus récents.

On a admis pendant longtemps que le plomb était précipité à l'état métallique par l'étain des solutions aqueuses de ses sels ¹, mais ce fait a été contesté. Les expériences de *Pleischl* ² ont au contraire prouvé que l'étain est complètement précipité de ses solutions salines par le plomb. Ces expériences détruisirent l'assertion de *Proust* ³, qui croyait que l'étain empêchait la dissolution du plomb d'un alliage par l'acide acétique, etc. *Pleischl* et *Vauquelin*, expérimentant avec des alliages renfermant de 3 à 73 p. 100 de plomb, qu'ils mirent en contact à froid et à chaud avec de l'acide acétique ayant l'acidité des bons vinaigres du commerce, ont en effet montré qu'ils abandonnaient toujours du plomb à ce liquide et en général d'autant plus qu'ils étaient plus riches en ce dernier métal.

Comme on croyait que l'étain était précipité de ses solutions par le plomb, on pouvait s'attendre à ce que le plomb empêchât la dissolution de l'étain de l'alliage. Mais l'expérience a montré que, dans les conditions indiquées plus haut,

¹ Empoisonnement par de l'eau distillée qui avait été préparée dans des vases en étain plombifère, voy. Girardin, Rivière et Clouet, *Annal. d'hygiène publique*, etc., juillet 1876, p. 45, et Renard, *Journ. de Pharm. et de Chim.*, t. XXIV, p. 237 (1876).

² *Sitz. d. Wiener Acad. der Wissensch., Math. naturw. Abtheilung*, t. XLIII, p. 555.

³ *Gehlen's Allgem. Journ. f. Chem.*, t. III, p. 146; *Annal. de chim. et de phys.*, t. LVII, p. 84.

l'étain était dissous en même temps que le plomb. *Van der Burg* a de nouveau affirmé récemment que des ustensiles en étain avec 13 à 26 p. 100 de plomb, laissés pendant 24 heures, à la température de 120° environ, en contact avec du vinaigre (contenant 4,17 p. 100 d'acide), ne cèdent pas de plomb à ce dernier, mais de l'étain, tandis qu'un vase en plomb sans étain cède du plomb au vinaigre ¹. En expérimentant avec du vinaigre (à 3,5 p. 100 d'acide) et des vases en cuivre étamé, dont l'étamage renfermait 19 à 57 p. 100 de plomb, il trouva qu'à 13°, au contact de l'air, tout l'étain et tout le plomb étaient déjà entrés en dissolution dans l'espace d'une heure, mais qu'au bout de 24 heures, la teneur en étain était augmentée, et celle en plomb diminuée, de telle sorte que ce dernier finissait par disparaître peu à peu. Avec le laiton étamé il n'obtint pas de résultats concordants; parfois il ne se dissolvait pas de plomb au bout de peu de temps et, après 24 heures, un peu ou même pas du tout; d'autres fois, de petites quantités de plomb et d'étain entraient en dissolution au bout de peu de temps, et plus tard l'étain était précipité et pas le plomb. Avec des vases en fer étamé il n'obtint pas non plus de résultats concordants. Les expériences de *Van der Burg* montrent que la question est très compliquée, que ce qui a été observé avec l'étain et le plomb n'est pas applicable aux cas où il y a en même temps d'autres métaux, comme le cuivre, le zinc, le fer.

Il y a à tenir compte de la combinaison sous laquelle le plomb et l'étain se trouvent en dissolution, ainsi que de la température et de la présence ou de l'absence d'air oxygéné. Les résultats publiés par *Van der Burg* concordent à peu près avec ceux que *Fordos* ² a obtenus en 1874 et 1875. Tout cela prouve que le danger de l'usage des vases en étain ou étamés est dû principalement à la présence du plomb dans l'alliage employé pour la confection de ces vases ou leur étamage, et que par conséquent on a surtout à craindre un *empoisonnement par le plomb*. Mais les analyses effectuées

¹ *Tijdschrift voor d. Pharm. in Noderland*, 1878, et *Jahresber. f. Toxicol. und Pharm.*, 1878, p. 591.

² *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 1874, p. 433, et 1875 (II), p. 19. Voy. en outre *Ambühl, Schweiz. Wochenschr. f. Pharm.*, 1878, p. 590, et *Knapp, Dingler's polyt. Journ.*, t. CCXX, p. 446 (1876).

par *Mende* montrent qu'il peut passer quelquefois des doses pondérables d'étain dans les aliments conservés dans des boîtes en fer-blanc, c'est-à-dire en fer étamé. Il a trouvé, dans une boîte contenant 800 grammes d'ananas, 0,151 gramme d'étain; dans une boîte de homard, 0,01 gr.; dans une autre boîte renfermant des pommes, 0,007 gr. Voyez aussi les expériences de *Schutzenberger* et *Boutmy*, qui seront mentionnées à l'article *Plomb*, et un travail de *Ungar* et *Rodländer*, dans *Arch. f. Pharm.*, 1874, p. 68; ces derniers ont trouvé dans des asperges conservées jusqu'à 0,04 p. 100 d'étain, qui avait été absorbé non seulement par le liquide, mais encore par les asperges elles-mêmes. Ils trouvèrent également de l'étain dans des abricots et dans des fraises.

Le *protochlorure d'étain* à l'état cristallisé se trouve dans le commerce sous le nom de *sel d'étain*; les cristaux aiguillés (système monoclinique) perdent la plus grande partie de leur eau à 100°, mais ils se décomposent partiellement, car il se dégage un peu d'acide chlorhydrique. Ce sel se dissout dans une petite quantité d'eau, en donnant une solution acide; une proportion plus forte amène une décomposition qui se traduit par un dépôt blanc d'oxychlorure. La même décomposition a lieu quand on expose pendant quelque temps à l'air sa solution aqueuse; quelques gouttes d'acide chlorhydrique ajoutées à la solution empêchent cette altération. Nous avons déjà étudié la manière dont ce sel se comporte avec l'hydrogène à l'état naissant, le cyanure de potassium, l'acide azotique, le sublimé corrosif et le perchlorure d'or. Nous n'ajouterons que les réactions suivantes :

Potasse ou soude : Précipités blancs solubles dans un excès.

Ferrocyanure de potassium : Précipité blanc gélatineux.

Iodure de potassium : Précipité caséux jaunâtre, passant rapidement au rouge.

Cyanure de potassium : Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.

Azotate d'argent : Précipité de chlorure d'argent.

§ 380. **Dosage de l'étain.** — Le *dosage* de l'étain peut se faire par le procédé suivant : Les matières organiques sont détruites par la calcination avec l'azotate de potassium; on chasse l'acide azotique par l'acide sulfurique, puis on fait

passer un courant d'hydrogène sulfuré. Le précipité lavé est grillé dans un petit creuset en porcelaine; on chauffe plus fortement à la fin et en ajoutant un peu de carbonate d'ammonium, qui enlève l'acide sulfureux qui aurait pu se former. Le résidu, qui est de l'oxyde stannique, renferme, pour 100, 78,38 d'étain.

Fresenius recommande encore l'emploi d'autres procédés; je renverrai toujours à son traité d'analyse quantitative pour tout ce qui a trait aux procédés de dosage.

OR

§ 381. **Généralités.** — Le prix élevé et la saveur désagréable des composés d'or sont probablement les motifs pour lesquels les empoisonnements volontaires par ces préparations sont si rares. Des accidents assez nombreux ont été signalés, par contre, depuis que la médecine a introduit l'usage des *chlorures d'or* (simple ou double, caustique de Landolphi), que la photographie se sert du *sel d'or de Fordos et Gelis* (hyposulfite d'or et de sodium et perchlorure d'or), et que la dorure galvanique emploie de notables quantités de cyanure double d'or et de potassium.

382. **Réactions physiologiques.** — On ne connaît pas d'une manière satisfaisante l'action qu'exercent sur l'économie les préparations auriques. Les chlorures d'or simple ou double peuvent être regardés comme irritants; l'albumine paraît être coagulée et former une combinaison définie. L'épiderme fixe rapidement les sels d'or solubles et les réduit petit à petit; la coloration brune ou violette que prennent les tissus exposés à la lumière démontre ce fait très nettement. J'ai également observé cette coloration sur la muqueuse buccale, œsophagienne et stomacale d'un chien que j'avais empoisonné par le chlorure d'or. Ce caractère ne doit pas être perdu de vue dans les autopsies. Les muqueuses sont loin de fixer tout le toxique, car les urines émises avant la mort renferment une notable quantité de sel d'or; j'en ai retrouvé trois jours après l'ingestion de la préparation aurique. Je ne sais comment se comportent le sel de *Fordos et Gelis* et le pourpre de Cassius (*Stahl* le regarde comme toxique); les solutions de cyanures doubles employées pour

la dorure galvanique ont une action mixte dans laquelle domine celle du cyanure.

§ 383. **Recherche de l'or au milieu des matières organiques.** — Le liquide résultant de la destruction des matières organiques par le mélange de chlorate et d'acide chlorhydrique peut servir à la recherche de l'or, mais on ne doit négliger aucune des précautions indiquées. La solution aqueuse qui renferme du perchlorure d'or peut être évaporée sans perte au bain-marie, mais la dessiccation ne doit pas être trop prolongée, sans quoi il se sépare un dépôt brun de chlorure aureux; la lumière, les corps réducteurs et les matières organiques qui ont résisté à l'action du chlore produisent la même réduction partielle.

§ 384. **Précipitation par l'hydrogène sulfuré.** — La solution du perchlorure d'or, lorsqu'elle n'est pas trop acide, précipite à froid par l'hydrogène sulfuré du sulfure d'or; le précipité est brun, soluble dans le sulfure d'ammonium et plus encore dans celui de potassium; l'ammoniaque ne le dissout pas; la potasse n'en dissout qu'une partie; à chaud, d'après *Levol*¹, l'hydrogène sulfuré ne précipite que du sulfure aureux et même de l'or quand la solution est bouillante.

La solution de sulfure d'ammonium est décomposée par le zinc; ce métal se recouvre d'un enduit d'or métallique. Cette réaction, d'après *Braun*, serait très sensible; une goutte d'une solution aurique au 24^e, dissoute dans 20 centimètres cubes de sulfure d'ammonium, a manifestement doré, au bout de quarante-huit heures, une lame de zinc.

Le précipité de sulfure aurique se dissout difficilement dans l'acide chlorhydrique, mais bien plus facilement dans l'eau régale; cette solution, évaporée au bain-marie, laisse du perchlorure d'or; on redissout ce dernier dans l'eau et l'on soumet la nouvelle solution aux réactifs suivants :

1^o Le chlorure stanneux, renfermant une trace de chlorure stannique, donne un précipité pourpre, quelquefois brun violet ou brun, insoluble dans l'acide chlorhydrique.

2^o Le sulfate ferreux produit un précipité brun marron qui, regardé par transmission, paraît bleu. Le précipité est

¹ *Annal. de Chim. et de Phys.*, t. XX, p. 33.

de l'or qui prend l'éclat métallique quand on l'écrase avec un corps dur.

3° Une solution bouillante d'acide oxalique prend d'abord une couleur verte chatoyante, puis il se forme un dépôt floconneux d'or; les parois du tube sont dorées partiellement. On peut garder ce tube comme pièce de conviction.

4° La potasse produit un précipité brun jaunâtre d'oxyde, l'ammoniaque au contraire donne naissance à de l'or fulminant, qui détone par le choc quand il a été desséché.

Le liquide résultant de la destruction des matières organiques laisse déposer quelquefois un dépôt brun jaunâtre; il faut, dans ces cas, le redissoudre dans l'eau régale, évaporer l'acide avec précaution, redissoudre le chlorure d'or dans l'eau et examiner la solution.

On pourrait encore précipiter l'or à l'état métallique sans passer par l'hydrogène sulfuré; il suffirait d'évaporer à siccité le liquide régalien et de le calciner avec de l'acide oxalique. Les matières étrangères sont enlevées par l'eau, et l'on redissout l'or dans l'eau régale.

Pour reconnaître la *dorure* véritable, on peut mettre à profit la manière dont se comporte le chlorure d'or ou l'azotate d'argent. Ces deux réactifs ne produisent pas de taches sur la dorure vraie, mais des taches brunes ou grises sur la dorure fausse.

De même, le chlorure de soufre ne doit pas attaquer l'or vrai (*Gayet*).

§ 385. **Dosage.** — On dose toujours l'or en le réduisant et en le pesant à l'état métallique. On peut, si l'on veut être très rigoureux, purifier l'or, que l'on a isolé précédemment, par une nouvelle dissolution et une nouvelle réduction par le sulfate de protoxyde de fer ou l'acide oxalique.

§ 386. **Recherche de l'or dans les liquides cyanurés.** — La recherche de l'or, dans les liquides employés pour la dorure galvanique, présente quelques difficultés, car les cyanures alcalins masquent la réaction des sels auriques. Le mieux est de décomposer les cyanures en les chauffant avec de l'acide sulfurique dans un endroit où les vapeurs d'acide cyanhydrique puissent se volatiliser sans inconvénient. L'opération est terminée quand on ne perçoit plus d'odeur prussique. Dans la plupart des cas, la combinaison

aurique est alors réduite et tout l'or précipité à l'état métallique; si l'on craignait qu'il n'en fût pas ainsi, il suffirait d'ajouter à la solution quelques cristaux d'acide oxalique. L'argent, qui, dans ces cas, accompagne presque toujours l'or, se dépose de même à l'état métallique; aussi est-il nécessaire, lorsque l'or doit être dosé, de traiter (à chaud) le résidu par l'acide azotique pur ou l'acide sulfurique concentré¹, afin d'éliminer l'argent, et de ne laver, dessécher et peser qu'une fois cette élimination achevée.

On pourrait évidemment séparer aussi l'or (avec l'argent, si celui-ci est présent) de ces dissolutions par voie électrolytique.

Je renvoie aux traités généraux de chimie pour ce qui concerne l'étude plus détaillée de l'or et de ses combinaisons.

§ 387. **Composés du platine**, etc. — Je ne crois pas devoir m'arrêter à la recherche toxicologique des combinaisons des différents métaux du *platine*², du *tungstène*, du *molybdène*, du *vanadium* et du *titane*; ces composés sont du reste peu employés et l'étude de leurs propriétés toxicologiques est à peine ébauchée.

MERCURE

§ 388. **Généralités**. — Le mercure et ses composés sont, après l'arsenic, les toxiques que l'expert rencontrera le plus souvent dans ses recherches. Ce fait n'a rien d'étonnant quand on songe à la diffusion des préparations pharmaceutiques de ce métal, dont le public connaît parfaitement toute la toxicité. De plus, la difficulté à se procurer ces composés n'est pas très grande, car beaucoup d'entre eux sont d'un

¹ Voy. Spiller, *Ztch. f. anal. Chem.*, t. VI, p. 228, et Allen, *ibid.*, t. XII, p. 254.

² Mayençon et Bergeret ont publié dans le *Journal d'anatomie et de physiologie*, 1870, p. 389, un travail sur le *palladium*, d'après lequel ce métal se diffuserait dans tout l'organisme et serait éliminé par la bile. Relativement aux effets du platine, qui en certains points se rapproche de l'arsenic et de l'antimoine, voy. Kebler, *Arch. f. exper. Patholol. u. Pharmacol.*, t. IX, p. 137 (1878). Pour le *vanadium*, voy. Platt, *The Lancet*, 15 janvier 1876.

emploi presque continuel dans un grand nombre d'industries.

§ 389. **Composés mercuriels.** — Les composés à base de mercure qui ont de l'intérêt pour le toxicologiste sont nombreux. Je citerai : le *mercure métallique* et ses *amalgames* (étamage des glaces, plombage des dents); le *bichlorure de mercure* (chlorure mercurique, sublimé corrosif), préparation des plus actives et des plus fréquemment employées; le *chlorure mercurieux* (protochlorure, calomel, mercure doux); le *bioxyde de mercure* (oxyde mercurique, précipité rouge); le *mercure soluble de Hahnemann* (précipité noir), le *précipité blanc des Allemands* (amidochlorure de mercure); le *proto* et le *biiodure de mercure*, le *cyanure*, l'*azotate mercurieux* et l'*azotate mercurique* (ainsi que l'onguent citrin), qui ne sont employés que comme médicaments; le *protosulfure de mercure* (noir), le *bisulfure* (ces derniers composés insolubles ne sont pas toxiques, mais peuvent se rencontrer accidentellement dans les autopsies). Quelques couleurs d'aniline préparées à l'aide de sels mercuriques mal lavés participent aux propriétés toxiques du mercure. Le *fulminate de mercure* des amorces est également très toxique, ainsi que le *méthylure de mercure*, composé organique, qui a provoqué dernièrement en Angleterre deux intoxications qui ont eu un grand retentissement.

§ 390. **Réactions physiologiques.** — L'action que les préparations mercurielles ¹ exercent sur l'économie dépend beaucoup de la nature du composé; la solubilité a une influence des plus marquées. C'est ainsi que les corps très solubles ou qui se dissolvent facilement dans le suc gastrique ont une action immédiate; de ce nombre sont le sublimé corrosif, les azotates (ces derniers se transforment du reste, en présence des chlorures alcalins, en sublimé et en azotate alcalin), l'oxyde mercurique. Les composés insolubles ou ne se dissolvant que lentement dans les sucs digestifs peuvent être administrés longtemps et même à doses assez fortes, sans qu'il se produise d'accidents; le mercure ² (on-

¹ Voy. aussi Möring, *Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmacol.*, t. XIII, p. 86.

² Le mercure métallique est employé quelquefois à la dose de 200 ou 300 grammes dans les cas de volvulus, sans qu'il se produise le moindre symptôme d'intoxication.

guent mercuriel, mercure crayeux, pilules bleues), le calomel (surtout chez les enfants) sont dans ce cas, mais il est incontestable qu'une partie au moins de ces composés est résorbée, même alors qu'ils ne sont employés qu'à l'extérieur. Le composé mercuriel qui est absorbé paraît être le même, quelle que soit la préparation qui ait été ingérée; les recherches entreprises par divers chimistes n'ont pas encore résolu cette question d'une manière définitive. Tout le monde est d'accord sur le rôle important que les chlorures et les matières albuminoïdes jouent dans cette absorption¹; le chlorure et l'azotate mercurique coagulent l'albumine et peuvent former diverses combinaisons en proportions définies; c'est dans les cas d'empoisonnement par ces deux corps que l'on rencontre aussi une altération plus ou moins profonde des muqueuses qui ont subi leur contact². Les premiers symptômes de cette modification des muqueuses sont des coliques très vives, des vomissements abondants de matières muqueuses ou sanguinolentes, suivis bientôt d'évacuations alvines également sanguinolentes; lorsque l'empoisonnement est moins rapide, il se produira presque toujours une irritation très vive de la cavité buccale, qui se traduit par le ptyalisme mercuriel. Le tube intestinal est toujours fortement irrité ou enflammé, même alors que le sublimé corrosif a été administré par voie hypodermique; la muqueuse des voies respiratoires et génito-urinaires participe fréquemment à cette irritation. Il se passe quelque chose d'analogue avec le bioxyde et les iodures de mercure³; mais, comme ces substances sont difficilement so-

¹ Voy., pour l'action des préparations mercurielles sur le sang, les travaux de Polotebnow, *Virchow's Arch. f. path. Anat.*, t. XXXI.

² Tardieu et Roussin rapportent un empoisonnement par l'azotate mercurique, observé par le docteur Fauvel, mais ils ajoutent que la mort doit être attribuée plutôt à l'excès d'acide que renfermait ce sel. Il est regrettable que les deux toxicologistes n'aient pas déterminé l'excès d'acide que renfermait cette préparation. Je connais un certain nombre d'autres cas où l'action du sel mercurique était prépondérante; ce sel, introduit dans l'économie, se transforme du reste immédiatement en chlorure.

³ On pourrait être tenté d'attribuer les effets toxiques du bichlorure de mercure uniquement aux altérations chimiques qui résultent des combinaisons que ce corps forme avec les albuminates, mais on ne peut

lubles dans l'eau, l'action se localise encore plus sur les parties de l'intestin où elles ont pu se rassembler. Le calomel peut aussi provoquer les mêmes effets, mais, comme sa solubilité est très lente et très faible, il s'ensuit que son action est beaucoup moins vive. C'est à ce corps que sont dus principalement les accidents dits secondaires, qui se manifestent également par l'emploi externe de toutes les préparations autres que les sulfures. Le malade perçoit d'abord une saveur métallique nauséabonde, puis les gencives s'enflamment, et le ptyalisme ne tarde pas à s'établir. Le calomel augmente en outre la sécrétion de la bile, du pancréas et d'autres organes glandulaires. La salive (même après les injections hypodermiques), la bile et la sueur renferment dans ces cas du mercure. On a même retrouvé, chez des personnes mortes à la suite d'un usage prolongé de préparations mercurielles, du mercure à l'état métallique dans les os¹; ce dernier fait prouve d'une manière irréfragable que le mercure passe dans le sang; mais, malgré de nombreuses recherches, nous ne savons pas encore sous quel état s'effectue cette absorption². Le toxique est éliminé partiellement par les urines³, qui souvent deviennent glucosuriques; les excréments paraissent également en renfermer une certaine quantité. *Riederer* a administré à un chien dans un espace de 31 jours 2,789 gr. de calomel divisé en 68 doses. Après la mort, il retira du cerveau, du cœur, du poumon, de la rate, du pancréas, des reins, du testicule et du pénis, 0,009 gr. de sulfure mercurique; le foie en fournit 0,0114 gr. et les muscles 0,0114 gr. Pendant la vie, l'animal en avait rendu 0,0550 gr. par les urines, et 2,1175 gr. par les fèces. Ces diverses quan-

pas nier que l'on s'habitue aussi à l'usage du sublimé comme à celui de l'arsenic.

¹ *Hufeland's Journ. f. pr. Heilkunde*, t. II, p. 117; *Virchow's Arch. f. path. Anat.*, t. XVIII, p. 364.

² Voit, *Phys. chem. Unt.*, Munich, 1857, et *N. Repert. f. Ph.*, t. VI, p. 443. — *Riederer*, *N. Rep. f. Pharm.*, t. XVII, p. 257 et 272. — *Blomberg*, *Nagra ordom Quicksilfret Absorption*. Helsingfors, 1867. — *Jeannel*, *J. de Ph. d'Anvers*, 1870, p. 254.

³ *Schneider*, *Verh. d. Wiener Acad. d. Wissensch. Math. naturwiss. Abtheilung*, t. XL, p. 239. — *Saikowsky*, *Virchow's Archiv. f. path. Anat.*, 1861. — *Schmidt*, *Elimination des Quecksilbers*. Dorpat, 1879.

tités de sulfure de mercure correspondent à 2,2403 gr. de calomel; la différence représente les pertes dues aux vomissements, et la quantité de mercure contenue dans la peau, les tissus graisseux et osseux qui n'ont pas été soumis à l'analyse. Un autre chien reçut pendant 28 jours 4,709 gr. de calomel réparti en 69 doses; le mercure éliminé par les fèces correspondait à 0,1084 gr. de calomel, celui éliminé par les urines à 0,0467 gr. L'expérience fut encore continuée pendant 81 jours; les fèces renfermèrent encore pendant cette période une quantité de mercure équivalente à 0,0563 gr. de calomel, et l'urine 0,004 gr. L'animal fut tué; le foie ne contenait qu'une quantité de métal correspondant à 0,0026 gr. de calomel; les muscles en étaient presque exempts. *Riederer* avait donc isolé 71 pour 100 du calomel ingéré. Le même auteur a retrouvé du mercure dans l'urine de personnes soumises à des frictions mercurielles; par contre, la salive d'un chien soumis au traitement par les frictions pendant 17 jours ne renfermait pas de métal. *Byasson* prétend avoir trouvé du mercure dans la salive, *Mayençon* et *Bergeret* ne se prononcent pas sur ce point. *Schmidt* n'a pu en découvrir que quelquefois dans cette sécrétion. Bien que quelques auteurs (*Overbeck*, *Blomberg*, etc.), se basant sur ces expériences, admettent l'absorption du mercure par la peau, il en est cependant d'autres qui sont d'un avis opposé¹. D'après les recherches récentes de *Mayençon* et *Bergeret*, le mercure serait absorbé chez l'homme aussi bien à la suite de frictions avec de la pommade mercurielle qu'à la suite de l'application externe du sublimé corrosif; l'élimination aurait lieu rapidement, mais seulement partiellement par l'urine et les selles².

Les iodures et cyanures, les iodures doubles d'arsenic et de mercure (liqueur de Donavan), ont une action mixte dans laquelle on ne reconnaît plus que partiellement les effets de la préparation mercurielle³.

¹ Voy. par exemple *Rindfleisch*. *Arch. f. Dermatol.*, t. II, p. 309, et *Neumann*, *Wiener med. Wochenschr.*, 1871, nos 50-52.

² *Journ. de l'anatomie et de la physiologie*, 1873, p. 81. — *Byasson*, *Ibid.*, 1872, p. 500.

³ Sur un suicide par le cyanure de mercure, *Moh.*, *Arch. f. path. Anat.*, t. XXXI, p. 117. — Voy., pour la mercuracétamide, *Tolmatscheff*,

Les empoisonnements qui se produisent à la suite de l'introduction du mercure dans l'organisme par les voies respiratoires doivent aussi attirer tout particulièrement l'attention. On les observe surtout dans les établissements où l'on prépare ou purifie le mercure, ou bien encore dans ceux où l'on emploie le mercure pour l'extraction de l'or; les fumigations avec des préparations de mercure, notamment avec du cinabre, en vue de la guérison de certaines maladies, peuvent aussi donner lieu à ce genre d'empoisonnement. Si le cinabre (ou mieux le sulfure noir), employé à l'intérieur, ne produit aucun accident, il n'en est plus de même lorsqu'il est volatilisé. Les sulfures de mercure se transforment alors en acide sulfureux et en vapeurs mercurielles qui sont dans un état si ténu, que les poumons les absorbent très rapidement. Le mercure ainsi introduit dans le sang se comportera comme les préparations administrées par le tube digestif. Il faudrait examiner avec soin les poumons dans les cas où la mort serait prompte; car, à côté de l'irritation plus ou moins vive que présenteront ces organes, on pourrait s'attendre à y rencontrer des gouttelettes mercurielles qui se seront réunies ou qui formeront le noyau de tubercules miliaires ¹. Le poumon est souvent dans ces cas engoué en diverses parties. Lorsque la maladie se développe lentement, on voit apparaître les autres symptômes secondaires de l'intoxication mercurielle (salivation, etc.). L'intoxication lente se produit dans une foule de circonstances très variées. Elle se présente lorsque des préparations, renfermant du cinabre ou du vermillon, sont chauffées dans un espace restreint (bougies colorées, bureaux de poste où l'on se sert de beaucoup de cire à cacheter ²).

L'hygiéniste doit encore se rappeler que le mercure se volatilise aux plus basses températures ³. La connaissance

Med. chem. Unters., t. II, p. 279. — Voy., pour le précipité blanc, Taylor, *Guy's Hosp. Report*, 1860, p. 433, et Graham, *Brit. med. Journ.*, 1870, avril.

¹ Barensprung, *Journ. f. prakt. Chemie*, t. L, p. 21.

² Dans ce dernier cas, l'empoisonnement doit souvent être attribué au plomb, car la cire à cacheter rouge est fréquemment colorée par du minium.

³ Diffusion des vapeurs mercurielles, voy. *Journ. de Pharm. et de Chim.*, t. XV (1872), p. 50, et *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 1356.

de ce fait mettra souvent sur la voie d'empoisonnements chroniques chez des personnes qui travaillent dans des ateliers de mécaniciens, dans des laboratoires, etc. Il suffit que du mercure se soit infiltré sous le plancher (baromètre, thermomètre brisés, etc.), pour que l'on puisse voir apparaître au bout de quelque temps chez les personnes qui séjournent d'ordinaire dans ces locaux des accidents qui ne s'expliquent que par une intoxication mercurielle lente. L'empoisonnement chronique par le mercure s'observe aussi fréquemment dans les glaceries. *Kirchgässner*¹ a mis à profit cette propriété pour soumettre des malades à des fumigations mercurielles lentes.

§ 391. **Organes soumis à l'analyse.** — D'après ce qui précède, nous voyons que le chimiste devra soumettre à l'analyse les matières vomies et les fèces, les urines et la salive dans les cas où l'empoisonnement n'a pas eu d'issue fâcheuse; lorsque la mort est survenue, il examinera les parois gastro-intestinales et leur contenu, le foie, la bile, le pancréas, les poumons et le sang. (Voy. du reste § 12, note 1.)

Les expériences de *Riederer* nous ont appris que ce toxique se retrouvait très longtemps dans le foie; ce fait avait du reste déjà été mis hors de doute par les expériences de *Tardieu* et *Roussin*.

§ 392. **Sa conservation dans les cadavres.** — Le mercure peut être recherché avec succès longtemps après l'inhumation. L'expert n'a pas à redouter que le mercure qu'il a retrouvé ait été introduit après la mort par les terrains avoisinants; nous avons vu que cette crainte pouvait parfois être légitimée pour l'arsenic.

§ 393. **Destruction des matières organiques.** — La destruction des matières organiques dans lesquelles on a lieu de supposer la présence du mercure se fait de préférence à l'aide du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique. On peut être assuré que tous les composés mercuriels toxiques, même le sulfure noir de mercure obtenu par précipitation, seront dissous par ce moyen; le cinabre ou le vermillon au

¹ *Arch. f. pathol. Anat.*, t. XXII, p. 149. — Empoisonnement par de l'onguent gris : voy. *Leiblinger*, *Wiener med. Woch.*, 1869.

contraire, qui ne sont pas toxiques, resteront inattaqués dans la partie non dissoute et se reconnaîtront à leur couleur caractéristique. Cette insolubilité n'est cependant pas absolue, et je dois ajouter que des expériences personnelles m'ont démontré qu'il se dissolvait toujours une quantité assez notable de composé mercuriel, pour que l'hydrogène sulfuré donnât un précipité noir dans le liquide filtré.

La conduite de l'opération ne nécessite pas de nouvelles indications; le mercure se trouve dans le liquide à l'état de chlorure mercurique ou à l'état de chlorure double de mercure et de potassium, sel plus soluble que le sublimé. On n'a donc pas à redouter qu'il se précipite du sel mercuriel par le refroidissement; l'évaporation peut se faire au bain-marie, presque à siccité, même sans que l'on ait à redouter de perte par volatilisation. On a proposé de se servir de l'éther pour extraire le chlorure mercurique du résidu; ce procédé n'est pas à recommander, car *Tardieu* et *Roussin* ont fait observer très justement que l'éther ne dissout pas les chlorures mercuriels doubles, ou n'en dissout que des traces. Le traitement par l'alcool ne présente de même aucun avantage qui puisse m'engager à le recommander.

La destruction de la matière organique devra se faire dans un appareil distillatoire, lorsqu'on suppose la présence de l'iodure de mercure; on retrouvera dans le récipient refroidi l'iode sous forme de chlorure d'iode, avec du chlore libre, de l'acide chlorhydrique, de l'eau, etc. On évapore le liquide après l'avoir neutralisé par de la potasse; on calcine le résidu pour transformer en iodure l'iodate qui a pris naissance ¹. Ce sel sera caractérisé par l'emploi des réactifs indiqués au § 129.

Il est bien entendu qu'on ne doit jamais employer les procédés de destruction des matières organiques qui nécessitent la déflagration avec l'azotate ou le chlorate de potassium, car le mercure se volatiliserait ².

§ 394. **Précipitation par l'hydrogène sulfuré.** — Le liquide acide qui résulte de la destruction des matières

¹ Voy., pour la recherche du cyanure de mercure, p. 8.

² Voy., pour la recherche chimico-légale du mercure, *Schneider*, *Wiener Akad. der Wissenschaft.*, t. XXX, p. 239.

organiques est soumis à l'action de l'hydrogène sulfuré; s'il y a du mercure, nous verrons se produire un précipité blanc qui deviendra jaune (sulfo-chlorure de mercure), puis noir. Le précipité est du sulfure mercurique; il se forme plus rapidement que celui d'arsenic. La réaction est très sensible, car *Schneider* a obtenu après quelque temps un précipité sensible dans 4 litres d'un liquide qui ne renfermait que 2 décigrammes de bichlorure. *Riederer* purifie ce précipité en le redissolvant dans le mélange de chlorate et d'acide chlorhydrique, soumettant la solution à la dialyse et reprécipitant le liquide dialysé par l'hydrogène sulfuré.

Ce précipité doit être débarrassé par les lavages de *tous les chlorures* contenus dans l'eau mère. Bien lavé, le précipité est insoluble dans l'ammoniaque et le carbonate d'ammonium (séparation de l'arsenic). Le sulfure d'ammonium, surtout le sulfure polysulfuré et chaud, n'en dissout que des traces (séparation de l'or, de l'étain et de l'antimoine)¹; les sulfures de potassium et de sodium le dissolvent plus facilement². L'acide azotique pur ne dissout le précipité que lorsqu'on ne lui a pas enlevé tous les chlorures par le lavage; on peut séparer de cette manière, très aisément, le sulfure de mercure des sulfures d'argent, de plomb, de cuivre, de bismuth et de cadmium; l'acide chlorhydrique ne le dissout qu'avec difficulté, même quand on chauffe longtemps et que l'acide est très concentré; l'eau régale au contraire le dissout avec une très grande rapidité.

§ 395. **Caractères des sels mercuriques.** — On évapore à siccité la solution du précipité dans l'eau régale, et on redissout le résidu dans de l'eau, en ajoutant quelques gouttes d'acide chlorhydrique, qui facilitent la solution du sulfate basique de mercure qui aurait pu se former. Cette solution introduite dans l'appareil de Marsh ne donnerait pas d'anneau (il n'y a donc pas de confusion possible avec l'arsenic et l'antimoine), mais il se déposerait une poudre grise de mercure, que l'on pourrait isoler du zinc par décantation ou par l'action modérée de la chaleur. La solution de

¹ Voy. Claus, *Annal. d. Chem. u. Pharm.*, t. CXXIX, p. 210, et Fresenius, *Zeitsch. f. anal. Chem.*, t. III, p. 139.

² Surtout lorsqu'ils renferment un peu de carbonates alcalins (Weber).

bichlorure de mercure est soumise à l'action des réactifs suivants :

1. On ajoute une goutte de *chlorure stanneux* à une petite partie du liquide; il se forme un précipité blanc qui noircit lorsque la réduction continue; on obtient ainsi du mercure métallique ¹. *Overbeck* a indiqué $1/40000$ et *Schneider* $1/50000$ comme limite de sensibilité de ce réactif.

2. On introduit dans une petite quantité de liquide, qui ne doit pas être trop acide, un fil de cuivre bien décapé dont la partie supérieure est enroulée autour d'une lame de zinc. Le cuivre est bientôt recouvert de mercure; on le détache, on le dessèche avec précaution, on l'enroule et on le place dans un petit tube que l'on chauffe fortement; le mercure se volatilise et se dépose sur les parois froides du tube sous forme de gouttelettes isolées. On conserve ce tube avec un petit échantillon du précipité produit par l'hydrogène sulfuré, comme *pièces de conviction*. Le précipité obtenu par le chlorure stanneux pourrait être sublimé de même dans un petit tube; il suffirait encore de calciner le précipité sulfhydrique avec du cyanure de potassium et de la soude; la décomposition du sulfure sera totale ². Nous avons déjà dit d'une manière sommaire comment on peut distinguer l'anneau arsenical ou antimonial des gouttelettes de mercure; il me reste encore à ajouter les réactions suivantes :

L'anneau mercuriel se volatilise sans répandre d'odeur.

Il ne s'oxyde pas quand on le chauffe au contact de l'air.

L'hypochlorite de soude, lorsque la solution n'est pas acide, ne l'attaque pas.

L'hydrogène sulfuré le transforme superficiellement en sulfure *noir*; la transformation est complète avec le sulfure d'ammonium.

Les vapeurs d'iode le transforment en biiodure rouge cristallin. L'essai se fait dans un tube dans lequel on a sublimé du mercure; on y introduit ensuite un grain d'iode ou une goutte de teinture d'iode, que l'on volatilise en fai-

¹ *Arch. d. Pharm.*, t. CIX, p. 9.

² Voy. H. Rose, *Zeitsch. f. anal. Chem.*, t. II, p. 2. Voy. aussi sur la séparation par le cuivre, etc., Biwend, *Ibid.*, t. XXII, p. 89 (1883).

sant passer lentement les vapeurs sur les parois recouvertes de mercure. L'iodure mercurique rouge devient jaune quand on le chauffe; il redevient rouge lorsqu'il se refroidit, mais bien plus rapidement quand on le touche avec un corps dur.

L'acide azotique même étendu dissout le dépôt mercuriel; il se forme du protoazotate de mercure, qui se transforme en biozotate lorsque l'acide est plus concentré, qu'il est en excès et que l'on chauffe; l'hydrogène sulfuré produit dans les solutions, lorsqu'il est en excès, un précipité qui n'est ni jaune ni orangé, mais noir.

*Ludwig*¹ a également employé le zinc (poussière de zinc) pour précipiter le mercure, et il le fait aussi agir directement sur l'urine ou le liquide résultant du traitement de la matière suspecte par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potassium (3 gr. de poussière de zinc pour 500 c. c. d'urine). Après une action de une demi-minute à la température de 50-60°, le zinc est lavé avec de l'eau, desséché à 60° et introduit dans un tube en verre difficilement fusible, de 8 à 10 millim. de diamètre. On place ensuite par-dessus le zinc un petit tampon d'amiante, puis une couche d'oxyde de cuivre en gros grains et enfin de la poussière de zinc sèche et un autre tampon d'amiante, en s'arrangeant de façon qu'il reste un petit espace entre le zinc chargé de mercure et l'amiante. Le tube est étiré supérieurement en une pointe capillaire de 1 à 1,5 millimètre de diamètre, terminée par un petit renflement en forme de bourrelet destiné à fixer un tube en caoutchouc. Le tube ainsi préparé, étant posé horizontalement, on lui donne quelques coups légers, afin qu'il se forme au-dessus du zinc, etc., un petit espace vide, puis on chauffe d'abord la portion où se trouvent l'oxyde de cuivre et le zinc pur (mais sans faire fondre ce dernier) et celle occupée par le zinc chargé de mercure. Au bout de 10-15 minutes, on trouve le mercure dans la partie capillaire. On coupe le tube à une faible distance de cette dernière partie; on introduit alors un peu d'iode dans le petit entonnoir produit par cette section, on fait passer un courant d'air sur l'iode à

¹ *Wiener med. Jahrb.*, 1877 et 1880; voy. aussi Nega, *Chem. Centralbl.*, 1884, p. 498.

l'aide d'un aspirateur mis en communication avec le tube en caoutchouc fixé à l'autre extrémité, jusqu'à ce qu'il se soit formé un dépôt d'iodure de mercure.

*Fürbringer*¹ remplace, dans le procédé de *Ludwig*, le zinc par du laiton.

3. *Kletzinsky*, *Schneider*, *Landerer*, *Ludwig*, *Fürbringer*, *Wolff* et d'autres emploient de préférence la pile de *Smithson*, c'est-à-dire la méthode électrolytique, pour la réduction du mercure. On enroule une lamelle d'étain autour d'un fil d'or (*Rose* prend un fil de fer) et on place le tout dans le liquide légèrement acidulé; le mercure se dépose en partie sur l'or; on le volatilise en suivant les précautions indiquées précédemment. *Van der Bræck*² et *Landerer* croient qu'un élément de platine et de zinc est encore plus sensible, et, suivant *Van der Bræck*, le mercure se trouverait aussi sur les deux métaux. *Overbeck* a retrouvé ainsi du mercure dans une solution qui en renfermait 1/48000.

Mayençon et *Bergeret* emploient le platine et le fer pour l'analyse de l'urine et des liquides analogues. Le fil de platine recouvert de mercure est lavé, exposé pendant quelques instants à l'action du gaz chlore et ensuite frotté sur un papier humide imprégné d'iodure de potassium. Le trait rouge ainsi produit disparaît avec un excès d'iodure de potassium. Limite de la sensibilité 1/100000 à 1/150000.

On peut aussi soumettre directement à l'électrolyse les liquides résultant du traitement par le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique (urine, etc.), et dans ce cas, et lorsqu'on a affaire à de grandes quantités de liquide, il est convenable de se servir d'une pile de *Bunsen* de 3 ou 4 éléments, ou d'un appareil galvanique de même intensité de courant. On choisit comme cathode, sur lequel le mercure doit se déposer, une baguette d'or de 2 millimètres environ d'épaisseur et de 6 à 10 centimètres de longueur, et comme anode un fil de platine de même grosseur; on les place généralement à

¹ *Zeitsch. f. anal. Chem.*, t. XVII (1878), p. 526. Voy. aussi *Güntz*, *Ibid.*, p. 57; *Teubner*, *Ibid.*, t. XIX, p. 198; *Pacchkis*, *Ibid.*, t. XXII, p. 295; *Lehmann*, *Ibid.*, t. XXIII, p. 109.

² *Journ. f. prakt. Chem.*, t. LXXXVI, p. 245. *Van der Bræck* et *Schneider* ne sont pas tout à fait du même avis relativement à l'explication de la réaction. Voyez à ce sujet *Zeitsch. f. anal. Chem.*, t. I, p. 512.

une distance de 2 à 4 centimètres l'un de l'autre, et l'on fait durer l'expérience pendant 24-48 heures. Le cathode d'or recouvert de mercure est ensuite bien lavé avec de l'eau, desséché avec soin et introduit dans un tube en verre de 20 centimètres de longueur n'ayant pas plus de 5 millimètres de diamètre intérieur, fermé inférieurement et étiré supérieurement en une pointe mince; on chauffe ce tube jusqu'à ce que tout le mercure recouvrant la baguette d'or soit volatilisé, en faisant en sorte que le dépôt vienne se produire à 3 ou 4 centimètres au-dessus de la pointe de la baguette d'or. On coupe ensuite le tube de verre un peu au-dessous du point occupé par le dépôt de mercure, on introduit un peu d'iode dans le tube, on ferme à la lampe l'autre extrémité de ce dernier et, en chauffant avec précaution sur une petite flamme, on pousse l'iode jusqu'au mercure. Si l'on a mis un excès d'iode dans le tube, on l'élimine, après avoir ouvert le tube aux deux bouts, en chauffant légèrement et soufflant dans le tube ¹. *Schmidt* a encore obtenu des réactions avec 0,0005 gr. HgCl_2 dans 500 c. c. d'eau, et il a pu reconnaître jusqu'à 0,00005 HgCl_2 dans 89 grammes de salive ou d'urine. *Hoff* a séparé des quantités encore plus petites à l'aide d'un appareil construit par *Krüss*, de Hambourg, et dont la description se trouve dans *Repert. f. anal. Chemie*, 1883, n° 8. *Wolff* se sert comme cathode d'un pinceau en fils d'argent doré, sur lequel il fait couler lentement, à plusieurs reprises, pendant 4 ou 5 heures, les solutions mercurielles.

On peut encore, s'il reste du liquide, tenter les réactions suivantes, qui ont moins d'intérêt :

4. La potasse donne un précipité jaune de bioxyde de mercure, difficilement soluble dans un excès de réactif.

5. L'iodure de potassium donne un précipité rouge de biiodure, soluble dans un excès de réactif.

6. L'ammoniaque donne un précipité blanc de chloramide de mercure blanc.

§ 396. **Recherche électrolytique.** — Il est inutile de passer par la précipitation à l'aide de l'hydrogène sulfuré lorsqu'on s'attend à ne trouver que des traces de mercure; le

¹ Voy. *Schmidt*, *loc. cit.* — Voy. aussi *Lazarevic*, *Exp. Beitr. z. Wirkung des Quecksilbers*. Diss. Berlin, 1879.

liquide résultant du traitement par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique est immédiatement essayé par la méthode de *Ludwig* ou soumis à l'électrolyse. *Hittorf*¹ a constaté que la présence du chlorure de potassium était très utile, parce que le courant électrique décomposait plus rapidement les sels doubles que le sublimé corrosif pur. *Schneider* s'est servi d'une pile de *Smée* de 6 éléments; le pôle positif était une lame de platine large de 1 centimètre et longue de 4; un fil d'or de 1 millimètre d'épaisseur à la partie supérieure et de 2 millimètres à la partie inférieure servait de pôle négatif. Après trente-six heures, le mercure contenu dans 5 milligrammes de chlorure mercurique dissous dans 1500 cent. cubes d'eau fut isolé; comme on l'a vu précédemment, la méthode a été perfectionnée.

*Mayer*² a aussi recommandé, pour la recherche spéciale du mercure dans l'urine, la méthode suivante : On évapore 1/2 à 1 litre d'urine; on ajoute au résidu un mélange de 30 gr. d'hydrate de chaux sec et de 15 à 20 gr. de chaux caustique sèche non éteinte, et on réduit le tout en poudre fine, que l'on mêle intimement. Cela fait, on prend un tube en verre de 50 à 60 cent. de longueur et de 3 à 3,5 cent. de diamètre et étiré à un bout en une pointe longue et fine; dans ce tube, on introduit d'abord un tampon d'amiante peu serré, que l'on pousse tout près de la partie étroite, puis un mélange de 15 gr. d'hydrate de chaux et de 10 gr. de chaux non éteinte; on met ensuite le résidu de l'urine mélangé de chaux, puis un autre mélange de 15 gr. d'hydrate de chaux et de 10 gr. de chaux non éteinte et enfin un nouveau tampon d'amiante long de 3 à 4 cent. Avec de l'amiante on fixe ce tube à peu près hermétiquement, par sa partie étirée, dans un tube à combustion long de 50 cent., qui renferme, à environ 16 cent. du point de réunion, un tampon d'amiante peu serré, puis une couche d'oxyde de cuivre. Les deux tubes sont enveloppés d'une feuille de cuivre et placés dans un fourneau à combustion; le tube à combustion est mis en communication avec un aspirateur; on commence à chauffer le tube le

¹ *Poggendorff's Annal.*, t. CVI.

² *Med. Jahrbücher*, 1877, Heft. 1, et *Zeitschr. f. anal. Chem.*, t. XVII, p. 403.

plus gros par sa partie postérieure, de façon que l'hydrate de chaux ne perde pas toute son eau, et en même temps on fait passer à travers l'appareil un courant d'air d'abord intense et ensuite plus faible. La distillation terminée, on enlève le gros tube, on remplit le tube à combustion, aux deux extrémités, avec de l'oxyde de cuivre, on y adapte un récipient et on le chauffe. Il doit se rassembler dans ce dernier de l'eau pure et du mercure à l'état de gouttelettes, qu'après élimination de l'eau on transforme en biiodure. Pour les détails de l'expérience, je renvoie au mémoire original.

§ 397. **Le mercure retrouvé a-t-il pu produire la mort?**

— Ici revient la question : « *Le mercure retrouvé a-t-il pu produire la mort?* » Le chimiste ne pourra répondre que difficilement à cette demande d'une manière catégorique; car, même lorsqu'il a retrouvé beaucoup de mercure, il ne pourra presque jamais affirmer que ce composé a été administré réellement à l'état de chlorure mercurique, et non sous forme d'un autre composé moins toxique, comme le sulfure, voire même le mercure métallique. Les essais physiques entrepris au début de l'analyse pourront quelquefois mettre sur la voie lorsque la préparation mercurielle est peu soluble ou insoluble; il ne faut donc jamais les négliger. Le rapport du chimiste doit toujours, dans ces cas, être complété par ceux des médecins qui auront donné leurs soins au malade ou pratiqué l'autopsie.

On ne doit pas oublier, de plus, qu'un certain nombre de préparations mercurielles peu actives peuvent, dans certaines conditions, déterminer des accidents graves et même la mort. *Mialhe* a fait voir que le calomel, mis en présence d'un chlorure alcalin, se transformait rapidement, au contact de l'air, en sublimé corrosif; cette transformation se fait dans l'économie, car on connaît plusieurs cas d'empoisonnements suivis de mort, à la suite de l'ingestion de calomel très pur. D'autres fois, le calomel s'est transformé en cyanure de mercure, parce qu'on avait administré simultanément de l'eau distillée d'amandes amères ou de laurier-cerise (*Mialhe*). L'ingestion de calomel et d'eau chlorée a de même amené la mort chez un enfant après un temps très court. Ce que nous venons de dire du calomel s'applique au protoiodure et au précipité blanc des Allemands; pour ce dernier, nous devons

ajouter que la préparation renferme souvent de 1/2 à 3 p. 100 de sublimé corrosif; cette impureté la rend nécessairement toxique. *Taylor* et *Pavy* rapportent quatorze cas d'empoisonnement par cette substance, dont l'un se termina par la mort.

§ 398. **Propriétés du mercure et de ses combinaisons.**

— Le *mercure métallique* est suffisamment caractérisé par sa couleur blanc d'argent, son éclat métallique, son état liquide à la température ordinaire et par la facilité avec laquelle il peut être réduit (à 360°) en vapeurs incolores. Il se volatilise presque toujours sans s'oxyder, car l'oxyde de mercure rouge qui pourrait se produire ne se forme qu'à une température très voisine de son point d'ébullition; il ne se recouvre d'une pellicule grise que lorsqu'il est mélangé avec des métaux étrangers, comme le plomb ou le bismuth. Sa densité est de 13,596; il se solidifie à — 40°.

Le mercure se combine avec une foule de métaux en formant des *amalgames*, dont un grand nombre sont employés dans l'industrie (fabrication des glaces, dorure, etc.). Les amalgames d'étain, de cadmium, d'argent et de cuivre sont fréquemment employés pour plomber les dents cariées ¹.

L'eau, aérée ou non, n'a aucune action sur le mercure; l'acide chlorhydrique pur et chaud, l'acide sulfurique étendu sont également sans action; l'acide sulfurique concentré le transforme en un mélange de sulfate mercurieux et mercurique avec dégagement d'acide sulfureux. L'acide azotique étendu le transforme à froid en protoazotate de mercure; il se forme du biazotate lorsqu'on chauffe avec un excès d'acide concentré. Le chlore le transforme en bichlorure ou en protochlorure, suivant que ce gaz est en excès ou non sur le mercure. Les lessives alcalines n'ont pas la moindre action sur ce métal.

¹ Je ne pense pas que ces alliages soient toxiques, car d'une part le mastic ne présente que peu de surface aux liquides attaquants, d'autre part il ne renferme que peu de mercure, et la solubilité de ce dernier est entravée plutôt que favorisée par la présence des métaux étrangers. Dans les cas d'empoisonnement où le chimiste n'aurait retrouvé que peu de mercure et beaucoup d'un autre métal, tel que le cadmium ou l'étain il faudrait se demander si ces métaux ne proviendraient pas du mastic qui s'est détaché d'une dent et a séjourné quelque temps dans l'estomac.

La solution des *protosels de mercure solubles*, comme l'azotate mercureux, présente les réactions suivantes :

Potasse, soude, chaux ou baryte : Précipité noir d'oxyde mercureux.

Ammoniaque : Précipité noir (mercure soluble de Hahnemann).

Carbonate de potassium ou de sodium : Précipité jaune, devenant noir après.

Phosphates solubles, chlorures ou acide chlorhydrique : Précipités blancs; le précipité dû aux chlorures est du calomel qui est amorphe et insoluble dans l'ammoniaque; ce précipité se produit encore dans un liquide dilué au 80 millième.

Ferrocyanure de potassium : Précipité blanc, gélatineux.

Ferricyanure de potassium : Précipité rouge brunâtre.

Iodure de potassium : Précipité vert jaunâtre.

Chromate acide de potassium : Précipité rouge brun, prenant une teinte rouge très brillante par l'ébullition avec de l'acide azotique étendu.

Hydrogène sulfuré et sulfure d'ammonium : Précipité noir, presque insoluble dans ce dernier réactif.

Chlorure stanneux : Précipité de calomel, puis réduction à l'état métallique.

Cuivre : Ce métal se recouvre d'un enduit gris (voy. § 358, méthode de *Reinsch*, et § 395). La précipitation par le cuivre dans l'extrait chlorhydrique simple de l'objet soumis à l'essai ne réussira pas dans un grand nombre de cas. Je suis de l'avis de *Hahnemann*, qui prétend que l'acide chlorhydrique seul ne dissout pas tout le mercure combiné à la substance organique, et je suis même persuadé que les substances organiques qui se trouvent dans la solution peuvent empêcher la précipitation du mercure.

Cyanure de potassium : Calcinées avec ce réactif et de la soude, toutes ces préparations fournissent un sublimé de mercure métallique. (Chauffées avec de la soude ou de la chaux, elles donnent aussi cette réaction.)

Les *sels de bioxyde solubles* (azotate ou chlorure) donnent, outre les réactions indiquées au § 395, les suivantes :

Carbonates neutres ou acides solubles : Précipité rouge brun (pas de précipité dans les solutions du cyanure et

précipité blanc avec les bicarbonates alcalins dans les solutions du chlorure).

Ammoniaque et carbonate : Précipité blanc dit des Allemands (pas de réaction avec le cyanure).

Phosphates solubles et acide oxalique : Précipité blanc (pas de précipité avec le bichlorure).

Acide chlorhydrique et chlorures : Pas de précipité.

Ferrocyanure de potassium : Précipité gélatineux blanc, devenant bleu.

Ferricyanure de potassium : Précipité jaune (pas de précipité avec le bichlorure).

Chromate de potassium : Précipité rouge.

Cuivre et chlorure stanneux : Réduction du mercure ; le chlorure stanneux donne d'abord un précipité blanc de calomel.

Cyanure de potassium : Réduction du métal, même lorsque le composé est un iodure ou un sulfure ; ces deux derniers corps ne sont pas réduits lorsqu'on calcine avec de la chaux ou de la soude seules.

On reconnaîtra très souvent à la loupe les gouttelettes de mercure dans les préparations qui renferment ce corps à l'état métallique (onguent gris, pilules bleues, etc.).

Oxyde mercurique (bioxyde, oxyde rouge). — Rouge quand il a été obtenu par voie sèche, il est jaune quand il a été préparé par voie humide. Les deux modifications sont presque insolubles dans l'eau ; leur couleur se fonce quand on les chauffe, mais ils reprennent par le refroidissement leur teinte primitive. Une forte chaleur les décompose en mercure et oxygène, la lumière les décompose partiellement de la même manière (surtout le précipité jaune). L'oxyde jaune se dissout plus facilement dans les acides que l'oxyde rouge, surtout dans les acides phosphorique et acétique. L'acide oxalique transforme immédiatement l'oxyde jaune en oxalate blanc, tandis qu'il n'attaque pas l'oxyde rouge. Une solution alcoolique de bichlorure de mercure donne à chaud avec l'oxyde jaune un précipité noir et ne modifie pas l'oxyde rouge.

Oxyde mercurieux. — Ce composé noir se décompose sous l'influence de la chaleur en mercure et oxyde mercurique. Le *précipité noir de Hahnemann* dégage, quand on le chauffe, de l'ammoniaque

Sulfure mercurique (bisulfure, cinabre, vermillon). — Ce composé présente deux modifications ; le cinabre est formé de cristaux rouges (rhomboédres, mais le plus souvent il n'a qu'une structure rayonnée) qui résistent avec beaucoup d'énergie à l'action des réactifs chimiques. La modification amorphe noire ¹ est plus facilement attaquée. Chauffé à l'abri de l'air, le sulfure rouge noircit, puis se volatilise totalement ; le sulfure noir se comporte de même, mais se condense par le refroidissement à l'état cristallisé. Le cyanure de potassium les réduit complètement. Chauffés au contact de l'air, ces deux corps se transforment en acide sulfureux et en métal. Leur meilleur dissolvant est l'eau régale, qui attaque surtout très énergiquement la modification noire ; le liquide renferme de l'acide sulfurique. Le sulfure de sodium les dissout également. L'azotate d'argent ammoniacal colore en noir le cinabre ; ce caractère pourrait être mis à profit pour le distinguer d'autres matières colorantes rouges (voy. § 394 pour les autres réactions de ce composé).

Le *chlorure mercurieux* (protochlorure, calomel) se présente également à l'état amorphe et cristallisé (rhomboédres) ; il est blanc ou jaunâtre pâle ; la modification cristallisée donne un trait jaunâtre lorsqu'on la raye. Insoluble dans l'eau et dans l'alcool, il se volatilise par la chaleur sans fondre au préalable ; sa vapeur est incolore. La lumière le réduit peu à peu ; il est réduit par fusion avec le cyanure, la soude ou la chaux. Les acides étendus le dissolvent avec lenteur ; l'acide chlorhydrique concentré le transforme partiellement en bichlorure ; il se sépare du mercure métallique ; les acides azotique et sulfurique agissent plus énergiquement. Le chlorure de sodium à la longue dissout de même une partie du calomel ; dans tous les cas, le sel mercurieux passe à l'état de sel mercurique. Le chlore, le brome et l'iode le métamorphosent de même en sels mercuriques correspondants. Les alcalis et leurs carbonates, l'eau de

¹ Le sulfure noir de mercure employé en médecine (*Æthiops minéral*) s'obtient par la trituration d'un mélange de mercure et de fleur de soufre ; il renferme du soufre en excès. Le mercure antimonio-sulfuré est un mélange mécanique de sulfure d'antimoine natif et de sulfure de mercure. La préparation peut être considérée comme formée de globules de fleur de soufre recouverte superficiellement de sulfure de mercure.

chaux et de baryte le transforment en une poudre insoluble et noire de protoxyde; l'ammoniaque le convertit en chloramide de mercure noir et insoluble.

Chlorure mercurique (bichlorure, sublimé corrosif). — Cristaux incolores (prismes rhomboïdaux) donnant un trait incolore quand on les raye. Le sublimé fond à 265° et se volatilise à 293° sans altération. L'eau chaude en dissout plus que l'eau froide; l'alcool et l'éther en dissolvent bien plus que l'eau. Les chlorures alcalins et celui d'ammonium favorisent sa dissolution dans l'eau (puisqu'il se forme des chlorures doubles). Les solutions aqueuses ne perdent pas de sel en quantité sensible par l'évaporation à l'air libre. Le sel en solution aqueuse rougit la teinture de tournesol; cette solution, exposée pendant longtemps à la lumière, se transforme partiellement en oxygène, acide chlorhydrique et calomel insoluble. Ce composé est souvent ajouté à l'encre pour empêcher le développement des moisissures; des traverses de chemin de fer imprégnées de ce sel et employées plus tard comme bois de combustion ont provoqué des accidents; ce sont là des faits très regrettables qu'il eût été facile de prévenir.

Le précipité blanc des Allemands, selon le mode de préparation qui a été suivi, est ou fusible ou infusible. Le composé est peu soluble dans l'eau, qui le décompose à la longue; la chaleur en fait dégager de l'ammoniaque, mais ce dégagement a surtout lieu quand on le chauffe avec de la chaux ou de la soude; il se produit en même temps des vapeurs mercurielles. Les acides azotique et chlorhydrique le dissolvent; la potasse et la soude le transforment en un corps jaune qui ne renferme plus que la moitié d'azote et d'hydrogène.

L'azotate mercurieux (protonitrate), cristallisé en cristaux incolores (syst. monoclinique), est peu soluble dans l'eau; il laisse déposer petit à petit de l'oxyde, et il se forme dans les solutions trop étendues un précipité blanc de sel basique. L'azotate mercurique (bi ou deutonitrate) cristallise en tables rhomboïdales solubles dans une faible quantité d'eau, mais donnant un précipité de sel basique jaune (surtout quand il a été préparé par l'oxyde rouge) par l'addition d'une quantité d'eau trop forte.

§ 399. **Dosage du mercure.** — On peut doser le mercure,

soit à l'état de métal, soit à l'état de sulfure ou de calomel.

Le dosage à l'état *métallique* peut se faire par voie sèche ou par voie humide; la voie sèche ne convient que lorsqu'on a beaucoup de composé à sa disposition, ce qui n'est pas le cas d'ordinaire, dans les expertises ¹. Le dosage par voie humide se fait en ajoutant un peu d'acide chlorhydrique aux solutions exemptes d'acide azotique, et faisant bouillir avec du chlorure stanneux. On lave le précipité par décantation; on l'introduit dans une capsule de porcelaine, et on continue l'action du sel stanneux jusqu'à ce que le mercure se soit réuni en globules; on lave à grande eau, on enlève l'excédent d'eau avec du papier à filtre, puis on dessèche dans l'exsiccateur. On pèse à diverses reprises la capsule, jusqu'au moment où les deux dernières pesées n'indiquent plus de changement de poids.

Pour doser le mercure à l'état de *calomel*, il suffit que la solution renferme un sel de protoxyde; l'acide phosphoreux (obtenu par l'exposition à l'air humide du phosphore) réduit très facilement les sels mercuriques à cet état ². La précipitation se fait par l'acide chlorhydrique; un excès d'acide, même d'acide azotique, n'entrave pas la réaction; il suffit de laisser déposer le liquide pendant 12 heures à une température peu élevée, avec le mélange d'acide phosphoreux et d'acide chlorhydrique, pour pouvoir recueillir le lendemain sur un filtre taré le précipité de calomel; 100 parties de ce sel renferment 84,95 de mercure.

Le dosage à l'état de *sulfure* ne peut s'effectuer que dans des liquides ne renfermant que des sels mercuriques. On peroxyde d'abord les sels mercurieux en ajoutant un peu d'eau de chlore, et l'on traite par un courant d'hydrogène sulfuré. Le précipité est recueilli sur un filtre taré, puis desséché avec celui-ci à 100° et pesé; si l'on suppose que le précipité renferme un excès de soufre, on peut l'éliminer par le sulfure de carbone ou le sulfite acide de sodium, s'il y en a beaucoup. (Voy. aussi le procédé de *Riederer*, § 395.)

¹ Voyez, pour les détails, Erdmann et Marchand, *Journ. f. prakt. Chem.*, t. XXXI, p. 385; König, *ibid.*, t. LXX, p. 54, et H. Rose, *Poggendorff's Annal. d. Phys.*, t. CX, p. 546.

² *Poggendorff's Annal.*, t. III, p. 529.

Il existe encore pour doser le mercure une méthode volumétrique qui n'est que peu employée et dont je ne parlerai point ¹.

§ 400. **Séparation du mercure des autres métaux.** — On met à profit la précipitation du mercure à l'état de calomel pour le séparer de l'arsenic, de l'antimoine et de l'étain. On le sépare de l'or en réduisant les deux métaux par n'importe quel procédé et en soumettant le mélange à l'action de la chaleur.

ARGENT

§ 401. **Généralités.** — L'*azotate d'argent* est le sel argente le plus répandu; c'est de lui également que nous aurons à nous occuper presque exclusivement; sa saveur est tellement métallique et tellement désagréable, qu'aucun criminel n'a jamais tenté de se servir de cette préparation. Des empoisonnements accidentels seuls ont été signalés par suite de méprises commises avec des médicaments, des liqueurs employées pour la photographie et pour l'argenture, des encres servant à marquer le linge, etc. La *solution ammoniacale d'azotate d'argent* est usitée pour la teinture des cheveux; le *cyanure double d'argent et de potassium* sert pour l'argenture galvanique; ces deux sels ont été quelquefois l'objet d'une méprise.

§ 402 **Action physiologique.** — L'argent a une grande tendance à se combiner, d'une part au chlore, de l'autre aux matières albuminoïdes ²; ses solutions, comme celles de l'or, se réduisent facilement à l'état métallique sous l'influence de la lumière; il se produit dans cette réaction de l'acide libre et de l'oxygène qui, au moment où il se dégage, a des propriétés oxydantes très énergiques. L'argent se combine de même facilement avec le soufre. Le chlorure et le

¹ Voy. Fleischer, *Traité d'analyse chimique volumétrique*, trad. par L. Gautier, 1880, et Fresenius, *Analyse quantitative*, 5^e éd., Paris, 1885; Fresenius, *Zeitsch. f. anal. Chem.*, t. II, p. 381.

² Lieberkühn, *Müller's Arch.*, 1848, p. 285; Emerson F. Reynolds, *J. of the royal Dublin Soc.*, 1864, n^o 21, p. 249 (en extrait dans *Schmidt's Jahrbücher*, t. CXXVII, p. 1); voy. aussi Löw, *Arch. d. Pharm.*, 1885, p. 112.

sulfure d'argent sont insolubles dans l'eau et les acides étendus. Le chlorure se dissout en petite quantité en présence des chlorures alcalins, par suite de la formation de sels doubles; l'ammoniaque libre le dissout avec la plus grande facilité. Je ne pense pas que l'argent métallique et son sulfure soient attaqués par les liquides du tube digestif; le chlorure et l'iodure d'argent, au contraire, pourront se dissoudre partiellement, grâce à l'influence des albuminates et chlorures alcalins ou ammoniacaux de l'économie; mais la majeure partie de ces sels sera éliminée par les fèces à l'état de sulfure d'argent. C'est à cette combinaison et à l'argent métallique que l'on a attribué la coloration grise que présentent parfois les parois intestinales, à la suite de l'usage des préparations argentiques. Le cyanure d'argent a une action mixte dans laquelle prédomine celle du cyanogène.

§ 403. **Résultats de l'autopsie.** — C'est aux recherches de *Riemel*¹, de *Rozsahegyi*², de *Fragstein*³, de *Jacobi*⁴ et d'autres que nous devons la connaissance des altérations anatomiques dans l'empoisonnement par l'argent. A la suite de l'ingestion de fortes doses de sels d'argent solubles, il se produit facilement des vomissements. On peut s'attendre, dans les cas où l'empoisonnement se termine par la mort, à trouver les parois intestinales et gastriques plus ou moins enflammées; la muqueuse, surtout dans les parties inférieures du tube digestif, présentera une coloration grise. *Bogolowski*⁵ a prouvé que le sel d'argent ingéré pénètre dans le sang, du moins en partie; le même auteur admet que l'hémoglobine est en partie décomposée. Il a démontré également que l'urine des lapins intoxiqués par une préparation argentique était souvent albumineuse et renfermait de l'argent; la vésicule biliaire est d'ordinaire très remplie et contient également ce métal. *Rozsahegyi* a aussi trouvé de l'argent dans l'urine et dans les fèces à la suite d'injections sous-cutanées. *Liouville*⁶ a observé des dépôts d'argent dans le rein, les

¹ *Jahresb. f. Toxicol. u. Pharm.*, 1875, p. 432, et 1876, p. 607.

² *Ibid.*, 1877, p. 538 et 1878.

³ *Berl. Klin. Wochenschr.*, 1877.

⁴ *Arch. f. exper. Path. et Pharm.*, 1878, t. IX, 289.

⁵ *Arch. f. path. Anatomie*, t. XLVI, p. 409.

⁶ *Gaz. méd. de Paris*, 1862, n° 39.

capsules surrénales et le plexus choroïde d'une femme qui, cinq ans auparavant, avait subi un traitement par l'azotate d'argent. *Mayençon* et *Bergeret* ont également démontré que le sel d'argent administré à des hommes et à des lapins se diffuse rapidement dans l'organisme et qu'il est éliminé peu à peu par l'urine et les fèces ¹. *Orfila* prétend avoir retiré de l'argent du foie d'animaux auxquels, quelques mois auparavant, on avait administré de l'azotate d'argent. On ignore si le sang renferme de l'argent à la suite de l'application externe de fortes quantités de préparations argentiques; le cas est douteux, car les matières albuminoïdes de l'épiderme, du derme et des muscles suffisent à transformer une proportion très forte du sel d'argent en une combinaison insoluble qui sera éliminée plus tard par desquamation. Il faudra se rappeler, dans un cas d'empoisonnement chronique, que l'usage interne des préparations argentiques longtemps continué communique à la peau une coloration ardoisée, due à un dépôt de composés argentiques ou d'argent; cette couleur anormale ne disparaît que difficilement au bout de quelques années.

§ 404. **Caractère des taches argentiques.** — Les taches noires que la pierre infernale produit sur la peau se reconnaissent très facilement; elles ne se dissolvent pas dans les acides étendus comme les taches d'encre, mais s'éclaircissent ou disparaissent quand on les humecte avec du cyanure de potassium ou de l'hypochlorite de soude ². Celles dues à l'encre d'imprimerie se ramollissent quand on les frotte avec de l'huile d'amandes douces et peuvent être enlevées en partie.

§ 405. **Cheveux colorés en noir.** — Il suffit d'incinérer les cheveux et d'examiner les cendres pour reconnaître si l'on s'est servi d'une préparation argentique dans le but de leur communiquer une couleur noire.

§ 406. **Destruction de la matière organique.** — L'argent ne saurait être recherché tant que les matières albuminoïdes ne sont pas complètement détruites. Le peu de solubilité du

¹ *Journ. de l'anatomie et de la physiologie*, 1873, p. 389.

² Ces essais peuvent être entrepris également avec les taches qui se trouvent sur le linge.

chlorure d'argent dans les liqueurs très acides et même dans l'acide azotique moyennement concentré rend cette recherche plus difficile, d'autant plus que l'eau reprecipite de ces solutions acides la petite quantité de sel qui s'y était dissoute. Les liquides et les tissus de l'économie renferment toujours une quantité suffisante de chlorures alcalins pour transformer toute la préparation argentique en chlorure, quoiqu'on ne se soit servi que d'acide azotique pur pour la destruction des matières organiques; ce chlorure sera précipité partiellement lorsqu'on diluera le liquide acide.

Les proportions respectives d'argent et la concentration de l'acide chlorhydrique influenceront sur la solubilité totale ou partielle du chlorure d'argent, lorsqu'on se sert du procédé de destruction par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique (§ 339, méthode I). Une pareille solution laisse déposer parfois, lorsqu'elle se refroidit, une partie du chlorure d'argent sous forme d'un précipité *blanc amorphe* qui ne se modifie que peu tant qu'il reste au fond du liquide, mais qui se fonce en couleur et brunit lorsque, recueilli sur un filtre et bien lavé, on l'expose à l'action de la lumière. L'addition d'eau au liquide refroidi détermine souvent un semblable dépôt; mais il reste même dans ce cas une quantité suffisante de sel argentique en solution pour que l'hydrogène sulfuré y produise un précipité noir.

En se servant du procédé de déflagration par l'azotate de potassium (§ 339, méthode XI), on obtiendra, suivant la température, du chlorure d'argent (parfois même de l'azotate) ou de l'argent métallique; ce dernier cas se présentera lorsque la liqueur renferme un excès de base.

Comme il est toujours convenable pour de pareilles recherches, dans lesquelles on n'est pas absolument certain de la présence de l'argent, de suivre une marche qui permette de préparer la matière suspecte de façon à pouvoir y rechercher autant que possible toutes les substances du groupe, je recommande aussi dans ce cas d'effectuer la première destruction des matières organiques à l'aide du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique. On procède exactement comme il a été dit précédemment, mais on a soin de porter son attention sur les points suivants : 1^o La liqueur est-elle limpide ou renferme-t-elle des corps inso-

lubles dont l'aspect rappelle celui du chlorure d'argent?
2° La liqueur limpide à chaud se trouble-t-elle par le refroidissement ou par l'addition d'eau? C'est en prévision de ce fait que je conseille, après la destruction par le chlorate, de filtrer le liquide bouillant et aussi concentré que possible et de ne le refroidir ou l'étendre qu'après les filtrations.

On isole le précipité qui s'est formé dans le premier cas, et qui peut être encore souillé par les matières organiques, on le lave, on le mélange avec du carbonate de sodium ou de potassium, puis on lui incorpore de l'azotate de potassium (ou d'ammonium). On fait déflager la masse desséchée dans un creuset de porcelaine, et l'on donne un coup de feu à la lampe d'émailleur. L'argent sera réduit complètement à l'état métallique surtout si le mélange renfermait un excès de carbonate. Le résidu est repris par de l'eau; les eaux de lavage peuvent renfermer une petite quantité de sel d'argent, lorsque l'opération n'a pas été bien conduite; il ne faut donc les jeter qu'après y avoir recherché ce métal. La partie insoluble, traitée par de l'acide azotique pur, donne une solution d'azotate d'argent; il pourrait rester un peu de chlorure d'argent dans la partie non dissoute si l'on n'avait pas chauffé suffisamment pendant la réduction.

Le précipité qui s'est formé dans le second cas par le refroidissement ou par l'addition d'eau, étant du chlorure d'argent très pur, peut être réduit par un procédé plus expéditif. Filtré après douze ou vingt-quatre heures et bien lavé, on le traite encore humide par une solution de potasse que l'on porte à l'ébullition, en y ajoutant de petites quantités de formiate de soude. L'argent est réduit à l'état métallique, on le lave et on le transforme en azotate. La réduction du chlorure humide (ou fondu) pourrait se faire également à l'aide du zinc ou du magnésium; l'acide sulfurique étendu dissoudra l'excès de zinc; l'argent bien purifié et lavé sera comme précédemment dissous dans de l'acide azotique.

*Gissmann*¹ fait déflager directement avec du salpêtre

¹ Voy. le travail déjà cité de Jacobi, et en outre *Lehmann, Zeitsch. f. physiol. Chemie*, t. VI, p. 1 (1882), et *Ibid.*, *Recherche du mercure et du plomb dans l'urine*.

(et de la soude) les organes dans lesquels l'argent doit être recherché, il dissout la masse fondue, filtre, évapore le liquide filtré avec de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que celui-ci commence à se volatiliser, il étend avec de l'eau, ajoute quelques gouttes de chlorure de platine et ensuite du zinc pur, qui sépare l'argent. Celui-ci, ayant été redissous dans l'acide azotique, est précipité par l'acide chlorhydrique; le précipité de chlorure d'argent est redissous dans l'ammoniaque, la solution est filtrée, afin de séparer le plomb qui peut être présent, et le chlorure d'argent est de nouveau séparé par l'acide azotique. Du résidu du traitement par l'eau de la masse fondue, il extrait l'argent par l'acide azotique et le précipite par le chlorure de sodium.

§ 407. **Précipitation par l'hydrogène sulfuré.** — La liqueur résultant de la destruction des matières organiques par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse (après filtration du précipité de chlorure d'argent, s'il y a lieu) est traitée par un courant d'hydrogène sulfuré; il se produit du sulfure *noir* d'argent qui se tasse facilement; on décante le liquide et on lave avec soin le dépôt. Ce précipité est insoluble dans l'ammoniaque, les sulfures d'ammonium et de potassium et l'acide chlorhydrique modérément étendu. L'acide azotique de concentration ordinaire le transforme rapidement à chaud en azotate.

§ 408. **Réactions caractéristiques des sels d'argent.** — Nous avons transformé dans tous les cas la préparation argentique en une solution acide d'azotate d'argent; il nous reste à chasser l'excès d'acide par l'évaporation; on peut même légèrement fondre le résidu. La solution aqueuse bien *neutre* est soumise à l'action des réactifs suivants.

1. L'ammoniaque donne un précipité brun, très soluble dans un excès de réactif.

2. L'acide chlorhydrique et les chlorures alcalins produisent un précipité blanc caillebotté de chlorure d'argent, soluble dans l'ammoniaque, le cyanure de potassium ¹ et

¹ Cette solution peut être soumise à l'électrolyse; l'électrode négative est un fil de cuivre, l'électrode positive une baguette de graphite; un élément de Daniel suffit. Il faut s'assurer que le dépôt blanc métallique ne se volatilise pas. Nicklès, *Compt. rend.*, 1863.

l'hyposulfite de sodium. Le précipité devient violet à la lumière; on peut le fondre sans qu'il se décompose. La calcination avec de la soude, du charbon ou les corps réducteurs le transforme en argent métallique. On peut encore réduire le chlorure récemment précipité et humide par une solution de glucose ou de formiate alcalin. Le bromure de potassium donne dans la solution argentique un précipité jaunâtre; l'iode, un précipité jaune.

3. Le cuivre se recouvre d'un enduit blanc d'argent métallique qui ne se volatilise pas par la chaleur. Le fer, le zinc, le magnésium, le sulfate ferreux, l'acide sulfureux et d'autres corps réducteurs précipitent de l'argent métallique de la solution argentique. Sur cette réaction repose un procédé imaginé par *Mayençon* et *Bergeret* pour la recherche de l'argent dans l'urine, etc. Ces chimistes laissent séjourner pendant un certain temps dans le liquide une baguette de zinc ou de magnésium entourée d'un fil de platine. Ils transforment l'argent déposé sur le platine en chlorure au moyen du gaz chlore ou en azotate avec des vapeurs d'acide azotique, ils appuient le fil de platine sur du papier à filtrer, humecté avec de l'ammoniaque étendue ou de l'eau, et ils rendent l'argent visible sur le papier au moyen d'une solution de phosphore dans le sulfure de carbone¹, ou à l'aide d'acide pyrogallique, ou bien encore avec de l'hydrogène impur (gaz d'éclairage). Limite de la sensibilité 1/20000. L'or, le palladium, le plomb, le bismuth et le cuivre peuvent être décelés de la même manière.

4. L'hydrogène sulfuré et le sulfure d'ammonium précipitent du sulfure d'argent noir, qui se distingue des sulfures stanneux et auriques par son insolubilité dans le sulfure d'ammonium. Le cyanure de potassium calciné avec le sulfure desséché régénère de l'argent, qui ne se volatilise pas à cette température, même dans un courant d'hydrogène; ce métal ne saurait donc être confondu un seul instant avec l'arsenic, l'antimoine ou le mercure.

¹ Gissmann objecte que le trait produit sur le papier à filtrer est rarement tout à fait incolore et qu'on ne peut employer le phosphore en solution dans le sulfure de carbone qu'autant que celui-ci est exempt d'hydrogène sulfuré.

Les réactions suivantes ne doivent être tentées que lorsqu'on a encore du liquide à sa disposition.

5. Potasse ou soude : Précipités bruns d'oxyde, insolubles dans un excès de réactif.

6. Carbonates alcalins : Précipité de carbonate d'argent blanc soluble dans l'acide azotique.

7. Carbonate d'ammonium : Précipité blanc, soluble dans un excès de réactif.

8. Phosphate de sodium : Précipité jaune, soluble dans l'ammoniaque et l'acide azotique.

9. Ferrocyanure de potassium : Précipité blanc.

10. Ferricyanure : Précipité rouge brun.

11. Cyanure de potassium : Précipité blanc caséux, soluble dans un excès de réactif.

12. Chromate de potassium : Précipité rouge brun, soluble dans l'acide azotique et l'ammoniaque.

13. L'aldéhydate d'ammonium réduit les solutions étendues en un miroir métallique très brillant. Cette réaction peut être mise utilement à profit pour la préparation d'une *pièce de conviction*.

§ 409. **Sous quel état l'argent a-t-il été introduit dans l'économie ?** — Le chimiste ne peut espérer déterminer la nature de la préparation argentique qui a été ingérée que s'il a pu obtenir quelques indices relatifs à la présence de l'acide azotique, du cyanogène, de l'iode, etc. Même après avoir réussi à isoler par les essais préliminaires du chlorure d'argent, il devra toujours se rappeler que ce corps a pu prendre naissance dans le tube digestif lui-même par la décomposition d'un autre sel d'argent. L'autopsie facilitera parfois la solution de la question; le chlorure d'argent en effet n'est absorbé que dans les parties assez éloignées du tube digestif, et, si de l'azotate d'argent avait été ingéré, les muqueuses buccale et gastrique présenteraient certainement des traces d'une irritation plus ou moins profonde; on pourra également rencontrer dans ces parties quelques résidus non encore modifiés d'un composé insoluble. L'expert devra se demander si l'argent trouvé dans une expertise ne provient pas de la solution d'une pièce de monnaie ou d'un autre objet, qui séjournait peut-être depuis assez longtemps dans l'estomac, et qui a échappé à l'examen physique.

L'argent est un des métaux que l'on pourra toujours rechercher dans les produits d'une exhumation.

§ 410. **Caractères des préparations argentiques.** — L'argent métallique a une couleur et un éclat caractéristiques; il peut cristalliser dans le système régulier (hexakis-octaèdre quand il est séparé par l'électrolyse); sa densité est de 10,50; il fond à 1,000°, se volatilise à une température supérieure et présente le phénomène du rochage lorsqu'il se refroidit brusquement. L'air n'a aucune action sur lui.

L'azotate d'argent cristallise en tables rhomboïdales incolores, ne renfermant pas d'eau de cristallisation; il est soluble dans son poids d'eau. La solution a une saveur métallique très désagréable et se décompose à la lumière en donnant un précipité noir. La chaleur le décompose quand on dépasse la température à laquelle il fond; la décomposition se fait avec explosion lorsque le sel est mélangé avec du charbon ou des matières organiques.

§ 411. **Dosage de l'argent.** — L'argent peut être dosé sous forme de chlorure ou de sulfure. Les deux procédés exigent que l'argent soit isolé, au préalable, à l'état de métal ou de sulfure, que l'on retransforme en azotate à l'aide de l'acide azotique; on évapore l'excès d'acide et l'on reprend par de l'eau. Cette nouvelle solution est traitée par l'hydrogène sulfuré; le précipité, recueilli aussi vite que possible sur un petit filtre taré, est traité par un peu de sulfite de sodium (*Lawe*), si l'on avait à redouter la présence de soufre libre. Le précipité de sulfure d'argent bien lavé est desséché à 100° et pesé; il renferme 87,07 pour 100 d'argent.

On dose l'argent à l'état de chlorure en le précipitant, à l'aide de l'acide chlorhydrique, de la solution acidifiée par l'acide azotique; le précipité est abandonné à l'abri de la lumière pour qu'il se tasse, puis jeté rapidement sur un filtre taré. On le pèse après dessiccation à 110°¹. 100 de chlorure d'argent correspondent à 75,28 d'argent. On peut également détacher le chlorure du filtre et le calciner dans un creuset de porcelaine.

¹ Voy. Wittstein, *Zeitsch. f. anal. Chem.*, t. II, p. 157.

PLOMB

§ 412. **Généralités.** — Les empoisonnements aigus dus aux préparations plombiques sont assez rares, ce qui s'explique par la saveur désagréable de ces composés et la dose élevée qu'il faut employer pour amener la mort. Des empoisonnements chroniques au contraire se produisent très fréquemment. Le plomb est un des métaux les plus employés dans l'industrie, mais il ne résiste pas autant qu'on le pensait autrefois aux influences chimiques et physiques. Ce métal ou ses composés sont souvent inhalés en vapeurs ou en poussière dans les établissements métallurgiques, dans les verreries (la cire à cacheter et les bougies colorées par le minium dégagent des vapeurs plombifères par leur combustion); il se produit de même fréquemment des poussières saturnines dans les ateliers de peinture, les poteries et dans les imprimeries ¹. Le plomb est attaqué par un grand nombre d'agents chimiques. L'eau distillée et purgée d'air n'attaque pas ce métal; mais l'eau qui sert aux besoins culinaires, eau qui est aérée et renferme en dissolution des quantités variables de sels inorganiques (quelquefois même des matières organiques), en dissout des proportions relativement assez notables. Dans beaucoup de localités on a été obligé par mesure d'hygiène de proscrire sévèrement l'usage des réservoirs ou des tuyaux de conduite en plomb ². On a vu souvent se produire des accidents dus à

¹ Archambault, *Journ. de ch. méd.*, 1870, p. 221.

² Des travaux nombreux ont été entrepris pour élucider cette question; je vais citer les principaux; les résultats sont très souvent contradictoires: Christison, *A treatise of poisons*, 1845, p. 515. — *Handwörterbuch für Chem.*, article PLOMB. — Elsner, *Tech. Mitth.*, 1854 et 1856. — Graham Otto, t. II, 3^e édit., p. 312. — Calvert dans *Dingler's Polyt. Journ.*, 1862. — Kersting, *Corresp. Blatt. d. Rigaer naturw. Ver.*, 1863. — Max Pettenkofer, *Pharm. Zschf. f. Russland.*, IV, p. 42. — Köhler, *Zschf. f. ger. Naturwiss.*, 1868, t. XXXI, p. 346. — Pappenheim, *Die bleiernen Ustensilien für das Hausgebrauchwasser*, Berlin, 1868. — Hirschwald, *Etude approfondie des conditions qui favorisent la solution du plomb.* — Reinwillier, *Empoisonnement des eaux potables par le plomb*. Paris, 1870. — Schneider, *Arch. f. Pharm.*, 1884, p. 185.

Je crois qu'on peut regarder comme établies les propositions suivantes: L'eau dissout d'autant plus de plomb qu'elle est plus pauvre en sels calcaires et plus riche en acide carbonique; cette règle comporte cependant de nombreuses exceptions lorsque l'eau renferme des matières

la coutume fâcheuse qu'ont certains fabricants d'entourer avec des feuilles de plomb des corps organiques humides ou

organiques en solution. Une eau dure et non aérée peut être complètement inoffensive lorsqu'elle s'écoule par une conduite en plomb; mais par son séjour dans un réservoir de ce métal elle acquiert des propriétés toxiques dues à l'influence de l'air. Les eaux calcaires revêtent l'intérieur des conduites et des réservoirs de dépôts insolubles qui protègent le métal contre une action ultérieure; mais il convient de ne pas trop se fier à cette action préservatrice, car le carbonate de plomb s'écaille et se détache facilement dans certains cas. Je crois utile de résumer ici les expériences de Pappenheim :

De l'eau distillée sulfureuse ou privée d'oxygène n'attaque pas ce métal. L'eau distillée *oxygénée* attaque le plomb; le métal se recouvre d'un enduit d'oxyde et l'eau dissout en même temps une certaine quantité d'hydrate d'oxyde. L'intensité de l'oxydation dépend de la surface du métal, de la proportion d'oxygène contenue dans l'eau et de la facilité avec laquelle ce gaz peut être remplacé lorsqu'il a été absorbé. L'eau additionnée d'une faible quantité de *potasse*, de *baryte* et de *chaux*, attaque le plomb avec beaucoup d'énergie; le métal reste blanc; le liquide renferme les combinaisons solubles que ces bases forment avec l'oxyde de plomb. L'eau acidulée faiblement par de l'*acide chlorhydrique* attaque le plomb au contact de l'air; le métal se recouvre d'une couche translucide de chlorure. L'eau aiguisée d'*acide sulfurique* se comporte comme l'acide chlorhydrique, mais la couche de sulfate qui se forme est opaque. L'eau chargée d'*acide carbonique* recouvre le métal d'un enduit gris foncé; il se forme des dépôts blancs abondants, mais l'eau ne retient presque pas de métal en solution. L'eau *aérée* et ne renfermant que peu d'*acide carbonique* donne naissance à un mélange de carbonate basique, d'oxyde et d'hydrate d'oxyde; il se produit en même temps une petite quantité d'azotite, qui provient probablement de l'oxydation des sels ammoniacaux. Les toitures en plomb se comportent de la même manière : les composés plombiques qui se forment sont alternativement mouillés et séchés; aussi se détachent-ils très facilement; la toiture devient blanche au bout d'un certain temps et se fendille. L'eau ne dissout une partie de ces écailles que lorsqu'elles sont très minces; des plaques épaisses résistent souvent plusieurs journées à l'action dissolvante de l'eau. L'auteur a renfermé en vases clos un mélange à parties égales d'*eau aérée* et d'*eau saturée d'acide carbonique*; au bout d'une quinzaine, le plomb était devenu gris; l'eau avait dissous de $1/20000$ à $1/30000$ de carbonate ou d'hydrate d'oxyde de plomb. La présence du fer n'empêche pas l'attaque du métal, mais le composé plombique soluble est de suite reprécipité à l'état métallique. Les *matières organiques suivantes* : sucre, alcool, urée, salicine, extraits neutres, matières solubles du bois des conifères, dissoutes dans de l'eau aérée, ont plutôt entravé que favorisé l'oxydation du plomb; ce fait n'est vrai qu'autant que les matières organiques ne se transforment pas elles-mêmes. L'eau aérée renfermant des *carbonates*

qui attirent facilement l'humidité, comme le chocolat, le tabac à priser, des conserves alimentaires, etc. ¹. (Toile teinte au

acides agit à peu de chose près comme l'eau chargée d'acide carbonique. Une eau qui renferme par litre 0,120 gr. de bicarbonate de sodium (ou de chaux) ne dissout pas de plomb, même alors qu'elle contient des matières organiques, de l'azotite et du chlorure d'ammonium. Les solutions *concentrées* de sulfates d'ammonium, de sodium, de magnésium ou d'aluminium, d'azotates de potassium, ammonium ou magnésium, d'acétates de potassium ou de sodium dissolvent du plomb. Ce métal est attaqué de même par les solutions au 1/2000 des sulfates de potassium, ammonium, calcium, magnésium et aluminium, dès azotates de potassium, d'ammonium, de calcium, de strychnine et de brucine, de chlorure de calcium, d'ammonium, d'aluminium et d'acétate de sodium. Ne dissolvent pas de plomb les solutions *concentrées* de chlorure de sodium, de carbonates neutre et acide de sodium, de chromate et de bichromate de potassium, de phosphate de sodium et les solutions au 1/2000 du chlorure et des carbonates neutres ou acides de sodium. On remarque que, lorsqu'une eau renferme à la fois des acides et des sels neutres ou acides, la réaction chimique se passe d'abord comme s'il n'y avait que des sels.

Pappenheim a cherché à expliquer les résultats discordants obtenus par les divers auteurs, en admettant qu'on n'avait pas toujours opéré avec du plomb très pur (la présence d'un métal étranger modifie parfois les réactions de certains sels) ou que la surface de ce dernier n'avait pas toujours été nette, qu'elle pouvait être grasse, etc.

L'auteur a terminé son travail en étudiant l'efficacité des divers vernis protecteurs que l'on a proposés; le caoutchouc et la gutta-percha se brisent trop facilement; l'étamage n'est jamais parfait et laisse des places dénudées; la sulfuration des conduits ne vaut pas davantage, puisque le sulfure s'écaille en partie et en partie se sulfatise. La filtration par le charbon est très lente et n'enlève pas tout l'hydrate d'oxyde; la précipitation par le fer exige un temps trop long. L'auteur conclut qu'un enduit de paraffine peut seul rendre quelques services dans un certain nombre de cas; je renvoie à la lecture de l'original pour ce qui a trait à cette dernière question. Schneider réfute cette opinion d'après laquelle les incrustations dont se recouvrent peu à peu les conduits en plomb empêchent toute action ultérieure de l'eau sur ce métal. — Relativement à l'action des solutions salines étendues sur le plomb, voyez en outre Meier, *Chemical News*, t. XXV, p. 292 (1872), et *Arch. f. Pharm.*, t. III (3^e série), p. 26 (1873), et plusieurs mémoires dans l'année 1874 des *Comptes rendus*.

En somme, *il faut toujours recourir à l'analyse chimique et à l'examen physiologique pour décider qu'une eau conservée au contact de parois plombifères est ou n'est pas toxique. Les considérations théoriques seules ne permettent pas de résoudre cette question.*

¹ Flinzer a analysé dix échantillons de tabac à priser renfermés dans

chromate de plomb employée pour l'emballage des jambons d'Amérique.) L'usage de vases en plomb doit être sévèrement proscrit dans les brasseries, débits de vin, cuisines de restaurant, etc. Les vases étamés présentent également des dangers, car nous avons vu (§ 379) que l'étamage ne se faisait que rarement avec de l'étain pur. *A. Gautier, Schützenberger et Boutmy* ont constaté que les conserves de viande, les pâtés, les homards, etc., transportés dans des boîtes en fer-blanc renferment du plomb provenant de la soudure, qui en contient 10 à 60 pour 100 (l'étain du fer-blanc renferme aussi un peu de plomb). Il paraît que l'on emploie des alliages plus riches en plomb pour les boîtes de conserve comme celles dont se servit pendant longtemps la marine française¹. On ne devrait jamais employer les grains de plomb pour nettoyer les bouteilles; très souvent ils se logent dans le fond et passent inaperçus surtout quand le verre est foncé; le vin et la bière que l'on y introduit plus tard attaquent le plomb, qui, en outre, comme on l'a déjà dit, renferme de l'arsenic. *Hassenstein* et moi nous avons fréquemment rencontré, dans des bouteilles de porter venant d'Angleterre, des grains de plomb fortement corrodés à leur surface, de sorte qu'une quantité de plomb assez grande avait dû entrer en dissolution dans le porter².

Le cristal et les vernis qui se trouvent sur les poteries communes renferment du silicate de plomb, obtenu à l'aide de la litharge ou du minium; ces vernis ne résistent pas plus à l'attaque de l'eau aérée qu'à celle des acides (vinaigre)

des enveloppes métalliques; cinq enveloppes étaient des feuilles d'étain très pur, deux étaient de l'étain plombifère et trois du plomb pur. Le tabac renfermé dans ces dernières contenait 0,76 pour 100 de plomb dans les parties voisines de l'enveloppe, et 0,31 dans les parties centrales (*Zch. f. ger. Medic.*, nouv. série, t. IX, p. 175). Plomb dans les aliments, voy. *Zeitsch. d. allgem. Oesterreich. Apoth. Ver.*, 1882, p. 233, et *Arch. d. Pharm.*, 1882, t. XX, p. 535.

¹ *Union pharmaceutique*, t. III, p. 419 (1881).

² Des bestiaux furent empoisonnés parce qu'ils avaient avalé accidentellement des feuilles de plomb qui avaient servi à l'emballage du thé. *Gartwright, Edinburgh Veter. Review*, 1863. Potain et Homolle décrivent un cas d'empoisonnement subaigu chez un homme qui avait avalé une balle de plomb. *Annal. d'hygiène publique*, t. XV, p. 1.

qui sont contenus dans nos préparations culinaires ¹. Les ustensiles qui sont recouverts d'une couche de peinture au blanc de plomb ou au minium ne devraient jamais être mis en contact avec des liquides acides destinés à être ingérés ². (Bonbons, pains à cacheter colorés avec des couleurs à base de plomb — jaune de chrome, etc. Cartes de visite glacées avec une préparation contenant de la céruse; plomb dans de la farine qui avait été préparée avec une meule dont les fissures avaient été comblées avec du plomb. Vin lithargé ³.) Des accidents saturnins assez fréquents sont dus à l'emploi des préparations plombiques comme cosmétique pilaire ou cutané (blanc de fard, etc.) ⁴. *Hitzig* prétend même que sept personnes, qui avaient été en contact avec du crin teint en noir, ont été intoxiqués ⁵. Enfin, la toile cirée blanche dont on fait usage pour garnir les berceaux des enfants, etc., renferme aussi du plomb.

§ 413. **Composés plombiques.** — On voit que les circonstances dans lesquelles peuvent se produire des empoisonnements aigus ou chroniques sont des plus variées. Les composés qui provoquent ces accidents sont très nombreux; je me contenterai de nommer ceux que l'on a signalés le plus fréquemment : le *plomb métallique*, les *verniss de silicate*, les *oxydes* (massicot et litharge); le *minium*, le *peroxyde de plomb* (oxyde puce); le *carbonate* (céruse); le *sulfure*, le *phosphate*, les *chromates* (jaunes ou rouges), l'*iodure*; tous ces

¹ *Aertzl. Intellig. Blatt. f.* 1869; *Buchner's Rep. f. Pharm.*, t. XIX; *Med. Ctb.*, 1869, p. 400; *Dublin Journ. of med. sciences*, t. LXIII, p. 77; *Dingler's Polyt. Journ.*, t. CCXXIII, p. 98.

² Plusieurs ouvriers ont été empoisonnés pour avoir bu du cidre préparé à l'aide d'une meule plombifère (*Pharm. journ. and trans.*, t. IX, p. 395). — Empoisonnement dû à l'ingestion d'une bière qui avait été abandonnée au contact d'un mastic renfermant du minium (Taylor, *Lancet*, 1871, n° 19). — Décoction de gingembre refroidie dans des réservoirs en plomb et ayant produit des accidents (Kellar, *Glasgow med. journ.*, 1871, p. 123). Voy. aussi Bambecke, Dumoulin et Morel, *Bull. de la Soc. de méd. de Gand*, 1877. Plomb des siphons à eau de Seltz, voy. Thomsen, *Pharm. journ. and trans.*, t. VIII, p. 353 (1877), et Gautier, *Union pharmaceutique*, t. V, p. 44.

³ *Jahresber. f. Toxicol u. Pharm.*, 1877, p. 534.

⁴ Schotten, *Virch. Arch.*, t. XVIII, p. 177.

⁵ *Studien üb. Bleivergiftung*, Berlin, 1868.

composés sont insolubles. L'azotate, l'acétate neutre (sucre de Saturne) et le sous-acétate (eau de Goulard) sont au contraire solubles. On a signalé encore un empoisonnement à forme lente dû à l'application, sur une grande surface, d'un *emplâtre à base de plomb*; on ne doit pas oublier qu'un grand nombre de préparations pharmaceutiques ou cosmétiques renferment des composés plombiques solubles ou insolubles (cérat saturnin, pommades à la céruse, blanc de fard, etc.).

§ 414. **Analogie des sels de plomb et d'argent.** — La tendance que possèdent les préparations de ces deux métaux à se combiner avec les matières albuminoïdes et les chlorures est très grande; c'est là une analogie, mais nous ne devons pas oublier que le chlorure de plomb est faiblement soluble dans l'eau. Le plomb s'oxyde plus facilement que l'argent, par contre il se réduit plus difficilement à l'état métallique. L'azotate de plomb est moins caustique que l'azotate d'argent. Le sulfate de plomb est bien moins soluble que celui d'argent; mais les deux sulfures possèdent des propriétés à peu près identiques.

On voit par suite que, à côté de grandes analogies, il existe cependant des différences assez tranchées. Tous les composés insolubles de ce métal (sauf peut-être l'oxyde puce) se dissolvent dans les sucs digestifs acides; le plomb métallique lui-même paraît être attaqué, mais cela n'est pas certain.

§ 415. **Symptômes de l'empoisonnement par le plomb.** — Nous ne connaissons pas la combinaison saturnine qui résulte de la réaction des sucs digestifs et pénètre dans le sang; il est probable cependant que le plomb se transforme en un chloro-albuminate soluble. Le métal se retrouve dans les poumons, dans le foie, dans les reins, les muscles et les os; le système osseux et le foie paraissent seuls avoir une affinité d'élection pour les composés plombiques. *Gusserow* a constaté que ce dernier peut en absorber des quantités considérables; on peut expliquer ce fait, jusqu'à un certain point, en admettant que le plomb peut remplacer le calcium dans ses combinaisons; l'apatite, la pyromorphite, l'aragonite et le carbonate de plomb sont en effet isomorphes (plombo-calcite). Une partie du plomb est certainement éliminée par l'urine, qui devient albumineuse et quelquefois

ictérique ¹; mais il est probable qu'une quantité considérable est excrétée avec les fèces, où elle se trouve en partie à l'état de sulfure de plomb. On ne sait pas encore exactement si du plomb est éliminé par la salive et d'autres excréments. *Nowart* n'a pas trouvé de plomb dans la salive dans l'intoxication saturnine. *Annuschat* a montré que ce métal est éliminé par la bile.

§ 416. **Autopsie.** — Les modifications pathologiques qu'entraîne à sa suite l'empoisonnement aigu par le plomb ne sont que peu connues ². Les muqueuses du tube digestif seront plus ou moins enflammées, mais bien moins énergiquement que dans les empoisonnements par l'argent; on pourra rencontrer par places des masses blanches de chloro-albuminate de plomb. L'empoisonnement chronique peut être diagnostiqué assez facilement; les muqueuses se dessèchent, une constipation opiniâtre en est la suite, la peau prend une teinte ictérique grise, la salivation est augmentée; l'haleine prend une odeur métallique nauséabonde; les gencives s'entourent d'un liseré bleu ardoisé caractéristique, le ventre se rétracte; il se produit des coliques très vives, des crampes et quelquefois des paralysies des extrémités. On a signalé à l'autopsie un état catarrhal et une teinte jaune de la muqueuse intestinale; l'intestin est quelquefois rétréci en divers points; le cerveau peut être hyperémié.

§ 417. **Destruction des matières organiques.** — Le procédé indiqué pour la recherche de l'argent peut servir également pour celle du plomb; le mélange de chlorate de potasse ³ et d'acide chlorhydrique dissoudra facilement tous les composés plombiques, même le métal, lorsque ce der-

¹ En suivant la méthode dont nous parlerons plus loin, *Gusserow* a pu découvrir du plomb dans l'urine d'un chien qui avait absorbé journellement 2 gr. de sulfate de plomb pendant vingt-sept jours. Voy. aussi *Chem. Centralbl.*, 1882, p. 602; *Zeitschr. d. alleg. oesterreich. Apoth., Ver.*, 1883, n° 13, et *Annuschat*, *Arch. f. exp. Pathol. u. Pharm.*, t. X, p. 26.

² Relativement aux effets du plomb sur les animaux, voy. *Harnack*, *Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak.*, t. IX, p. 152 (1878), et *Moreau*, *Gazette des Hôpitaux*, 49^e année, n°s 46 et 56.

³ Il ne faut pas oublier que le chlorate de potasse du commerce peut contenir du plomb.

nier est finement divisé. Le chlorure de plomb qui se produit ainsi reste presque toujours en solution dans le liquide acide; en le filtrant bouillant, on n'aura jamais à craindre qu'il reste sur le filtre du chlorure, insoluble. Le refroidissement de la liqueur, surtout quand on la dilue, peut amener au contraire une précipitation de chlorure qui se distingue de celui d'argent par son aspect cristallin et sa grande solubilité dans l'acide chlorhydrique. La précipitation ne sera en tout cas jamais complète et l'on pourra continuer la recherche du toxique dans le liquide filtré, à l'aide de l'hydrogène sulfuré.

Le chlorure insoluble qui serait resté sur le filtre avec les matières non attaquées sera mélangé avec de la soude et de l'azotate d'ammonium; la masse desséchée est soumise à la déflagration et se convertira, suivant la température, en azotate ou azotite de plomb; il peut même se produire du plombite de sodium soluble¹. Le résidu dissous dans l'eau est acidulé par de l'acide azotique et soumis à l'action de l'hydrogène sulfuré.

§ 418. **Précipitation par l'hydrogène sulfuré.** — Le précipité noir de sulfure de plomb qui s'est produit dans l'un ou dans l'autre cas a une certaine tendance à se transformer en sulfate; il convient par suite de filtrer très rapidement. Ce précipité est insoluble dans l'ammoniaque, le carbonate d'ammonium, le sulfure d'ammonium et les sulfures alcalins; l'acide chlorhydrique ne l'attaque que faiblement. L'acide azotique bouillant le dissout partiellement à l'état d'azotate, mais il se forme toujours un peu de sulfate; on évapore avec précaution jusqu'à siccité et l'on reprend par de l'eau aiguisée de 1 à 2 gouttes d'acide azotique. Le sulfate de plomb insoluble pourra alors être séparé par décantation et soumis aux réactions suivantes : l'hydrogène sulfuré le colorera en noir; il se dissoudra dans la potasse, l'acide chlorhydrique bouillant et le tartrate acide d'ammonium; le carbonate neutre ou acide de sodium le transformera en carbonate; le chromate de potassium en chromate de plomb jaune, soluble dans la potasse. Le précipité dû à

¹ Cela peut aussi arriver si l'on a employé de prime abord la méthode XI pour la destruction des substances organiques.

l'hydrogène sulfuré est presque toujours mélangé à des matières organiques; pour le purifier, on ajoute un peu d'azotate d'ammonium à sa solution azotique ¹; on évapore et on calcine le résidu dans un creuset en porcelaine. Le résidu sera dissous, comme nous l'avons dit précédemment, dans de l'eau faiblement acidulée par de l'acide azotique. L'hydrogène sulfuré produit dans les solutions de chlorure de plomb un précipité *rouge* ou *brun* de chloro-sulfure, qui ne devient noir, en se transformant en sulfure de plomb pur, que lorsque le liquide est sursaturé de gaz; la précipitation se fait plus rapidement que celle des sulfures d'arsenic et d'antimoine; mais elle n'est pas toujours complète (*Rottwell*). *Pappenheim* dit que la réaction de l'hydrogène sulfuré n'est pas visible avec des solutions diluées au 1/200000, mais qu'elle est très manifeste avec des solutions au 1/100000, lorsqu'on regarde le liquide dans le sens de la longueur du tube sous une épaisseur d'environ 1 décimètre.

§ 419. **Caractère des sels de plomb.** — La solution d'azotate de plomb est soumise à l'examen des réactifs suivants :

1. L'acide sulfurique et les sulfates solubles la précipitent en blanc; nous avons vu précédemment quels étaient les caractères de ce précipité.

2. L'acide chlorhydrique et les chlorures solubles produisent un précipité blanc de chlorure insoluble dans l'ammoniaque (celui d'argent est soluble) et ne noircissant pas comme le calomel. Cet essai peut se faire très bien avec le chlorure qui aurait pu se déposer par le refroidissement ou par la dilution du liquide primitif. On peut encore soumettre à l'action du chalumeau le mélange de ce précipité avec du carbonate de sodium sec; à la flamme de réduction on obtient un globule métallique qui se laisse facilement aplatir; ce globule chauffé à la flamme d'oxydation s'oxyde et recouvre le charbon d'une auréole jaune rougeâtre. Ces réactions sont du reste communes à tous les composés plombiques.

3. Chromate de potassium : Précipité jaune qui se dissout dans de la potasse.

¹ Il faut en ajouter une quantité suffisante pour remédier à une volatilisation du plomb.

4. Iodure de potassium : Précipité jaune, qui se dissout à chaud et se précipite par le refroidissement sous forme de paillettes d'un jaune d'or éclatant.

5. Ferrocyanure de potassium : Précipité blanc.

6. Cyanure de potassium : Précipité blanc, qui n'est pas soluble dans un excès de réactif, comme celui d'argent.

7. Ammoniaque : Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.

8. Carbonates alcalins : Précipité blanc, soluble dans un excès de potasse ou de soude.

9. Potasse ou soude : Précipité blanc d'hydrate d'oxyde de plomb (le précipité est brun avec l'argent, jaune avec les sels mercuriques et noir avec les sels mercureux); ce précipité se dissout dans un excès de réactif, surtout à chaud, ce qui le distingue de l'oxyde de bismuth.

10. Le zinc ou le magnésium précipitent le plomb de ses solutions; il ne se forme pas d'hydrure volatil; on pourra par suite retirer le plomb du résidu de l'appareil de *Marsh*, mais seulement quand on se sera assuré de la parfaite pureté du zinc employé (le zinc est souvent plombifère).

§ 420. **Pièce de conviction.** — Le chlorure de plomb séparé par le refroidissement, le sulfure de plomb et le globe métallique obtenu par le procédé indiqué au § 419 pourront servir comme *pièce de conviction*.

§ 421. **Procédé de Gusserow.** — *Gusserow*¹ s'est servi de l'électrolyse pour isoler le plomb à l'état métallique du liquide obtenu par la réaction du chlorate. On peut employer le dialyseur de *Graham*, en versant dans le vase extérieur de l'eau aiguisée par de l'acide sulfurique; deux lames de platine sont placées l'une à la partie inférieure, l'autre à la partie supérieure du parchemin végétal, et reliées à l'aide de fils de platine, la première avec le pôle positif d'une pile de Grove de 4 éléments, la seconde avec le pôle négatif. Cette dernière se recouvre au bout de 8 à 15 heures d'un enduit gris ou noir de plomb; on doit s'assurer qu'une lame fraîche re-

¹ Virchow, *Arch. f. pathol. Anat.*, t. XXI, p. 444. Sur la séparation électrolytique du plomb, voy. en outre Riche, *Annal. de chimie et de physique*, 5^e série, t. XVIII, p. 500, et Classen et Reis, *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, t. XIV, p. 1622 (1882); Schucht, *Zeitsch. f. anal. Chem.*, t. XXII, p. 84.

placée dans le liquide reste brillante, car l'opération ne se termine pas rapidement. L'acide azotique bouillant dissout le plomb; l'azotate évaporé à siccité est redissous dans de l'eau et examiné par les réactifs indiqués au § 419. *Mayençon* et *Bergeret*, *Parodi* et *Mascagni* séparent le plomb par électrolyse d'une solution sursaturée par la potasse ou la soude, en plaçant dans la liqueur un fil de platine enroulé autour d'une baguette d'aluminium (voy. § 395, 3). Un papier humecté d'iodure de potassium est jauni par le fil de platine recouvert de plomb lorsqu'il a été traité comme pour le mercure; il est ensuite noirci par l'hydrogène sulfuré. Limite de la sensibilité, 1/150000.

§ 422. **Examen d'une eau plombifère.** — L'analyse d'une eau plombifère se fait très aisément en réduisant à un volume de 200 centimètres cubes 5 à 10 litres d'eau, aiguisés par 15 à 20 gouttes d'acide azotique; l'évaporation se fait dans une capsule de porcelaine chauffée au bain-marie ou au bain de sable. On continue l'évaporation par petites portions dans une petite capsule en porcelaine capable de supporter une température élevée. Le résidu renferme souvent des matières organiques; un traitement par l'acide azotique concentré suffit à les détruire lorsqu'il n'y en a que peu; l'addition d'azotate d'ammonium est nécessaire quand il y en a des quantités plus fortes; cette addition se fait quand le liquide est réduit à 200 c. c.; on dessèche avec ce sel et on chauffe le résidu jusqu'à ce qu'il ne se volatilise plus rien. Le résidu renferme les sels contenus dans l'eau à l'état d'azotates et de sulfates; les eaux renfermant presque toutes des sulfates, nous devons nous attendre à obtenir, sinon tout, au moins une notable partie du plomb à l'état de sulfate. Le résidu est traité par 10 à 20 centimètres cubes d'eau aiguisée par de l'acide azotique, et l'on filtre si c'est nécessaire; les réactions 1, 2, 3 et 4 indiquées au § 419 seront essayées avec ce liquide. Le sulfate de plomb insoluble qui reste servira à préparer une pièce de conviction; il suffira de le calciner avec de la soude, pour obtenir un globule métallique malléable.

On rencontre parfois des eaux qui, acidulées par quelques gouttes d'acide azotique, donnent *immédiatement* par l'hydrogène sulfuré, *sinon un précipité noir, du moins une colora-*

tion brune; on ne devra jamais se servir d'une pareille eau pour des usages culinaires ¹.

§ 423. **Analyse d'un vernis.** — Pour s'assurer qu'un *vase en terre* est enduit d'un vernis plombifère, il suffit d'y laisser séjourner pendant douze heures de l'eau renfermant $\frac{1}{25}$ d'acide azotique ou d'acide acétique. On décante ensuite l'eau et on l'évapore à siccité; le résidu est dissous dans 10 à 20 centimètres cubes d'eau renfermant 2 à 3 gouttes d'acide azotique et traité par de l'hydrogène sulfuré, en suivant les indications du paragraphe précédent ². On pourra souvent réussir par des traitements réitérés à l'acide à enlever au vernis la partie des composés plombifères qui serait nuisible.

§ 424. **Analyse du vin.** — L'analyse du *vin lithargiré* peut se faire très souvent à l'aide de l'hydrogène sulfuré seul; le précipité noir de sulfure de plomb, après qu'il s'est tassé, est recueilli sur un filtre et dissous dans de l'acide azotique. Cet essai n'est pas suffisant lorsque le vin ne renferme que peu de plomb. On concentre dans ces cas le vin au $\frac{1}{4}$ et on lui ajoute 10 centimètres cubes d'acide azotique et 20 à 30 grammes d'azotate d'ammonium par litre; le liquide est évaporé à siccité, et le résidu calciné dans un creuset en porcelaine ne renferme plus de matières organiques; on y recherche le plomb par les procédés qui nous sont connus. *Storer* a fait la remarque que l'acide sulfurique ne précipitait pas de sulfate de plomb dans les liquides vineux; je crois que cette particularité s'explique facilement par la grande solubilité de ce sel dans les tartrates que le vin renferme toujours.

§ 425. **Quelle est la forme sous laquelle le composé plombique a été introduit dans l'économie?** — Cette ques-

¹ Voy. aussi Harvey, *Analyst*, t. VI, p. 141, et Bischof, *Zeitsch. f. anal. Chem.*, t. XVIII, p. 73.

² Ebermayer laisse séjourner dans les vases à examiner, pendant huit à douze heures, un mélange de 1 vol. de vinaigre du commerce et de 4 vol. d'eau, auquel il a ajouté par litre 50 gr. de sel marin, et on essaye ensuite par le sulfure d'ammonium. *Dingler's Polyt. Journ.*, t. 223, p. 98 (1877); voy. aussi Gallus, *ibid.*, t. 228, p. 341 et 442, et Post., *Traité d'analyse chimique appliquée aux essais industriels*, trad. par L. Gautier, p. 1086. Paris, 1884.

tion ne peut être résolue que lorsqu'on a réussi à isoler en même temps que le plomb un corps qui, comme les acides azotique, iodhydrique ou chromique, ne se rencontre pas d'ordinaire dans l'économie.

L'intention criminelle qui a présidé à l'administration du toxique ne pourra guère être démontrée par le chimiste. Il se bornera à discuter la possibilité de l'introduction du composé toxique par l'usage de vases ou d'eau plombifères.

La quantité de plomb a-t-elle suffi pour déterminer la mort ou des accidents graves? La solution de cette troisième question doit être réservée au médecin qui aura fait l'autopsie; le chimiste ne pourra y contribuer qu'en faisant une analyse quantitative, mais en tenant compte des faits suivants. Le corps humain et surtout quelques organes comme le poumon, la rate et le foie renferment presque toujours du plomb, qu'on a appelé *plomb normal*; il n'y en a que fort peu; *Legrip* n'a trouvé que 0,0054 gr. de plomb sur 1000 de foie ou de rate; *Oidtmann* en a trouvé bien moins, 1 milligramme pour 1000 dans le foie (d'un aliéné) et 3 milligrammes dans la rate. Dans la plupart des cas il sera très difficile de décider si cette proportion dite normale ¹ (qui peut du reste varier) est ou n'est pas dépassée; même dans les cas où la différence serait trop forte, il faudrait que l'autopsie révélât des symptômes d'empoisonnement aigu, pour

¹ Je dois avouer qu'il ne me paraît pas suffisamment prouvé que le plomb puisse être considéré comme un des éléments normaux de l'organisme. Mais on ne peut nier que certains organes aient une tendance particulière à retenir le métal et à conserver pendant un temps assez long le plomb introduit accidentellement dans le corps. On ne peut du reste nier que, dans l'état actuel de notre industrie et de notre économie domestique, l'homme aussi bien que les animaux sont fréquemment exposés à absorber du plomb. Mais on n'a point constaté que les plantes, l'atmosphère ou les eaux ordinaires renfermaient du plomb parmi leurs éléments normaux. D'où provient donc le plomb que peuvent renfermer les animaux, s'il ne leur est pas fourni par les substances qu'ils ingèrent? Pour résoudre cette question d'une manière positive, il faut d'abord se livrer à des expériences très délicates. Ulex et Millon disent, il est vrai, avoir rencontré ce métal chez un grand nombre d'animaux, mais ils n'en indiquent pas la quantité, et leurs résultats ont été mis en doute. (Voy. Melsens, *Annal. de chimie et de physique*, t. XXIII, p. 358.)

que nous pussions nous prononcer en toute connaissance de cause.

§ 426. **Cadavres exhumés.** — Le plomb peut être recherché dans les cadavres exhumés longtemps après leur ensevelissement; mais il faut se souvenir que le cercueil a pu contenir des ornements plombifères (papier, fleurs, ornements, etc.). Des grains de plomb introduits par la venaison ou par la coutume populaire de s'en servir comme pilules purgatives peuvent être encore la seule cause de la présence de ce métal. On voit encore par là de quelle importance est l'examen physique entrepris à la loupe et à l'eau distillée.

§ 427. **Caractères des principales préparations saturnines.** — Le *plomb métallique* se distingue facilement des autres métaux par sa couleur (gris bleuâtre), sa malléabilité (il est rayé par l'ongle), sa densité (11,37) et sa fusibilité à une température peu élevée (322° suivant *Dalton* et *Crighton*, 334° d'après *Kupfer* et *Person*). A l'air humide, il se recouvre d'un enduit mince de sous-oxyde; en chauffant, il se forme du protoxyde; lorsque la température est plus élevée, il se volatilise en partie, en même temps qu'il se forme de l'oxyde. L'inhalation de ces vapeurs est très pernicieuse. L'acide chlorhydrique concentré et l'acide sulfurique étendu ne l'attaquent que faiblement; l'acide sulfurique concentré le dissout en le transformant en sulfate; l'eau et l'alcool précipitent cette solution sous forme d'un dépôt boueux blanc (l'acide sulfurique du commerce et l'acide tartrique préparé avec ce dernier précipitent toujours en blanc lorsqu'on les étend d'eau ou d'alcool). L'acide azotique moyennement concentré le dissout à l'état d'azotate; ce sel est insoluble dans l'acide concentré. Les acides organiques (acétique, tartrique, citrique, lactique) ne l'attaquent, dit-on, qu'au contact de l'air. En arrosant le plomb avec une solution d'hydrogène sulfuré, on reconnaîtra facilement toutes les parties oxydées ou carbonatées à la coloration noire qu'elles prennent; les parties métalliques seules resteront brillantes.

Le *protoxyde de plomb* se trouve dans le commerce sous deux états : à l'état amorphe (massicot) ou cristallisé (litharge); sa couleur varie du rouge au jaune pâle, on peut même l'obtenir incolore. Il fond quand on le chauffe, mais est moins volatil que le métal: il faut donc avoir soin, dans

les analyses toxicologiques, que le plomb reste toujours à l'état d'oxyde, c'est-à-dire qu'il y ait assez de corps oxydant pour oxyder toutes les matières organiques. Il se transforme partiellement en silicate, par sa fusion dans des vases en verre ou en porcelaine. 1 partie d'oxyde se dissout dans 7,000 parties d'eau (l'hydrate est plus soluble) et lui communique une réaction alcaline; l'acide carbonique le reprécipite presque complètement de sa solution. L'oxyde sec absorbe rapidement l'acide carbonique; l'acide sulfurique étendu et l'acide chlorhydrique ne le dissolvent presque pas à froid; à l'ébullition, il se dissout du chlorure de plomb qui se dépose par le refroidissement; l'acide sulfurique concentré en dissout plus que l'acide étendu; les acides azotique, acétique et autres acides organiques le dissolvent facilement; il est soluble dans les lessives de potasse ou de soude, dans l'eau de chaux et dans les huiles. Le protoxyde sert à la confection des emplâtres, des huiles siccatives, des verres plombifères (cristal, strass, etc.), des émaux, etc.

Le *sulfate de plomb* (produit accessoire de la préparation industrielle de l'acétate d'alumine), le *carbonate* (céruse), les *phosphates*, *chromates* et *chlorures* sont peu solubles; les *azotates*, *acétates neutres* et *basiques* sont au contraire très solubles. Le phosphate fond au chalumeau et se fige en une masse cristalline par le refroidissement. Le *chromate neutre* est employé en peinture à cause de sa belle nuance jaune; les sels basiques sont orangés ou rouges (rouge ou orange de chrome); nous en reparlerons en faisant l'histoire de l'acide chromique. (Voy. *Chrome*.)

Le *carbonate de plomb* (céruse, blanc de Kremnitz, de Clichy, etc.) possède une belle couleur blanche et couvre très bien les fibres du bois quand on l'applique à l'huile. Chauffé, il perd son acide carbonique; il se dissout dans l'acide azotique; la coloration noire qu'il prend sous l'influence de l'hydrogène sulfuré le distingue du sulfure de zinc (emplâtre et onguent à la céruse, blanc de fard, etc.).

L'*acétate de plomb neutre* cristallise en cristaux incolores (syst. monoclinique) renfermant de l'eau de cristallisation; il est efflorescent et perd en même temps un peu d'acide acétique. Il est soluble dans 8 parties d'eau froide et 1 1/2 d'eau bouillante; l'alcool le dissout également.

Le *minium* peut être envisagé comme du plombate de protoxyde de plomb; d'une couleur rouge caractéristique, il est presque insoluble dans l'eau; sa couleur se fonce quand on le chauffe et redevient plus claire par le refroidissement, lorsqu'on n'a pas dépassé une certaine limite. Une température plus élevée le décompose en protoxyde et en oxygène. L'acide acétique concentré le dissout en totalité; l'acide azotique ne dissout que l'oxyde et laisse la poudre brune de bioxyde non attaquée. L'acide acétique concentré le dissout complètement.

L'*acide plombique* (bioxyde, oxyde puce) est employé depuis quelque temps dans la fabrication des allumettes; sa présence dans les cas d'empoisonnement par le phosphore peut mettre sur la voie de la forme sous laquelle le toxique a été ingéré. On le rencontre parfois dans le commerce mélangé d'azotate. Sa couleur est brune; humecté, il se décompose lentement à l'air. Par le grillage, il se transforme en oxyde. C'est un oxydant très énergique; il oxyde l'acide sulfureux, beaucoup de matières organiques et colore en bleu le mélange d'amidon et d'iodure de potassium. Quelques acides (acétique) le dissolvent sans le décomposer; d'autres lui font perdre de l'oxygène; avec l'acide chlorhydrique il se produit du chlore.

§ 428. **Dosage du plomb.** — Le dosage à l'état de sulfure est suffisamment exact pour nos besoins. Le métal peut être en solution azotique ou chlorhydrique; la précipitation doit se faire à froid et dans un liquide qui n'est pas trop acide. Il convient par suite de s'assurer que les eaux de lavage fortement diluées ne précipitent plus par l'hydrogène sulfuré; la liqueur ne doit pas contenir trop d'acide azotique, sans quoi le précipité renfermera un excès de soufre. Le sulfure de plomb est recueilli sur un petit filtre; mais, comme ce sel a une grande tendance à se transformer en sulfate, il faut agir rapidement et ne pas essayer d'enlever l'excédent de soufre par le sulfite acide de sodium (*Løwe*). La voie sèche conduit au but plus sûrement: le précipité séché est détaché du filtre et placé avec un petit excès de soufre dans un creuset en porcelaine; on y ajoute le résidu de l'incinération du filtre; le mélange est chauffé au rouge pendant que l'on fait arriver dans l'intérieur du creuset un courant d'hydrogène

sec ¹. Le résidu de sulfure de plomb renferme 86,61 pour 100 de plomb. On pourrait doser plus rapidement le plomb à l'état de sulfate; l'acide azotique *concentré* transformerait le sulfure en sulfate; on évaporerait à siccité en présence de l'acide sulfurique concentré pour chasser tout l'acide azotique; un coup de feu est nécessaire à la fin de l'opération. Le résidu renferme 68,319 pour 100 de plomb ².

CUIVRE

§ 429. **Généralités.** — Les empoisonnements criminels ou accidentels par les préparations de cuivre sont assez fréquents, car ces dernières sont d'un usage assez répandu et leurs propriétés toxiques sont connues du public. Ce métal et ses alliages avec l'argent, l'étain, le zinc, etc., servent à la confection des vases culinaires et sont attaqués plus ou moins énergiquement par un certain nombre d'aliments. Cette circonstance est loin de faciliter l'analyse toxicologique, d'autant plus qu'il n'est pas rare de rencontrer dans l'économie une certaine quantité de cuivre qui s'y est accumulé. L'expert n'oubliera pas qu'il y a certains alliages qui sont attaqués plus facilement par les réactifs chimiques que le cuivre pur.

§ 430. **Composés cuivriques.** — Les composés cuivriques qui ont provoqué des empoisonnements ou des accidents sont assez nombreux. Je citerai : l'*oxyde cuivrique* (usité parfois en médecine sous le nom d'oxyde de *Rademacher*), la poussière d'*oxyde cuivreux*, qui se détache quand on martelle du cuivre chauffé au contact de l'air; les *hydrates cuivriques* purs ou combinés avec des sels employés en peinture (bleu de Brème, vert de Brunswick); l'*oxyde cuivreux*, employé en peinture et pour colorer les verres et la porcelaine en rouge rubis; l'*oxychlorure cuivrique* (vert de Brunswick). Le *sulfate cuivrique* (vitriol bleu) doit nous arrêter plus longtemps, car la plupart des intoxications connues sont dues à ce sel.

¹ Rodwell, *Journ. of the Ch. Soc.*, 2^e série, t. I, p. 42.

² Voy., pour la solubilité du sulfate de plomb, Rodwell, *Journ. of the Chem. Soc.*, 1, t. XV, p. 59, et Stammes, *Dingler's Polyt. Journ.*, t. CLXV, p. 209.

On l'emploie en médecine comme vomitif et comme caustique (pierre divine de Sampsó); l'industrie en fait une grande consommation soit pour le cuivrage, soit pour les piles, soit pour la conservation des bois, soit pour le chaulage du blé. De nombreux accidents ont été signalés qui sont dus à la diffusion de ce sel. On a vu d'anciennes traverses de chemin de fer injectées au sulfate de cuivre et brûlées dans un four de boulanger communiquer au pain des propriétés malfaisantes. Du blé chaulé au sulfate cuivrique, au lieu d'être enfoui dans le sol, a subi la mouture et produit une farine très vénéneuse. Je dirai en passant que des blés fortement chaulés donnent une récolte qui contient souvent des proportions de cuivre très notables et nuisibles à la longue à l'économie (*Tardieu et Roussin*). *Kuhlmann* a constaté qu'une partie de sulfate cuivrique mélangée avec 7,000 parties de farine avariée rendait plus facile la confection du pain; le boulanger malheureusement, pour épargner du travail, force la proportion de ce sel; *Roussin* en a vu qui introduisaient jusqu'à 1/5000 de sulfate de cuivre dans leurs farines; un autre mettait en vente des pains où l'on distinguait à simple vue des parcelles cristallines. Le *sulfate de cuivre ammoniacal* est usité en médecine et en pyrotechnie. L'*hydrate de sesquicarbonate cuivrique* est quelquefois employé comme couleur; c'est le composé qui se produit quand le cuivre est exposé à l'air humide et que l'on nomme communément *vert-de-gris*. L'*acétate cuivrique* neutre, ou *vert-de-gris cristallisé*, est usité en médecine et en teinture (encres vertes du commerce); l'*acétate basique* ou *vert-de-gris de Montpellier, verdet*, entre dans la composition de certaines préparations pharmaceutiques (cérat et eau vert-de-grisés, pierre divine de certaines pharmacopées); il est également employé en peinture. Nous avons déjà parlé des couleurs arsenicales vertes dites *verts de Scheele, de Schweinfurt, de Mitis, de Neuwied*, etc. (on s'en est servi pour colorer des bonbons, des pains à cacheter, de l'absinthe, etc.).

Le *cuivre* lui-même ne doit pas être oublié dans cette liste; grâce à son abondance, à la facilité avec laquelle il se laisse travailler et à sa dureté, c'est le métal qui se prête le plus facilement à la confection des vases destinés aux usages domestiques. L'usage de ces vases provoque des acci-

dents nombreux dus à diverses causes : des vases mal entretenus se recouvrent très facilement de vert-de-gris, que les sucs digestifs dissolvent rapidement ; de plus, tous les acides inorganiques ou organiques attaquent le cuivre avec beaucoup d'énergie en présence de l'air atmosphérique.

Il suffit pour s'en assurer de laisser séjourner du vinaigre quelques instants dans un vase de cuivre ; le liquide s'écoule fortement coloré en vert ¹. L'usage s'est répandu de cuire certains aliments, de préparer certaines confitures dans des vases de ce métal ; on croit que cette coutume n'est pas dangereuse, parce que les vapeurs qui se dégagent continuellement empêchent l'arrivée de l'air, pourvu qu'on ne laisse pas refroidir dans les vases en cuivre les aliments acidulés. Je ne pense pas que la vapeur d'eau empêche l'attaque du métal et je me base sur le fait suivant : on se sert de vases en cuivre pour confire dans du vinaigre chaud des câpres, des cornichons, etc. Les fruits préparés par cette méthode sont bien plus verts que ceux que l'on a infusés dans des vases en verre ; n'est-on pas en droit de conclure que le vinaigre a dissous une certaine quantité de cuivre, qu'il a abandonné ensuite à la matière colorante du fruit. Il suffit pour s'en assurer d'analyser les câpres confites du commerce. Que dire de ces marchands éhontés qui ajoutent sciemment un sel de cuivre soluble pour rehausser la couleur de leurs cornichons ² !

L'ammoniacque (par suite les vapeurs ammoniacales) et ses sels attaquent le cuivre aussi rapidement que le font les acides dilués. Des quantités appréciables de cuivre entrent peu à peu en solution. C'est probablement à cette cause qu'est due la présence du cuivre, qui a été trouvé dans une eau ayant passé dans des tuyaux faits avec ce métal ³.

Les huiles et les corps gras solides qui se fluidifient à une température peu élevée (comme le beurre, le saindoux, etc.)

¹ Le vinaigre du commerce renferme souvent des traces de ce métal.

² Les rapporteurs (Brouardel et Galippe) d'une commission du Conseil d'hygiène de la ville de Paris (1880) disent que l'on peut tolérer dans 100 grammes de conserves alimentaires jusqu'à 4 milligrammes de cuivre. Cronquist a quelquefois trouvé dans des cornichons jusqu'à 0,02 gr. p. 100 d'oxyde de cuivre et Ch. Holdermann 0,045.

³ Voy. Reichardt, *Arch. f. Pharm.*, t. II, p. 513 (1872).

attaquent le cuivre et se colorent en vert ¹. *Van der Weyde* ² a signalé un empoisonnement dû à l'usage d'axonge renfermant du cuivre.

L'alcool lui-même, au contact de l'air, s'acétifie d'abord, puis attaque et dissout le cuivre; dans les distilleries d'eau-de-vie, on a soin d'étamer toutes les pièces de l'appareil à condensation lorsqu'elles sont en cuivre; cette précaution est encore plus indispensable lorsqu'il s'agit de la préparation de liqueurs qui renferment souvent des acides libres. On a signalé un cas d'empoisonnement attribué à du kirsch préparé dans un appareil distillatoire en cuivre non étamé ³; il a pu se former dans ce cas du cyanure de cuivre, dont l'action est encore bien plus énergique que celle d'un sel de cuivre ordinaire.

Je dois avouer que dans la plupart de ces cas il ne se dissout que des quantités si minimes de cuivre que la santé ne saurait être compromise. L'expert devra néanmoins avoir toujours ces faits présents à la mémoire pour les mettre à profit lorsqu'il n'aura retiré qu'une quantité insignifiante de toxique; j'ajouterai toutefois que la quantité de cuivre qui entre ainsi en solution n'est pas toujours aussi insignifiante et qu'elle a souvent suffi à provoquer des accidents graves.

§ 431. **Absorption du cuivre et de ses préparations.** — Un grand nombre de composés cuivriques sont solubles dans l'eau, de ce nombre sont le sulfate, l'acétate, etc.; d'autres se dissolvent, partiellement du moins, dans les liquides digestifs. Le cuivre pur lui-même est légèrement attaqué; *Toussaint* ⁴ prétend le contraire; mais j'ai eu occasion de voir sur une pièce de cuivre éliminée par l'anus des traces évidentes de corrosion; la quantité dissoute est toutefois assez insignifiante pour qu'elle ne produise aucune action fâcheuse sur l'économie. Il se forme d'ordinaire à la surface une

¹ Je crois pouvoir expliquer la coloration verte des cheveux et des poils que l'on a signalée parfois chez les ouvriers travaillant le cuivre, par la réaction que la pommade ou les corps gras appliqués sur la tête exercent sur la poussière cuivreuse qui recouvre la tête.

² *Journ. of Pharm.*, 1869, mars.

³ *Voy. Apotheker. Jahrg.*, V, n° 22.

⁴ *Casper's Vierteljahrsch. f. gericht. Medicin*, t. XII, p. 228.

légère couche de sulfure de cuivre qui empêche toute attaque lorsque la pièce séjourne quelque temps dans le tube digestif. L'usage de râteliers renfermant du cuivre causerait cependant des accidents; le contact renouvelé de l'air en serait peut-être la cause. Le chlore a bien moins d'affinité pour l'oxyde cuivreux que pour les oxydes mercurieux et argentique; par contre, les sels cuivreux ont une très grande tendance à s'oxyder; les sels cuivriques ne se réduisent pas aussi facilement que ceux d'argent ou de mercure.

L'albumine et les sels cuivriques produisent par double décomposition de l'albuminate de cuivre qui est insoluble, mais qui dans l'intestin est décomposé. *Bielicki* a fait voir que l'albumine était résorbée. Les tissus albuminoïdes absorbent de même les sels cuivriques et durcissent en certains points.

Le cuivre est-il absorbé et pénètre-t-il dans le sang à l'état d'albuminate, c'est là une question qui est loin d'être élucidée; on sait seulement qu'il pénètre dans le sang et qu'il se localise dans le foie¹, car cet organe en renferme une proportion qui n'est pas en rapport avec sa richesse sanguine, et, comme l'a montré *Rabuteau*, ce métal y est retenu pendant très longtemps. L'élimination du cuivre paraît se faire par la bile, et *Husemann* et d'autres affirment que les fèces renferment alors du sulfure de cuivre noir. L'urine, peut-être la salive, et, suivant *Clapton*, la sueur, paraissent être également une voie d'élimination.

§ 432. **Symptômes physiologiques.** — L'empoisonnement aigu par le cuivre ne se termine que rarement par la mort, parce que les propriétés émétiques si énergiques de ce toxique suffisent pour le faire évacuer sans qu'il ait eu le temps d'être absorbé. La peau et l'urine prennent parfois une teinte ictérique. Dans les cas où l'autopsie a pu être faite, on a signalé une inflammation plus ou moins vive de toutes les parties du tube digestif, et, en certains points, une coloration bleue, verte ou brune des muqueuses.

L'empoisonnement chronique a moins souvent une issue funeste que celui qui est dû aux préparations de plomb

¹ Voy. relativement aux effets du cuivre et de ses combinaisons *Burg* et *Ducom*, *Journ. de pharm. et de chim.*, 4^e série, t. XXV, p. 546 (1877).

ou de mercure; l'usage continué de doses faibles peut amener une irritation et même une inflammation des muqueuses gastrique et intestinale, qui disparaissent d'ordinaire lorsqu'on suspend l'ingestion de la préparation. La mort n'est à redouter que lorsque l'usage en a été prolongé très longtemps ¹.

§ 433. **Destruction des matières organiques.** — La destruction des matières organiques doit se faire à l'aide du mélange de chlorate et d'acide chlorhydrique; quelques silicates seuls résistent à son action. Le liquide peut être évaporé sans qu'il y ait à redouter une perte du corps toxique; un excès d'acide libre doit toujours être évité lorsque la précipitation doit se faire à l'aide de l'hydrogène sulfuré.

§ 434. **Précipitation par l'hydrogène sulfuré.** — L'hydrogène sulfuré donne naissance à un précipité *noir* de sulfure cuivrique, qui se produit plus rapidement que ceux d'arsenic et d'antimoine. Pour s'assurer que la précipitation est complète, on peut, après avoir séparé le sulfure de cuivre par filtration, étendre le liquide filtré avec son volume d'une solution d'hydrogène sulfuré fraîchement préparée et observer s'il se précipite une nouvelle quantité de sulfure. Le sulfure de cuivre a une grande tendance à s'oxyder et à se transformer en sulfate soluble; la filtration doit donc être faite rapidement et autant que possible à l'abri de l'air; les lavages seront faits avec de l'eau purgée d'air, à laquelle on aura ajouté un peu d'hydrogène sulfuré. Le sulfure de cuivre est insoluble dans l'ammoniaque, lorsqu'on opère à l'abri de l'air; le sulfure d'ammonium en dissout des traces, lorsque le précipité est récent et encore humide ². Le cyanure de potassium le dissout, mais son vrai dissolvant est l'acide azotique, qui le transforme en azotate.

§ 435. **Caractères des sels de cuivre.** — La solution du sulfure dans l'acide azotique est bleu verdâtre; on l'évapore à siccité au bain-marie et on détruit le reste des matières organiques par évaporation avec de l'acide azotique fumant ou par chauffage avec de l'azotate d'ammonium. Le résidu,

¹ Empoisonnement par l'acétate de cuivre, voy. Köck, *N. Repert. f. Pharm.*, t. XXI, p. 401 (1873).

² Voy. Bloxam, *Apotheker Jahrgang*, V, p. 262.

repris par de l'eau, est soumis à l'action des réactifs suivants :

1. Ammoniaque : Précipité blanc bleuâtre, donnant avec un excès de réactif une solution bleu foncé (bleu céleste) ¹. (Limite de la sensibilité, 1/20000.)

2. Ferrocyanure de potassium : Précipité brun rougeâtre dans la liqueur mélangée avec un peu d'acide chlorhydrique. Les liquides, très étendus, ne donnent qu'une coloration rose, que souvent on ne voit qu'en plaçant une feuille de papier blanc derrière le verre (1/200000). Le précipité est soluble dans l'ammoniaque et se sépare lorsqu'on évapore la solution ammoniacale.

3. Réaction de Schönbein : Un mélange d'acide cyanhydrique dilué et de teinture de gaïac communique à une solution cuivrique au 1/500000 une coloration bleue, qui devient très visible lorsqu'on agite le mélange avec quelques gouttes de chloroforme. Ce dernier dissout le produit bleu provenant de la décomposition du gaïac.

4. Fer métallique : Le métal se recouvre d'un fourreau rouge de cuivre métallique ; *Husemann* affirme que la sensibilité de cette réaction est de 1/15000 ².

La précipitation peut encore se faire à l'aide du zinc ; le métal se dépose sur le platine quand on plonge le zinc dans une capsule de ce métal renfermant la solution de cuivre. *Husemann* a retrouvé 0,00024 milligr. dissous dans quelques gouttes d'eau ; il ne se produit pas de composé volatil comme pour l'antimoine ou l'arsenic. On peut soumettre directement à l'électrolyse le liquide provenant de la destruction par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique, en le plaçant après évaporation dans un creuset de platine qui communique avec le pôle négatif d'une pile de *Bunsen* de un ou deux éléments ; on plonge dans le liquide un fil du même métal un peu fort qui communique avec le pôle positif. Le courant doit être prolongé pendant trois heures. La méthode est très sensible et pourrait être mise à profit pour une détermination quantitative ³. *Mayençon* et *Bergeret* emploient pour l'ana-

¹ Recherche du cuivre par l'analyse spectrale dans les aliments, etc., voy. Wolff, *Zeitsch. f. anal. Chem.*, t. XVIII, p. 41.

² Voy. Tardieu et Roussin, *Étude médico-légale sur l'empoisonnement*.

³ Voy. Gibbs, *Fresenius's Zeitsch. f. anal. Chem.*, t. III, p. 334.

lyse des sécrétions ou des extraits des organes (préparés avec l'acide azotique) le procédé électrolytique décrit dans le § 395, 3. Le fil de platine traité par le chlore, puis appliqué sur une feuille de papier imprégné de prussiate jaune de potasse, doit donner un trait brun.

On pourra, s'il reste assez de liquide, faire encore les essais suivants :

5. Potasse ou soude : Dans les solutions étendues, précipités d'un vert bleuâtre à froid, devenant noirs (dans le liquide) par l'action de la chaleur. Un mélange de sel cuivrique, de potasse et de glucose (l'acide tartrique, comme le glucose, empêche la précipitation de l'oxyde cuivrique) laisse déposer à froid, au bout de quelque temps, de l'hydrate d'oxyde cuivreux jaune; à chaud, il se dépose immédiatement de l'oxyde cuivreux anhydre, qui est rouge.

6. Carbonates de potassium, de sodium ou de baryum : Précipités d'un bleu verdâtre devenant noirs par l'ébullition.

7. Carbonate d'ammonium : Se comporte comme l'ammoniaque, mais la solution dans un excès du réactif n'est pas d'un bleu aussi foncé.

8. Iodure et sulfocyanure de potassium : Précipités blancs; le précipité d'iodure est surnagé par un liquide coloré en brun par la moitié de l'iode qui est mis en liberté.

9. Xanthogénate de potasse : Précipité jaune (1/800000).

10. Sulfure d'ammonium : Précipité noir de sulfure, un peu soluble dans un excès du réactif.

11. La flamme de l'alcool ou du gaz devient verte et présente quelques raies particulières à l'analyse spectrale ¹ quand on y introduit un sel de cuivre.

12. Le borax fondu prend une teinte vert bleuâtre avec l'oxyde cuivrique; dans la flamme de réduction, cette couleur passe au rouge.

§ 436. **Recherche du cuivre dans les cendres.** — On peut calciner les matières organiques suspectes et retirer le cuivre de la cendre ou du charbon qui reste à l'aide de l'acide azotique bouillant; lorsque la matière organique renferme des chlorures, il peut se volatiliser des traces de chlorure cuivrique, qui colorent en vert les gaz incandescents

¹ Voy. Simber, *Poggendorff's Annal. d. Phys.*, t. CXV, p. 242.

qui se dégagent pendant la combustion. Quelques auteurs admettent que le cuivre métallique lui-même est un peu volatil à l'état naissant. La même perte se produirait en suivant le procédé de la déflagration au chlorate ou à l'azotate de potassium. Cette cause de déperdition est cependant si minime que je préfère le procédé par voie sèche à celui par voie humide, car on a l'avantage d'avoir détruit toutes les matières organiques qui rendent la précipitation par l'hydrogène sulfuré incomplète¹. Le cuivre se trouve, suivant la quantité d'azotate employée et suivant la température qui s'est produite pendant la déflagration, soit à l'état d'oxyde, soit à celui d'azotate cuivrique (combiné avec l'azotate non décomposé); le premier corps est noir et insoluble, le second est soluble. Il est bon de traiter le résidu par de l'acide azotique, d'éloigner l'excès de cet acide, et même de décomposer les azotates avant de continuer les recherches. Ce procédé a une réelle utilité, lorsqu'il s'agit de rechercher le cuivre dans des mélanges organiques renfermant du sucre (fruits, confitures, etc.); on évite ainsi la mousse considérable dont la formation retarde l'opération de la destruction de la matière organique.

§ 437. **Recherche du cuivre dans le pain, etc.** — Le procédé par voie sèche doit s'appliquer pour les motifs exposés à l'instant à la recherche du sulfate cuivrique dans le pain. *Hadow*² a proposé le procédé expéditif suivant : on trempe le pain dans de l'eau, qui ne dissout que très peu de sel cuivrique; le pain ainsi lavé est mouillé avec une solution étendue de ferrocyanure de potassium et prend au bout de quelque temps une coloration rouge. L'auteur annonce qu'il a pu retrouver ainsi du cuivre dans du pain qui renfermait

¹ Béchamp, *Annal. d'Hyg. et de Méd. lég.*, 1860. L'auteur neutralise le liquide acide avec l'ammoniaque et précipite par l'hydrogène sulfuré; le fer se précipite de même dans ces conditions, mais on dissout facilement le sulfure de fer dans de l'acide chlorhydrique dilué. La précipitation est ainsi plus complète. Béchamp emploie un mélange de 3 d'acide chlorhydrique et de 1 d'acide azotique pour détruire les matières organiques.

² *Chem. News*, 1862, n° 146, p. 146. Voy., relativement à la question de savoir si l'on doit tolérer cette falsification, *Jahresber. f. Pharm. u. Toxicol.*, 1877, p. 31, et 1878, p. 582.

20 grammes de sulfate pour 1000, ce qui n'indique évidemment qu'une faible sensibilité du procédé.

Un procédé plus sensible et plus expéditif pour rechercher le cuivre dans les aliments et médicaments (extraits végétaux, etc.) consiste à épuiser le corps suspect avec de l'eau aiguisée d'acide acétique, ou à l'acidifier seulement quand il est liquide et à y plonger pendant quelques heures une baguette de fer ou de zinc bien décapée; la baguette se recouvre d'un enduit rouge de cuivre métallique. *Hager*¹ prend un fil de platine qu'il enroule en spirale autour d'un fil de fer; les deux métaux se touchent à la partie supérieure; le cuivre se dépose sur le platine et est lavé. En traitant ensuite le fil de platine par de l'acide azotique bouillant, on ne dissout que le cuivre, dont on constate ensuite la présence dans la solution au moyen de l'ammoniaque, etc. *Cresti* emploie du zinc et un fil de platine, et il expose pendant quelques instants le fil de platine lavé avec de l'eau dans un mélange de vapeurs de brome et d'acide bromhydrique; dans le cas de la présence du cuivre, le fil prend une coloration violette (cette réaction permet de reconnaître un millionième de cuivre).

§ 438. **Recherche du cuivre dans les eaux-de-vie.** — *Varrentrapp* fait infuser un petit morceau de beurre pendant douze heures dans l'eau-de-vie qui est supposée renfermer du cuivre; le beurre, si l'essai réussit, prend une teinte verte. Il vaut mieux ajouter à l'eau-de-vie quelques gouttes d'acide chlorhydrique, évaporer et soumettre le résidu aqueux à l'électrolyse (§ 435, 3) ou bien l'essayer avec le ferrocyanure de potassium ou l'acide cyanhydrique et le gaïac (voy. aussi *Nessler* et *Barth*).

§ 439. **Cuivre des réactifs.** — On doit analyser au préalable avec le plus grand soin l'eau distillée, le papier à filtre et tous les réactifs dont on se sert, car le cuivre est une de ces impuretés que l'on ne rencontre que trop fréquemment dans les produits commerciaux.

§ 440. **Du cuivre dit normal.** — L'expert ayant démontré la présence du cuivre doit toujours se demander si ce métal ne pourrait pas être un élément normal de l'objet soumis à l'essai ou des substances avec lesquelles celui-ci peut être

¹ *Pharm. Centralhalle*, 1863, n° 35.

mélangé. Abstraction faite des matières minérales, pour lesquelles on peut à peine donner quelques indications générales relativement à cette question, nous avons surtout à nous occuper ici des substances d'origine végétale ou animale.

La littérature qui concerne cet objet est assez riche ¹, mais elle renferme malheureusement une foule de faits contradictoires, car les auteurs n'ont pas toujours suivi des procédés exacts ou comparables. Je résumerai en peu de mots les faits qui me paraissent le moins sujets à caution.

1. Quelques animaux inférieurs (crabe, sepie, escargot, unio pictorum, limulus, cyclops) paraissent renfermer du cuivre à l'état normal.

2. Quelques organes, notamment le foie et la rate, renferment très souvent du cuivre chez les animaux supérieurs; je ne veux pas reproduire les chiffres que l'on a indiqués, car ils ne me paraissent pas mériter confiance.

Meissner, Sarzeau, Commaille et Wicke se sont principalement occupés de la recherche du cuivre dans les végétaux. *Sarzeau* a retrouvé du cuivre dans deux cents végétaux au moins; admettrons-nous pour cela une diffusion de ce métal dans toute l'économie végétale ²? Je ne le pense pas, car d'un côté les traces qui ont été trouvées sont tellement

¹ Je citerai parmi les anciens travaux relatifs à ce sujet les mémoires publiés par Wackenroder dans *Arch. f. Pharm.*, t. LXXV, p. 140 et 257, t. LXXVI, p. 1, et parmi ceux plus récents les communications de Ulex, dans *Pharm. Zeitschr. f. Russland*, t. IV, p. 322, qui sont réfutées par Nællner et Lossen, *Chem. Centralbl.*, t. XI, et *Journ. f. pr. Chem.*, t. XCVI, p. 460; réponse de Ulex, voy. *Arch. f. Pharm.*, 1881, t. XVIII, p. 71. Le travail de Béchamp, qui donne des résultats également opposés à ceux de Ulex, n'a qu'un intérêt secondaire, à cause de la méthode expérimentale suivie. Je citerai en outre le rapport de Wicke dans *Göttinger gelehrten Anzeigen*, 1865; Bergeret et Lhote, Lechartier, Bellamy, Raoul et Breton, Van den Benghe, etc.

² Cette circonstance que l'on ne recherchera presque jamais inutilement le cuivre dans la potasse du commerce provenant des sources les plus différentes, bien que certainement on n'emploie pas partout pour sa préparation des ustensiles en cuivre, parle cependant en faveur de cette hypothèse. Dans les différentes contrées où l'on fabrique de la potasse, on se sert dans ce but de plantes très différentes. Duilaux (*Bulletin de la Société chimique*, 1872, p. 33) prétend que le cacao renferme du cuivre, et c'est généralement dans le cacao caraque qu'on en trouve le plus.

minimes qu'il faut une très grande habitude pour les déceler. D'autre part, *John, Hopff* et d'autres ont constaté qu'un certain nombre de plantes pouvaient absorber et fixer dans des conditions anormales une quantité relativement très considérable de sel cuivrique; il suffit pour cela de les arroser avec une solution étendue de sulfate de cuivre; cette absorption n'est pas de longue durée, les végétaux périssent bientôt et peuvent même périr. Comme certains terrains sont cuprifères, on pourrait admettre que ce ne sont que les végétaux qui croissent dans ces terrains qui absorbent une petite quantité de ce métal.

Durocher, Malaguti, Field et *Piesse* ont démontré d'une manière irréfutable que l'eau de mer renfermait des traces d'un composé cuivrique; ce même métal a été retrouvé dans un grand nombre d'eaux minérales (*Wildungen*).

Les lignes qui précèdent font voir de quelle utilité peut devenir une analyse quantitative dans les cas d'empoisonnement par le cuivre, surtout si la défense invoquait l'introduction accidentelle du toxique, soit par des aliments, soit par des préparations médicamenteuses. Il convient dès lors, dans un certain nombre de cas, d'instituer des expériences comparatives; on fera, par exemple, bouillir des aliments identiques dans les vases en cuivre suspects, etc. L'empoisonnement par le cuivre ne me paraît justifié que lorsqu'on a retrouvé de notables quantités de sel cuivrique.

§ 441. **Recherche dans les cadavres exhumés.** — Il faut, dans les cas d'exhumation, s'assurer que les terrains avoisinants ne renferment pas de cuivre et qu'ils n'en abandonnent pas aux eaux d'infiltration.

§ 442. **Pièce de conviction.** — La meilleure *pièce de conviction* dans les empoisonnements par le cuivre est l'enduit métallique qui se dépose sur un fil de fer ou de platine.

§ 443. **Caractères des composés cuivriques.** — Les indications suivantes familiariseront l'expert avec la connaissance des préparations cuivriques qui peuvent être introduites dans l'économie.

Le *cuivre métallique* est rouge et peut cristalliser en cubes ou en octaèdres. Il fond à 1090° (à 1173 suivant *Plattner* et *Daniel*, à 1330 suivant *Riemsdyk*); sa densité varie entre 7,720 et 8,952 et dépend de son état physique; il est ductile et se

laisse facilement souder à lui-même. Le cuivre pur s'oxyde plus difficilement que le fer; à l'air humide ou dans l'eau renfermant de l'acide carbonique, il se recouvre lentement d'un enduit de sesquicarbonate de cuivre (vert-de-gris); l'air sec ou l'eau purgée d'air ne l'attaquent que lorsqu'il a été obtenu par réduction. Chauffé au contact de l'air, le métal se recouvre d'abord d'une couche d'oxyde cuivreux rouge, qui se transforme plus tard en oxyde cuivrique noir. L'eau qui séjourne dans des vases en cuivre prend une saveur métallique désagréable, mais l'analyse ne réussit pas à y déceler la présence du métal. L'acide acétique l'attaque et le dissout au contact de l'air. Le cuivre laminé se dissout difficilement dans l'acide chlorhydrique ¹ et l'acide sulfurique étendu. L'acide sulfurique concentré le dissout à chaud; il se produit de l'acide sulfureux et du sulfate cuivrique, mais il se forme au premier moment des sulfures et oxysulfures noirs qui ne se décomposent qu'à la longue. L'acide azotique, même quand il est très étendu, dissout le cuivre avec une grande facilité; l'ammoniaque et ses sels le dissolvent de même au contact de l'air. L'hydrogène sulfuré le transforme superficiellement en sulfure noir. Il colore la flamme du chalumeau en vert. Je renvoie aux traités spéciaux pour ce qui concerne l'étude de ses alliages.

L'*oxyde cuivreux* est rouge à l'état anhydre, jaune quand il est hydraté; sa dissolution dans l'ammoniaque ou l'acide chlorhydrique est incolore. La solution chlorhydrique bouillante laisse déposer par le refroidissement un précipité blanc cristallisé de chlorure. Ses sels sont bruns ou incolores, mais absorbent rapidement l'oxygène de l'air en se transformant en sels de bioxyde verts ou bleus. Les réactifs suivants sont employés pour reconnaître les sels cuivreux.

Ferrocyanure de potassium : Précipité blanc passant rapidement au rouge.

Ferricyanure : Précipité rouge brun.

¹ Sur l'influence que les acides exercent sur les métaux et leurs alliages, voy. Calvert et Johnson, *Zeitsch. f. anal. Ch.*, t. VI, p. 102; *Journ. of the Chem. Soc.*, IV, p. 435. Le cuivre se dissout plus difficilement dans l'acide bromhydrique que dans l'acide chlorhydrique.

Iodure de potassium : Précipité blanc, le liquide qui surnage ne se colore pas.

Sulfocyanure de potassium : Précipité blanc.

Hydrogène sulfuré et sulfure d'ammonium : Précipité noir.

Potasse ou soude : Précipités jaunes à froid, devenant rouges à l'ébullition.

Ammoniaque : Pas de précipité.

La perle de borax chauffée dans la flamme de réduction est d'un brun rouge.

L'*oxyde cuivrique* a une teinte qui varie du brun noir au noir foncé; il est insoluble dans l'eau, mais donne avec les acides ou l'ammoniaque des solutions dont la teinte est verte ou bleue. Il est réduit à l'état métallique quand on le chauffe dans un courant d'hydrogène ou qu'on le calcine avec du charbon imprégné de soude. Nous avons déjà vu comment ses sels se comportaient vis-à-vis des réactifs; ils sont bleus ou verts; les sulfate, azotate et acétate sont solubles et ont une saveur cuivrique très désagréable; les carbonate, phosphate, sous-acétate et arsénite sont insolubles.

Le *sulfate cuivrique* cristallise en prismes irréguliers volumineux qui renferment 5 atomes d'eau de cristallisation; le sel anhydre est blanc, mais attire avec facilité l'humidité atmosphérique. Il se dissout facilement dans 3 parties d'eau froide et 1/2 partie d'eau bouillante; sa solution est acide et présente à la fois les caractères des sulfates et ceux des sels cuivriques.

§ 444. **Séparation des métaux précédents.** — La *séparation* du cuivre et du plomb se fait à l'aide de l'acide sulfurique, celle de l'argent et des sels mercurieux par l'acide chlorhydrique ou les chlorures; celle des sels mercuriques s'effectue par volatilisation. On mettra à profit la solubilité du cuivre dans l'acide azotique pour le séparer de l'étain et de l'antimoine, qui forment des composés insolubles avec cet acide concentré. L'arsenic se sépare très aisément à l'aide de l'appareil de *Marsh*, et les réactions du cuivre avec l'ammoniaque et le prussiate jaune permettent de différencier ces deux corps; on pourrait encore mettre à profit la différence de solubilité des deux sulfures dans l'ammoniaque.

§ 445. **Dosage du cuivre.** — On peut se servir soit du résidu laissé par la déflagration, soit de la liqueur résultant

de la destruction par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique; dans le dernier cas, on précipite par l'hydrogène sulfuré, on redissout le précipité de sulfure de cuivre dans de l'acide azotique fumant et on évapore à siccité dans un creuset couvert en porcelaine ou en platine ¹; on chauffe d'abord faiblement, puis on donne un coup de feu pour chasser tous les composés volatils de l'azote. Le résidu est de l'oxyde cuivrique, que l'on ne peut pas peser immédiatement, car le résidu peut contenir un peu d'oxyde cuivreux, lorsque le précipité sulfhydrique était mêlé avec une quantité trop forte de matières organiques; il suffit, pour écarter cette cause d'erreur, d'arroser le résidu avec de l'acide azotique concentré et de calciner à nouveau.

Pour doser le cuivre dans les cendres et dans le résidu de la déflagration, on traite par de l'acide azotique étendu et l'on précipite par l'hydrogène sulfuré; à partir de ce moment, l'opération se conduit comme précédemment.

On pourrait, quand la liqueur ne renferme pas d'autres corps précipitables par la soude (oxyde ferreux ou ferrique), se passer de la précipitation par l'hydrogène sulfuré et précipiter directement la solution bouillante azotique à l'aide de la soude. Le précipité d'oxyde cuivrique est lavé à diverses reprises par décantation avec de l'eau bouillante; on le dessèche sur un petit filtre. Le précipité est chauffé au rouge dans un creuset de platine couvert ²; l'incinération du filtre se fait à part sur le couvercle; le creuset est pesé après refroidissement sous un exsiccateur à acide sulfurique; il renferme 79,85 p. 100 de cuivre métallique. On pourrait, dans les cas où le cuivre serait mélangé avec un sel ferreux ou un sel ferrique, oxyder le premier par le mélange de chlorate et d'acide chlorhydrique et précipiter d'abord l'oxyde ferrique par l'ammoniaque, puis dans le liquide filtré l'oxyde de cuivre par la soude ³. (Voy. les Traités d'analyse quantitative.)

¹ Que l'on peut placer dans un second creuset couvert, afin d'éviter une perte par projection.

² Afin d'empêcher l'action des gaz réducteurs.

³ Mais, comme l'oxyde de fer entraîne toujours un peu d'oxyde de cuivre, il faut redissoudre le précipité dans l'acide chlorhydrique, précipiter de nouveau par l'ammoniaque, et recommencer le même traite-

On a quelquefois recours à un *procédé colorimétrique*, pour déterminer au moins d'une manière relative la proportion de cuivre qui existe dans les tissus végétaux ou animaux alors que l'hydrogène sulfuré et la soude ne donnent pas de précipités pondérables. On étend les liquides à examiner au même volume, puis on y ajoute un volume déterminé d'ammoniaque (il doit toujours y avoir un excès de ce réactif); on obtient ainsi des teintes que l'on compare avec celles de liquides renfermant des proportions déterminées de sels cuivriques. *Ulex* s'est servi comme solution type d'un liquide qui renfermait 1 centigramme de cuivre pour 100 centimètres cubes; il mesurait le volume d'eau qu'il était obligé d'ajouter pour obtenir une teinte identique à celles des liquides à examiner. Il est important de se servir, pour ces essais, de tubes bien blancs et provenant de la même fabrique.

BISMUTH

§ 446. **Généralités.** — Ce métal n'est que rarement employé dans l'industrie (sous forme d'alliages très fusibles). En médecine, on emploie le *sous-azotate de bismuth* (magistère de bismuth), qui est un des médicaments les plus usités. Le *carbonate de bismuth* et le *chlorure basique* servent quelquefois comme fard. Les empoisonnements par les sels de bismuth sont une rareté, d'autant plus que la combinaison la plus employée en médecine est une de celles qui se dissolvent très lentement et très difficilement, et elle peut être supportée à des doses relativement considérables (on en donne quelquefois 2 gr. et plus en une seule fois). Le fard de bismuth ne provoque d'accidents que lorsqu'il est impur. L'azotate neutre, qui est soluble, pourrait, s'il était administré par mégarde à la place d'un autre sel, donner lieu à un empoisonnement. L'expert devra, malgré cette innocuité, connaître les caractères de ce métal, parce qu'un de ses composés pourra avoir été administré comme médicament peu de

ment jusqu'à ce que le liquide filtré ammoniacal ne soit plus coloré en bleuâtre. Les liqueurs ammoniacales résultant de ces traitements sont mélangées au premier liquide filtré et traitées par la soude.

temps avant la mort et qu'il pourrait donner lieu à une confusion avec d'autres métaux.

§ 447. **Action physiologique.** — L'azotate neutre se décompose par l'eau en sous-azotate et en azotate acide, qui est soluble et pourrait avoir une action toxique à cause de sa grande acidité; les minerais de bismuth sont tous arsénifères, et, l'arsenic étant très difficile à séparer du bismuth, il passe dans la plupart des combinaisons de ce dernier. Les préparations de bismuth renferment fréquemment du plomb¹, et aussi du tellure, depuis que, en Europe, on emploie le bismuth d'Amérique. Si, comme on le prétend, l'usage des préparations de bismuth (blanc de fard) a quelquefois donné lieu à des suites fâcheuses (cardialgie, etc.), on peut se demander si ces accidents doivent être attribués au sel de bismuth ou bien au contraire au plomb ou à l'arsenic qu'il pouvait contenir.

Stephanowitsch et *Rudnew*² ont étudié les modifications que subissent les muqueuses buccales et intestinales sous l'influence des préparations bismuthiques. La bouche présentait une inflammation analogue à celle que l'on signale dans l'empoisonnement mercuriel chronique; le foie, le cœur, les reins avaient subi une dégénérescence graisseuse, comme si l'on avait ingéré du phosphore. *Lebedoff* a en outre constaté que la matière glycogène du foie diminue notablement. *Federmeyer* a aussi observé, à la suite d'injections sous-cutanées, une coloration noire des muqueuses de l'estomac, du duodénum et du gros intestin; *Steinfeld* a vu cette même coloration dans le cæcum (sulfure de bismuth). Nous ignorons complètement quelle est la transformation que subit le sel bismuthique dans l'économie et quelle est la nature du composé qui est absorbé. *Orfila* paraît avoir démontré que le bismuth administré sous forme d'azotate basique est partiellement absorbé, car il a retiré ce métal du foie, de la rate et de l'urine. *Federmeyer*³, à la suite de l'emploi de préparations bismuthiques (même en injections sous-

¹ Millard, *Bullet. gén. de thérapeut.*, t. LXXII, p. 186, donne la relation d'un empoisonnement par du sous-azotate de bismuth contenant du plomb.

² *Jhb. f. Med.*, 1869, I, p. 365.

³ *Inaug. Diss. Wurtzbourg*, 1879. Voy. en outre *Steinfeld*, *Wirkung der Wismuth*, *Diss. Dorpat*, 1884, et *Chem. Centralbl.*, 1885, p. 127.

cutanées), a également trouvé du bismuth dans la cendre du foie, de l'estomac, des os, des fèces, de l'urine et de quelques glandes. Après l'administration de faibles doses par la bouche, *Steinfeld* n'a pas pu découvrir de bismuth dans l'urine (la muqueuse intestinale était intacte), mais il en a trouvé après l'emploi de fortes doses. *Lubinsky* a constaté chimiquement la présence du bismuth dans la salive et dans l'épithélium de la muqueuse buccale. Mais il est certain que la majeure partie de l'azotate basique de bismuth pris comme médicament est éliminée avec les fèces, sous forme de sulfure noir.

§ 448. **Destruction des matières organiques.** — Tous les composés du bismuth et le métal lui-même, quand il est finement divisé, sont complètement dissous par le mélange de chlorate et d'acide chlorhydrique et transformés peu à peu en chlorure; on n'a pas à redouter la volatilisation à la température à laquelle on opère, car les solutions concentrées seules sont un peu volatiles. La liqueur renferme toujours assez d'acide libre pour qu'on n'ait pas à craindre la formation d'un précipité blanc d'oxychlorure, ce qui pourrait amener une confusion avec l'argent ou le plomb. Il ne se produira de précipité blanc d'oxychlorure que lorsqu'on ajoute trop d'eau au liquide filtré; ce précipité de sel basique se distingue de celui d'antimoine par son insolubilité dans l'acide tartrique. Le précipité blanc qui se produirait ainsi sera isolé par la filtration, redissous dans une proportion aussi faible que possible d'acide chlorhydrique ou azotique chauds, et la solution sera soumise à l'examen des réactifs que nous indiquons plus loin.

§ 449. **Précipitation par l'hydrogène sulfuré.** — La solution chlorhydrique ainsi que le liquide qui surnage le précipité formé par l'eau précipitent en noir brunâtre par l'hydrogène sulfuré; ce précipité ayant quelque tendance à s'oxyder doit être lavé rapidement à l'abri de l'air avec de l'eau purgée d'air et légèrement sulfureuse. Le précipité, chauffé au chalumeau avec de l'iode de potassium, donne un enduit rouge. Il est insoluble dans l'ammoniaque et ses sels, les sulfures d'ammonium et de potassium, mais il se dissout dans les acides azotique et chlorhydrique concentrés¹.

¹ L'emploi de l'acide chlorhydrique paraît préférable, puisque les sul-

§ 450. **Caractères des solutions bismuthiques.** — La solution chlorhydrique ou azotique est évaporée lentement à siccité; on reprend par 5 à 10 centimètres cubes d'eau acidulée avec 2 à 3 gouttes de l'acide qui a servi à dissoudre le sulfure, et l'on examine le liquide à l'aide des réactifs suivants :

1. L'eau en excès produit un précipité de sel basique; l'alcool ne trouble pas les solutions chlorhydriques comme il le fait pour celles de chlorure de plomb; cette solution alcoolique ne sera pas précipitée par l'acide sulfurique étendu.

2. Les alcalis et leurs carbonates, le carbonate de baryte, donnent naissance à des précipités blancs d'hydrate ou de carbonate basique. Le carbonate d'ammonium précipite également, mais ne redissout que des traces du précipité, même quand on ne l'emploie pas en trop grand excès (caractère distinctif du cuivre). La précipitation par l'ammoniaque est assez complète. Tous ces précipités sont *insolubles* dans un excès de *potasse* (caractère distinctif du plomb); portés à l'ébullition en présence de l'eau et d'un excès de réactif, ces précipités se déshydratent et deviennent jaunes.

3. Le chromate de potassium précipite en jaune; le précipité est insoluble dans la potasse et soluble dans l'acide azotique (caractère distinctif du plomb).

4. Les sels de bismuth, chauffés au *chalumeau* sur le charbon avec de la soude, dans la flamme de réduction, donnent un globule métallique blanc cristallin et cassant. Le sulfure de bismuth exige pour sa réduction 5 parties environ de cyanure. Les composés bismuthiques introduits dans l'appareil de *Marsh* entravent le dégagement d'hydrure d'arsenic tant que le composé bismuthique n'est pas réduit à l'état métallique; une certaine quantité d'arsenic se transforme, pendant ce temps, en hydrure solide et non volatil. Comme le zinc, la magnésie sépare le bismuth de ses solutions.

Chauffés au chalumeau, à la flamme d'oxydation, les sels de bismuth donnent un enduit jaune d'oxyde de bismuth.

fures de plomb et d'argent ne seront pas dissous; l'addition d'eau à la solution azotique suffirait encore pour séparer ces deux métaux du bismuth, mais il faut se rappeler que les solutions chlorhydriques de chlorure de plomb laissent déposer ce dernier à l'état cristallin lorsqu'on les étend avec de l'eau.

Les réactions suivantes sont moins caractéristiques.

5. Ferrocyanure de potassium : Précipité blanc.

6. Iodure de potassium : Précipité d'iodure jaune brunâtre, qui passe au rouge lorsqu'on ajoute de l'eau; si la solution contient de l'acide chlorhydrique libre ou des acides organiques, le liquide se colore en rouge ou en orangé avec l'iodure de potassium (1/10000).

Les sels de bismuth dont l'acide n'est pas coloré sont incolores.

§ 451. **Séparation du bismuth des métaux précédents.** —

La séparation du bismuth de l'arsenic, de l'antimoine, de l'étain et de l'or s'effectue pour le mieux en traitant le précipité des sulfures par du sulfure d'ammonium, ou en les calcinant avec un mélange de soufre et de soude; le résidu est dissous dans de l'eau, qui laisse le sulfure de bismuth non attaqué à l'état insoluble.

Le mercure peut également être séparé du bismuth par l'action de la chaleur, qui volatilise le premier métal. On peut aussi mettre à profit la manière différente dont se comportent les sulfures des deux métaux avec l'acide azotique.

La séparation du plomb, de l'argent et de l'oxyde mercurieux est basée sur la manière différente dont les chlorures se comportent avec l'alcool: le cuivre et le bismuth se séparent de même très facilement après transformation en chlorure; le sel de bismuth seul se précipite sous forme d'un précipité blanc d'oxychlorure, quand on étend d'eau la solution chlorhydrique des deux sels; le liquide ne doit pas renfermer un excès d'acide chlorhydrique. Lorsqu'on se contente de rechercher la présence du cuivre, il vaut mieux traiter la solution azotique par le carbonate d'ammonium; un excès de ce réactif précipite en blanc le carbonate bismuthique hydraté et dissout le cuivre à l'état d'un liquide bleu. On peut encore traiter la solution chlorhydrique additionnée d'une petite quantité de chlorure d'ammonium par un excès d'ammoniaque; la solution bleue renfermera tout le cuivre (sauf quelques traces qui restent dans le précipité) et le précipité blanc contiendra le bismuth.

§ 452. **Pièce de conviction.** — Un globule de bismuth métallique et une petite quantité de précipité brun noir de sulfure peuvent être mis de côté comme *pièce de conviction*.

§ 453. **Dosage du bismuth.** — La *détermination quantitative* du bismuth se fait le mieux en décomposant par l'eau la solution de nitrate (pas celle de sulfate ou de chlorure), ajoutant un léger excès de carbonate d'ammonium et faisant bouillir quelque temps. Ce précipité est recueilli, lavé et desséché; on le détache du filtre et on le calcine dans un creuset en porcelaine; le filtre est incinéré à part; les deux résidus pesés renferment pour cent d'oxyde 89,665 de bismuth métallique.

Un autre procédé consiste à calciner l'azotate neutre ou basique, qui se transforme directement en oxyde. *Fresenius (Analyse quantitative)* indique encore d'autres procédés, que je crois sans intérêt pour notre cas particulier.

CADMIUM

§ 454. **Généralités.** — Le métal et ses composés ne présentent qu'un intérêt très restreint au point de vue toxicologique. On emploie quelques-uns de ses alliages facilement fusibles pour le plombage des dents; le *sulfate* et l'*iodure* sont rarement usités en médecine, le *sulfure* (jaune brillant) l'est quelquefois comme matière colorante en peinture, et la photographie, dans ces derniers temps, a fait une notable consommation des *chlorures*, *bromures* et *iodures* de ce métal.

Son action sur l'économie est à peu près la même que celle qu'exercent les sels de zinc; aussi n'en parlerai-je qu'en faisant l'étude de ce dernier métal ¹.

§ 455. **Destruction des matières organiques.** — On se sert du procédé par le chlorate et l'acide chlorhydrique; le chlorure de cadmium qui se forme se décompose partiellement lorsque l'évaporation n'est pas ménagée et se volatilise en petite quantité. L'eau ne précipite pas les solutions neutres.

Le procédé par déflagration à l'aide de l'azotate de potassium nous fournit un résidu dans lequel se trouve ou de l'oxyde de cadmium (soluble dans les acides azotique ou

¹ Empoisonnement par le bromure de cadmium, voy. Husemann, *Pharm. Zeitung*, 1877, n° 24, et *Schweiz. Wochenschrift f. Pharm.*, 1877, p. 419.

chlorhydrique) ou de l'azotate (soluble dans l'eau), lorsque la température n'a pas été assez élevée. Il ne faut jamais calciner des matières organiques que l'on suppose renfermer du cadmium sans leur incorporer au préalable un agent d'oxydation, car le cadmium métallique se volatilise très facilement.

*Marmé*¹ s'est servi de l'électrolyse pour isoler le cadmium.

§ 456. **Précipitation par l'hydrogène sulfuré.** — L'hydrogène sulfuré produit dans les solutions azotiques ou chlorhydriques, même en présence des acides libres, un précipité *jaune* de sulfure de cadmium; ce précipité, qui rappelle par sa couleur l'orpiment, s'en distingue par son insolubilité dans l'ammoniaque, la potasse, le sulfure d'ammonium, les sulfures alcalins et le cyanure de potassium. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré, dans l'acide azotique et l'acide sulfurique dilué au cinquième et bouillant. La calcination avec un mélange de soufre et de soude ne transforme pas le sulfure de cadmium en sel double, tandis qu'elle convertit les sulfures d'arsenic, d'antimoine et d'étain en composés solubles dans l'eau. Le sulfure de cadmium chauffé avec du cyanure de potassium ne se réduit pas.

Marmé a pu retirer par électrolyse des quantités très faibles de ce métal de la liqueur obtenue par la réaction du chlorate et de l'acide chlorhydrique sur les matières organiques.

§ 457. **Caractères des solutions cadmiques.** — On soumet à l'action des réactifs suivants les solutions chlorhydriques, azotiques ou sulfuriques de cadmium.

1. Potasse ou soude : Précipités blanc d'oxyde hydraté, insolubles dans un excès de réactif, mais ne se reproduisant pas en présence de l'acide tartrique. Il se précipite de l'hydrate lorsqu'on chauffe des solutions étendues renfermant de l'acide tartrique et de la potasse. L'hydrate chauffé se transforme en oxyde anhydre qui est brun.

2. Ammoniaque : Précipité blanc très soluble dans un excès de réactif.

3. Carbonates alcalins et carbonate de baryum : Précipités

¹ *Zeitschrift. f. rat. Med.*, 1867.

blancs, qui ne se redissolvent pas dans un excès de carbonate. Le carbonate d'ammonium se comporte de la même manière.

4. Ferrocyanure de potassium : Précipité blanc, insoluble dans la potasse.

5. Phosphate de sodium : Précipité blanc, dans les solutions neutres seulement.

6. Acide oxalique : Précipité blanc.

7. Chromate de potassium : Pas de précipité dans les solutions étendues, même quand elles sont neutres; ce caractère est distinctif de l'argent, du mercure, du plomb et du bismuth, etc.

8. Les sels de cadmium mélangés avec du charbon sodé se réduisent à l'état métallique quand on les chauffe dans la flamme de réduction. Le zinc, le magnésium et le cuivre (procédé de *Reinsch*) précipitent le cadmium de ses solutions; *Marmé* recommande de dissoudre l'enduit bleu verdâtre qui se forme dans de l'acide azotique concentré; on précipite la solution par l'hydrogène sulfuré et l'on traite le précipité par du cyanure de potassium, qui dissout le sulfure de cuivre et laisse inattaqué le sulfure jaune de cadmium. Le cadmium est facilement volatil; ses vapeurs s'oxydent au contact de l'air; chauffé au chalumeau à la flamme d'oxydation, il recouvre le charbon d'un large enduit d'oxyde brun au centre et d'un bleuâtre velouté sur les bords (aspect d'une plume de paon).

Les sels de cadmium dont l'acide n'est pas coloré sont incolores.

§ 458. **Pièce de conviction.** — Le sulfure de cadmium, étant le composé le plus caractéristique de ce métal, doit être présenté comme pièce de conviction; on pourrait y joindre un globule de cadmium métallique.

§ 459. **Séparation des métaux précédents.** — Le cadmium ne peut que difficilement être confondu avec l'un des métaux que nous avons étudiés précédemment; nous avons déjà vu comment on pouvait distinguer le sulfure de cadmium de ceux d'étain et d'arsenic.

Les sulfures de mercure et de cadmium sont séparés soit à l'aide de l'acide azotique, soit à l'aide de l'acide sulfurique. L'acide sulfurique dilué ou le cyanure de potassium

peuvent également servir à séparer le cadmium du cuivre. Le plomb et le bismuth peuvent être isolés en mettant à profit la réaction que présentent leurs carbonates neutres avec le cyanure de potassium ¹. Les solutions sont précipitées par un léger excès de carbonate de sodium, puis on fait bouillir quelque temps avec du cyanure de potassium, qui ne doit pas contenir de sulfure. Le cadmium seul se dissout à l'état de cyanure double; les carbonates de plomb et de bismuth ne sont pas attaqués dans ces conditions. L'argent et le mercure se dissoudraient également à l'état de cyanures doubles, si leurs solutions n'étaient pas trop acides; on neutraliserait dans ce cas le liquide alcalin filtré avec de l'acide azotique; le cyanure d'argent se déposera dès que la liqueur sera acide, et ceux de cuivre et de cadmium se redissoudront dans un excès d'acide azotique.

§ 460. **Dosage du cadmium.** — Le dosage du cadmium se fait en le précipitant sous forme de carbonate par une solution bouillante de carbonate de sodium; le précipité est recueilli sur un petit filtre, lavé et desséché. Détaché du filtre aussi complètement que possible, il est placé dans un petit creuset en porcelaine; le filtre, humecté avec un peu d'azotate d'ammonium, est desséché et calciné à part; on réunit les cendres au contenu du creuset; ce dernier est couvert et chauffé à une température élevée; il reste ainsi de l'oxyde de cadmium, qui renferme pour cent 87,5 de cadmium métallique. On pourrait encore précipiter ce métal à l'état de sulfure, le recueillir sur un petit filtre taré et enlever l'excès de soufre par le sulfure de carbone ou du sulfite de sodium. Le précipité, desséché à 100°, renferme pour cent 77,78 de cadmium.

ZINC

§ 461. **Généralités.** — Le zinc et ses préparations présentent plus d'intérêt au point de vue toxicologique que les sels de cadmium. Le *sulfate de zinc* connu dans le commerce sous le nom de vitriol blanc ou couperose blanche a été

¹ Voy. Fresenius et Haidlen, *Annal. d. Chem. u. Pharm.*, t. XLIII, p. 29.

souvent administré dans une intention criminelle; les *chlorure, iodure, oxyde et hydrocarbonate de zinc* ont donné naissance à des méprises; ces sels sont employés en médecine, en photographie et en peinture. Le *zinc* métallique lui-même a provoqué des accidents lorsqu'on l'a mis en contact avec des substances alimentaires ¹. Les vapeurs qui se dégagent dans un certain nombre d'opérations métallurgiques, les eaux qui s'écoulent de toitures recouvertes par des plaques de ce métal ² ont quelquefois été accusées de produire des intoxications. Les composés suivants n'ont pour nous qu'un intérêt très restreint : l'*oxyde de zinc* entre dans la composition de certaines couleurs, comme le vert de Rinmann; l'*acétate*, le *valérianate*, la *ferro-cyanure* et le *cyanure de zinc* sont employés en médecine; l'*oxychlorure* sert à plomber les dents. Le *zinc* entre dans la composition de quelques alliages : laiton, argentan, etc. On s'est servi pendant quelque temps d'objets en caoutchouc (biberons, jouets d'enfants) qui renfermaient de 40 à 50 p. 100 d'oxyde de zinc. *Van der Weyde* a vu des cols en papier imprégnés de blanc de zinc provoquer une éruption cutanée; j'ajouterai, pour terminer, que certains boulangers ajoutent à leurs farines du sulfate de zinc, qui produit le même effet que celui de cuivre.

§ 462. **Action physiologique.** — L'action du zinc sur l'économie présente quelque analogie avec celle du cuivre, mais elle se rapproche bien plus de celle du cadmium. Les composés solubles réagissent très vite; il se forme des albuminates métalliques peu solubles, qui se décomposent ultérieurement. *Lieberkühn* a étudié un albuminate défini qui renfermait 4,7 p. 100 d'oxyde de zinc; il est plus que probable que c'est cette combinaison qui se produit dans l'intestin; le sang absorbe le zinc et le cadmium, mais il ne paraît pas modifié dans ses propriétés.

¹ Vin conservé dans des vases en zinc, *J. de Ch. médicale*, 1860, p. 280; eau conservée dans des vases en zinc, *Jahresb. f. Pharm.*, 1874. Voy. aussi *Dorones, Apoth. Zeitung*, 1880, p. 109, et *Fleck, ibid.*, t. XII, p. 172 (1878).

² L'eau n'est que peu toxique, d'autant plus que le zinc se recouvre très vite d'un enduit de carbonate basique, qui est très adhérent et protège le métal subjacent de toute attaque ultérieure. Voy. *Pettenkofer, Dingler's Polyt. Journal*, t. CXLV.

Ces deux métaux se retrouvent en effet dans l'urine, dans le foie et dans la rate; *Marmé* a signalé la présence du cadmium dans le cerveau, dans le cœur et dans les reins. Le zinc qui est attaqué par l'eau, les acides et les alcalis, mais ne peut se transformer en sulfure en présence des liquides acides, est certainement le métal que l'organisme doit absorber avec le plus de facilité; mais ces mêmes motifs expliquent également pourquoi il ne s'accumule pas dans l'économie comme le cuivre. *Marmé* a démontré que l'élimination du cadmium se faisait de même dans un temps très court, et surtout par les urines.

L'ingestion de doses un peu fortes de sels de zinc ou de cadmium détermine promptement des vomissements énergiques qui suffisent à éliminer le toxique; ces vomissements sont quelquefois accompagnés ou suivis d'évacuations alvines souvent sanguinolentes, dans lesquelles on a retrouvé du zinc (*Dreyfuss*). Dans les intestins presque vides et dans le sang du cœur d'une personne empoisonnée par le sulfate de zinc, *Buchner* a aussi rencontré du zinc. Lorsque l'empoisonnement aigu se termine par la mort, on trouve à l'autopsie une irritation plus ou moins profonde de la paroi stomacale ¹. On a signalé une affection catarrhale des intestins, mais de peu de gravité dans la majorité des cas, chez les ouvriers qui travaillaient dans des fabriques de blanc de zinc. *Hensell* ² a étudié quelques cas d'empoisonnement dus au chlorure de zinc. Les chlorures de zinc et de cadmium sont des sels qui ont une action assez énergique, qui tient plus à leur action corrosive qu'aux propriétés toxiques du métal qu'ils renferment.

¹ Michaelis a signalé une altération de quelques organes, par suite de l'usage continu des préparations de zinc. *Arch. f. physiol. Heilkunde Jahrg.*, X, p. 128.

² *Berliner Klin. Wochenschrift*, 1866, p. 191, et *Brunton, Glasgow Med. Journ.*, 1870, p. 514, et *Pharmaceutical Journ. and Trans.*, t. XI, p. 726 et 728. Empoisonnement par de la pâtisserie préparée avec une farine contenant de l'oxyde de zinc, *Zeitschr. d. Allg. Oest. Apothek. Ver.*, t. XVI, p. 417; par le sulfate de zinc, *Duroy, Union médicale*, 32^e année, p. 336, et *Pharm. Zeit. f. Russland*, t. XVII, p. 400; par le chlorure de zinc, *Dreyfuss, Progrès médical*, 4^e année, n^o 26, p. 232. Voyez en outre *Corradi, Annali univ. de med.*, t. CCXLV, p. 197 et 306.

§ 463. **Caractères chimiques.** — Le zinc, au point de vue chimique, est le type de transition d'une classe de métaux à une autre. L'hydrogène sulfuré précipite les solutions des métaux précédents, même quand les liquides renferment des acides minéraux libres (voy. § 341); le zinc n'est précipité que dans des liqueurs ammoniacales ou acidulées par un acide organique (acétique ou lactique). La précipitation par l'hydrogène sulfuré (ou le sulfure d'ammonium) dans les liquides alcalins caractérise tous les métaux qu'il nous reste à étudier.

§ 464. **Destruction des matières organiques.** — On se sert toujours du procédé au chlorate et à l'acide chlorhydrique, qui transforme le composé zincique en chlorure; ce sel ne se volatilise que lorsqu'on évapore à siccité. La solution chlorhydrique ne précipite ni par l'eau ni par le refroidissement.

§ 465. **Précipitation par l'hydrogène sulfuré.** — Si cette solution renferme de l'acide chlorhydrique libre, l'hydrogène ne la précipitera que si elle renferme un des métaux précédemment étudiés; nous possédons dans ce caractère un moyen de séparation très précieux. On isole par le filtre le précipité dû à l'hydrogène sulfuré, et on ajoute à la liqueur filtrée, ou à la solution primitive, si elle n'a pas donné de précipité par l'hydrogène sulfuré, une quantité suffisante d'acétate de sodium ou d'ammonium, pour transformer tout l'acide chlorhydrique libre en chlorure et qu'il ne reste dans la liqueur que de l'acide acétique libre. L'hydrogène sulfuré, que l'on fait repasser au besoin, ou le mono-sulfure d'ammonium, précipiteront, de la solution acétique, du sulfure de zinc blanc. Le fer, le manganèse et le chrome resteront en solution tant que tout l'acide acétique n'aura pas été neutralisé par l'ammoniaque.

La séparation du sulfure de zinc doit se faire rapidement; le précipité ayant une grande tendance à se sulfatiser doit être lavé avec de l'eau renfermant de l'hydrogène sulfuré.

On pourrait aussi neutraliser l'acide chlorhydrique libre par l'ammoniaque (en léger excès), puis ajouter du sulfure d'ammonium; le fer, le nickel, le cobalt, le chrome et l'aluminium se précipiteront alors en même temps que le zinc; on lave le précipité rapidement par décantation et on le

jette sur un filtre; on le traite encore humide par de l'acide acétique moyennement concentré, qui dissout les autres corps et laisse du sulfure de zinc blanc ¹.

Le sulfure de zinc est insoluble dans l'ammoniaque, le sulfure d'ammonium, la potasse (l'alumine se dissout dans ce réactif, ainsi que dans l'acide acétique), l'acide acétique moyennement concentré et le cyanure de potassium. Il est difficilement soluble dans l'acide chlorhydrique, mais facilement dans l'acide azotique; l'acide sulfurique moyennement concentré le dissout à chaud avec un dégagement d'hydrogène sulfuré.

§ 466. **Caractères de la solution zincique.** — On obtient une solution zincique en redissolvant le précipité de sulfure dans l'acide azotique ou sulfurique; on peut encore griller le sulfure et dissoudre l'oxyde dans un mélange d'acide sulfurique et azotique (on ne doit pas se servir d'acide chlorhydrique). L'acide sulfurique doit être en quantité suffisante pour dissoudre tout l'oxyde; et l'acide azotique doit seulement contribuer à donner au liquide une réaction acide. On chasse l'excès d'acide par l'évaporation et l'on examine la nouvelle solution aqueuse par les réactifs suivants :

1. Potasse, soude ou ammoniaque : Précipités blancs d'oxyde solubles dans un excès de réactif (caractère distinctif du cadmium); la solution se trouble plus ou moins quand on la chauffe.

2. Carbonate de potassium ou de sodium : Précipité blanc de carbonate basique hydraté, insoluble dans un excès de réactif; le précipité desséché perd son acide carbonique quand on le chauffe et se transforme en oxyde de zinc, qui est jaune pendant qu'il est chaud; il redevient blanc par le refroidissement et reste lumineux dans l'obscurité pendant quelque temps. (L'oxyde de cadmium brunit à chaud et reste brun en se refroidissant.)

3. Carbonate d'ammonium : Précipité blanc, soluble dans un excès (caractère distinctif du cadmium).

¹ Chapuis conseille d'effectuer la précipitation en solution *acide* : après le traitement par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse, on neutralise avec de l'ammoniaque, puis on acidifie de nouveau par l'acide chlorhydrique et on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. (Voy. à ce sujet Otto, *Arch. f. Pharm.*, t. XVII, p. 100, 1880.)

4. Ferrocyanure de potassium : Précipité blanc de ferrocyanure de zinc, qui est insoluble dans les acides étendus; avec 0,0005 gr. dans un litre d'eau, il se produisit encore un trouble, d'après *Mylius*, au bout de cinq minutes, tandis que le sulfure d'ammonium ne produit le même effet qu'avec 0,0035 gr. dans le même volume d'eau. Le précipité se dissout à chaud dans une solution de potasse et est reprécipité du liquide filtré, quand on ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que le liquide soit acide. D'anciennes instructions recommandent aux experts de rechercher le zinc dans la solution chlorhydrique à l'aide du ferrocyanure; le précipité bien lavé est traité par de la potasse; on précipite par l'acide chlorhydrique le ferrocyanure de zinc blanc, qui doit servir comme pièce de conviction. Je ne crois pas devoir recommander ce procédé, qui rend la recherche des autres métaux plus difficile et ne réussit pas très bien en présence du fer.

5. Le charbon sodé réduit les composés zinciques à l'état métallique; le zinc se volatilise à la flamme d'oxydation; il répand des fumées blanches qui se condensent sur le charbon sous forme d'un enduit jaune à chaud et blanc à froid.

L'hydrogène sulfuré est à la fois un excellent réactif de séparation et un réactif caractéristique de ce métal. En se servant du procédé de la déflagration, il faut, de toute nécessité, ajouter un grand excès de soude pour que le chlorure de zinc ne se volatilise pas; si l'on calcinait les matières organiques sans addition de soude et d'azotate, on aurait à redouter en plus la volatilisation d'une partie du zinc à l'état de vapeurs métalliques.

§ 467. **Recherche du zinc dans le caoutchouc et le pain.** — On rencontrait dans le commerce, il y a quelques années, des objets en caoutchouc, notamment des biberons, qui renfermaient de l'oxyde de zinc; des médecins ayant observé des accidents qu'ils ont attribués à l'usage de ces biberons, on s'est empressé, dans quelques pays, de proscrire d'une manière générale la vente de ces objets. Le procédé le plus expéditif pour rechercher le zinc dans du caoutchouc me paraît être le suivant : On fond de l'azotate de potassium dans un creuset en porcelaine et on lui ajoute petit à petit des parcelles de caoutchouc finement découpé; le résidu de

la déflagration est repris par de l'eau aiguisée d'acide sulfurique; on évapore à siccité et l'on reprend par de l'eau; le zinc est précipité par de l'hydrogène sulfuré ou par le monosulfure d'ammonium, après qu'on a eu soin d'ajouter de l'acétate de sodium. Le précipité ainsi obtenu est quelquefois noir; il faut avoir soin de s'assurer que cette couleur noire n'est pas due à du sulfure de plomb. Le même procédé peut s'appliquer à l'analyse du pain ou des farines renfermant du sulfate de zinc.

§ 468. **Pièce de conviction.** — Le ferrocyanure ou le sulfure de zinc, blancs tous les deux, peuvent être remis au juge comme *pièce de conviction*.

§ 469. **Du zinc dit normal.** — Quelques auteurs prétendent que ce métal existe à l'état normal dans l'organisme animal; on a aussi constaté quelquefois sa présence dans le règne végétal (notamment dans la *viola calaminaria*, variété de la violette jaune)¹. Le zinc peut être recherché avec certitude dans les cas d'exhumation; il faut seulement ne pas perdre de vue, dans la discussion, que le sulfate de zinc est fréquemment employé comme médicament, que le chlorure de zinc est usité comme liquide conservateur des préparations anatomiques, et que la peinture du cercueil peut renfermer du blanc de zinc.

§ 470. **Caractères des préparations zinciques.** — Les données suivantes pourront être mises à profit pour décider sous quelle forme le zinc a été introduit dans l'économie.

Le *zinc* a un éclat métallique bleuâtre très prononcé; il a l'aspect feuilleté et cristallin, cassant à la température ordinaire; sa densité varie de 7,03 à 7,202; il fond à 420° et peut être volatilisé à une température plus élevée. Il brûle au contact de l'air avec une flamme bleue en se transformant en oxyde; l'air sec ne l'attaque pas; l'air humide et renfermant de l'acide carbonique le recouvre d'un enduit superficiel d'hydrocarbonate basique.

¹ Braun, *Chem. Ctb.*, 1854, p. 173. Lechartier et Bellamy ont trouvé du zinc dans le foie d'hommes et d'animaux, dans les muscles, dans les œufs de poule, dans les céréales, dans le maïs, dans les vesces et les haricots (*Journ. de pharm. et de chim.*, t. XXI, p. 506, 1877; Raoult et Breton, dans le foie de l'homme (*Bull. génér. de thérapeut.*, t. XCLIII, p. 88).

Les acides chlorhydrique, azotique, sulfurique, dilués, l'acide acétique même étendu, etc., attaquent le zinc, mais l'action est d'autant moins énergique que le zinc est plus pur. Du zinc déjà attaqué par un acide ou platiné est immédiatement dissous; le zinc est transformé par les acides en sels correspondants de protoxyde. Les alcalis étendus attaquent le zinc à chaud; l'action devient très énergique lorsqu'on met le zinc en contact avec du fer ou du platine; la solution est une combinaison d'oxyde de zinc et d'alcali; elle se décompose par une longue ébullition, en déposant de l'oxyde de zinc hydraté.

L'*oxyde de zinc* (fleur de zinc, blanc de zinc) est blanc ou légèrement jaune, il jaunit fortement quand on le chauffe, mais moins que l'oxyde d'indium; il ne se dissout dans l'eau qu'en proportion très faible, mais il s'hydrate. Les acides, les alcalis, l'ammoniaque et le carbonate d'ammonium le dissolvent; nous avons déjà vu comment se comportaient ces solutions incolores.

Les sels de zinc dont l'acide n'est pas coloré sont incolores. Les *carbonates neutres et basiques* (minerais de zinc), le *phosphate neutre* et l'*oxalate* sont insolubles ou peu solubles. Les carbonates se comportent à peu près comme l'oxyde, mais ils se dissolvent avec effervescence dans les acides; ils perdent leur acide carbonique quand on les chauffe. Les *azotate* et *sulfate* sont solubles. Le *sulfate* cristallise avec 7 atomes d'eau en prismes quadrangulaires droits assez volumineux, ou en petites aiguilles; on le trouve dans le commerce (vitriol blanc); il se dissout dans 2 parties d'eau froide et 1 d'eau bouillante; sa solution acide au papier de tournesol n'est décomposée que partiellement par l'hydrogène sulfuré; l'alcool ne le dissout pas. Le sel chauffé perd son eau de cristallisation au premier moment, puis il se décompose en oxyde, acide sulfureux et oxygène lorsque la température s'élève davantage.

L'*acétate* et le *valérianate de zinc* cristallisent en écailles blanches d'un aspect gras; ils sont solubles; le valérianate conservé dans un flacon mal bouché répand une odeur d'acide valérique.

Le *chlorure* et l'*iodure de zinc* sont incolores, mais ce dernier prend une teinte brune au contact de l'air; hygroscopiques

au dernier degré, ces deux sels sont très solubles dans l'eau; cette solution présente, à côté des caractères des sels de zinc, ceux des iodures et des chlorures. Ils se décomposent partiellement, surtout quand on les évapore à feu nu ou pour les obtenir anhydres; il se forme des oxychlorures ou iodures par suite de la volatilisation partielle de l'acide; à une température plus élevée, l'oxychlorure (ou iodure) perd tout son chlore (ou iode) et il ne reste que de l'oxyde de zinc. Un mélange d'oxyde et d'une solution sirupeuse de chlorure de zinc s'épaissit très rapidement et forme une masse très dure, presque insoluble dans l'eau, qui est employée comme mastic dentaire. Le chlorure de zinc en solution concentrée gonfle la cellulose et la transforme en un corps qui bleuit par la teinture d'iode.

§ 471. **Dosage du zinc.** — Le zinc peut être dosé soit à l'aide de la précipitation par l'hydrogène sulfuré, soit au moyen du carbonate de sodium. Un courant d'hydrogène ne réduit pas le sulfure, mais lui enlève l'excédent de soufre. Nous avons vu, en parlant du plomb, quelles étaient les précautions à prendre ¹. Le précipité de sulfure pourrait renfermer un peu de magnésie, si le liquide ne renfermait pas un excès de chlorure d'ammonium, qui empêche la précipitation de cette dernière.

Le précipité produit par l'hydrogène sulfuré peut être mêlé de matières organiques; on détruit ces dernières par l'évaporation à l'aide de l'acide azotique fumant, et l'on précipite la solution azotique ou sulfurique par du carbonate de sodium; on opère comme pour le cadmium (§ 460); le précipité est transformé et pesé à l'état d'oxyde en opérant dans des creusets en porcelaine.

Le carbonate de sodium ne doit être versé que dans des solutions zinciques exemptes de chlorure ou de sel ammoniac, car ces sels empêchent la précipitation totale du carbonate de zinc; il faut, dans ces cas, évaporer le liquide avec un excès de carbonate de sodium pour décomposer et chasser tous les sels ammoniacaux; mieux vaudrait précipiter par l'hydrogène sulfuré.

¹ Nous ajouterons que la calcination ne doit pas être continuée trop longtemps, parce que autrement une petite perte est inévitable.

Les précautions nécessaires doivent être prises pour que le manganèse, le fer et l'alumine ne se précipitent pas en même temps que le zinc.

100 de sulfure ou d'oxyde renferment 67,03 ou 80,26 de métal.

NICKEL ET COBALT

§ 472. **Généralités.** — Nous ne parlons de ces deux métaux que parce que leurs sels ou leurs alliages sont employés dans l'industrie et pourraient se rencontrer dans une expertise chimique; on n'a pas encore, à ma connaissance, tenté d'employer ces sels dans un but criminel.

Le *nickel* allié au cuivre et au zinc sert à la préparation de l'*argentan*, du *métal d'Alger*, etc. On ne peut encore affirmer que les ustensiles faits avec ces alliages, avec le fer plaqué de nickel ou avec le nickel pur sont inoffensifs ¹.

Le *cobalt*, surtout à l'état d'oxyde, entre dans la composition de certaines couleurs (vert de Rinmann) et des préparations connues sous les noms de *safre* et de *smalt* (ce dernier est un verre de cobalt dans lequel on trouve toujours l'arsenic, voy. § 360); quelques sels de protoxyde de cobalt, (comme l'azotate) sont usités comme *encre sympathique*.

§ 473. **Action physiologique.** — Nous ne savons que peu de chose sur l'action que les préparations de nickel et de cobalt exercent sur l'économie animale. Voy. les traités de toxicologie d'*Orfila* et d'*Hasselt* ².

¹ Action des acides acétique et malique, voy. *Arch. f. Pharm.*, t. XXXIV, p. 282 et 286. — Birnbaum a montré que le vinaigre à 3,5 p. 100, mis en contact avec le fer plaqué de nickel, en présence du sel marin et à chaud, dissout de grandes quantités de nickel, et que, même à froid, il peut en dissoudre des quantités appréciables. *Dingler's Polyt. Journal*, t. CCIL, p. 515 (1883), et t. CCL, p. 421.

² Pour le cobalt, voy. aussi le travail plus récent de Siegen, dans *N. Rep. f. Pharm.*, t. XXII, p. 307 (1873), et pour les deux métaux quelques notices de Mayençon et Bergeret dans *Jahresb. de Pharm.*, 1874, et Azary, *ibid.*, 1878, p. 581. Schulz et Geerkens ont montré que le nickel (notamment sous forme de protochlorure), administré à haute dose chez l'homme, produit des vomissements. Les chiens et les lapins supportent des doses assez fortes sans en être beaucoup incommodés. Mais 1 gramme d'azotate de nickel tue un lapin en produisant chez cet animal une gastro-entérite intense.

§ 474. **Destruction des matières organiques.** — Elle peut se faire, sans crainte de volatilisation, par incinération lorsqu'il ne s'agit que de la recherche de ces deux métaux.

§ 475. **Précipitation par l'hydrogène sulfuré.** — Ce réactif ne précipite les solutions métalliques acides de ces deux métaux que lorsque *l'acide libre est de l'acide acétique* et qu'il n'y en a pas d'excès; dans le cas contraire, le liquide filtré se colore en brun foncé par suite de la redissolution du sulfure de nickel (ce qui est du reste très important pour la recherche du nickel). Les sulfures sont d'un brun noir et doivent être lavés avec de l'eau renfermant du chlorure d'ammonium.

Ces métaux se comportent du reste comme le zinc, à l'exception près que le sulfure de nickel n'est précipité qu'incomplètement dans une solution qui renferme un excès d'acide acétique; le zinc dans ce cas sera précipité presque complètement; mieux vaut, par suite, précipiter ces deux métaux par le sulfure d'ammonium dans une solution neutre ou alcaline. Les précipités ont une grande tendance à se sulfatiser; humides, ils ne se dissolvent pas dans l'acide acétique et se comportent ainsi comme le sulfure de zinc. Le précipité de sulfure de zinc, mêlé de l'un des sulfures précédents, sera gris ou noir. Les sulfures ne se dissolvent pas dans la potasse, l'ammoniaque, le carbonate d'ammoniaque et dans les sulfures alcalins ou d'ammonium; mais ils se dissolvent dans l'acide azotique, l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, l'acide sulfurique dilué et le cyanure de potassium.

Les solutions acides renferment des sels de protoxyde; elles sont vertes pour les sels de nickel et rouges pour ceux de cobalt; les résidus de l'évaporation ne changent pas de couleur, mais quand on les déshydrate, on obtient une masse jaune avec les sels de nickel et bleue avec ceux de cobalt.

§ 476. **Réactions chimiques des sels de nickel et de cobalt.**

A. NICKEL.

1. Alcalis : Précipité vert d'hydrate de protoxyde, soluble dans l'ammoniaque; la solution bleue ressemble beaucoup à celle du cuivre, mais s'en distingue, puisqu'elle est repré-

cipitée par un excès de soude (le cobalt n'est pas reprécipité).

2. Ammoniaque et carbonate d'ammonium : Précipités se redissolvant dans un excès de réactif en un liquide bleu.

3. Carbonates alcalins : Précipité vert clair de carbonate basique, insoluble dans un excès de précipitant, mais se redissolvant dans l'ammoniaque et le carbonate d'ammonium.

4. Ferrocyanure de potassium : Précipité vert clair.

5. Cyanure de potassium : Précipité vert pomme soluble dans un excès de réactif; l'acide chlorhydrique précipite cette solution. La potasse redissout également le précipité de cyanure; le chlore gazeux le reprécipite. Ces deux réactions ne réussissent pas avec les sels de cobalt.

6. Acide oxalique : Précipité vert d'oxalate, qui ne se forme que lentement; il est difficilement soluble dans un excès du précipitant et dans l'acide acétique, mais se dissout facilement dans l'ammoniaque; le précipité se reforme au contact de l'air, il n'en est pas de même pour le cobalt.

7. Hypochlorite de soude : Précipité bleu noirâtre dans les solutions neutres d'hydrate de peroxyde; le précipité ne se forme que lentement en présence du carbonate de baryum (caractère distinctif du cobalt). Le précipité se dissout dans l'ammoniaque, dans l'acide acétique et l'acide azotique étendu. L'acétate de nickel ne précipite l'hypochlorite de soude qu'à la température de l'eau bouillante. Lorsque la solution renferme simultanément du nickel et du cobalt, le précipité ne se forme que lorsqu'on a neutralisé par de la soude.

8. Sulfocarbonate de potassium : Précipité rose dans les solutions étendues, brun rougeâtre dans les solutions concentrées. *Braun* dit que cette réaction est des plus sensibles et permet de reconnaître 1/100 de milligramme de nickel dissous dans un centimètre cube d'eau.

9. Les perles de borax et de phosphate sont colorées en rouge à la flamme d'oxydation; l'étain les décolore. Le charbon sodé réduit les sels de nickel en une poudre métallique attirable par l'aimant.

10. Le sulfate ammoniacal de nickel est précipité complètement par voie électrolytique comme le cuivre (§ 435). (Voy.

Gibbs, loc. cit.) *Mayençon* et *Bergeret* se servent aussi de l'électrolyse pour la recherche du nickel et du cobalt (§ 395, 3, et § 476, 10). Le fil de platine traité par le chlore est, pour la recherche du cobalt, frotté sur du papier, et celui-ci est ensuite chauffé jusqu'à apparition de la coloration bleue. Pour le nickel, on pourrait humecter le papier avec une solution de sulfocarbonate de potassium (8).

B. COBALT.

1. Alcalis : Précipité bleu, devenant promptement vert, puis vert bleuâtre, soluble dans l'ammoniaque; l'ammoniaque et ses sels empêchent la précipitation.

2. Ammoniaque : Précipité bleu qui devient vert; un excès d'ammoniaque donne une solution brune, qui se forme lentement et devient enfin d'un beau rouge au contact de l'air. La soude ne précipite plus cette solution; le sel ammoniac empêche même la précipitation initiale par l'ammoniaque.

3. Carbonates alcalins : Précipité d'un sel basique, couleur fleur de pêcher.

4. Carbonate d'ammonium : Précipité d'un sel basique, couleur fleur de pêcher; le précipité, soluble dans un excès de réactif, se transforme en un liquide rouge violet; le chlorure d'ammonium empêche cette précipitation.

5. Cyanure de potassium : Précipité brun de cyanure (la précipitation est complète pour l'acétate), qui se dissout dans un excès de réactif. Cette solution est verte et n'est précipitée ni par les acides ni par les alcalis (le nickel, au contraire, serait précipité). Le nickel peut encore être séparé à l'état de protoxyde par l'ébullition avec l'oxyde mercurique ou par une solution de cyanure de mercure argentique. La calcination débarrasse le précipité du mercure qu'il renferme. Le cobalt n'étant pas précipité dans ces circonstances peut être séparé quantitativement du nickel, à l'aide de ce procédé.

6. Ferrocyanure de potassium : Précipité vert clair; le cyanure rouge donne un précipité brun. *Skey* a légèrement modifié cette réaction; il ajoute au sel de cobalt de l'acide tartrique ou citrique et un grand excès d'ammoniaque; le ferricyanure colore ce liquide en rouge foncé très intense; cette réaction est sensible au 1/60 000.

7. Acide oxalique : Précipité rouge rose cristallin d'oxa-

late, soluble dans l'ammoniaque (en présence des sels ammoniacaux) ou le carbonate d'ammonium. La solution ammoniacale exposée au contact de l'air ne laisse déposer le cobalt qu'au bout d'un temps très long ou même pas du tout (distinction du nickel).

8. Phosphate de sodium : Précipité violet soluble dans l'ammoniaque.

9. Azotite de sodium : La solution acétique ou azotique des sels de cobalt donne un précipité jaune cristallin d'azotite de cobalt et de potassium, difficilement soluble dans l'alcool et dans les solutions salines. *Erdmann*¹ a fait voir que le nickel était précipité en partie comme le cobalt, lorsque le liquide renferme des sels de baryum, calcium ou strontium.

10. Hypochlorites alcalins : En présence du carbonate de baryum, il se précipite immédiatement de l'hydrate noir d'oxyde de cobalt.

11. Les perles de borax ou de sel de phosphore sont colorées en *bleu* par les sels de cobalt; elles ne sont pas décolorées par l'étain.

§ 477. **Séparation des autres métaux.** — On ne peut confondre le nickel avec le cuivre, car le nickel n'est pas précipité de ses solutions acides par l'hydrogène sulfuré.

Le zinc pourrait être séparé du *nickel* par voie électrolytique (voy Nickel, 9) ou par le procédé de *Wöhler*². Les deux sels sont transformés en cyanures doubles de potassium; le monosulfure de potassium ne précipite de cette solution que du sulfure de zinc. On procède de la manière suivante : on ajoute à la solution un excès de potasse, puis de l'acide cyanhydrique jusqu'à ce que le liquide soit limpide; on verse à ce moment le sulfure alcalin et on laisse digérer à une température peu élevée; on sépare le sulfure de zinc par le filtre et l'on décompose le cyanure nickelicopotassique par l'ébullition avec l'eau régale ou par le mélange de chlorate et d'acide chlorhydrique; le nickel est ensuite précipité par la soude.

Le procédé de *Fresenius* et *Haidlen*³ pour la séparation

¹ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, t. III, p. 161.

² *Annal. d. Chem. u. Pharm.*, t. LXXXIX, p. 376.

³ *Annal. d. Ch. u. Ph.*, t. XLIII, p. 129.

du zinc et du cobalt est très recommandable. On ajoute à la solution du cyanure de potassium en quantité suffisante pour redissoudre le précipité qui s'est formé en premier lieu; on fait bouillir le liquide en ajoutant de temps en temps une ou deux gouttes d'acide chlorhydrique; la solution cependant ne devra pas être acide. Ce n'est que plus tard que l'on fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique concentré; le cobalti-cyanure de zinc est redissous et l'acide cyanhydrique se volatilise; on neutralise alors par un excès de soude et l'on soumet le liquide limpide à l'action de l'hydrogène sulfuré, qui précipite du sulfure de zinc incolore.

De la solution presque neutralisée par l'acide azotique (après élimination de l'hydrogène sulfuré), on précipite à l'aide d'une solution d'azotate de protoxyde de mercure aussi neutre que possible du cobalti-cyanure de mercure, qui, calciné au contact de l'air, donne de l'oxyde salin de cobalt.

Nous avons indiqué au § 476, A, 5 comment on pouvait séparer le *nickel* du *cobalt*.

On peut encore précipiter à froid le fer des solutions auxquelles on a ajouté du phosphate et de l'acétate de sodium; le nickel, le cobalt et le zinc ne sont pas précipités dans ces conditions. Le sulfure de fer est noir comme ceux de nickel et de cobalt, mais l'acide acétique redissout le précipité de sulfure ferreux et n'attaque pas les autres.

§ 478. **Dosage du nickel et du cobalt.** — Le nickel et le cobalt sont dosés en précipitant leurs solutions exemptes d'un autre métal et de sel ammoniacal par une solution bouillante de soude (mieux de baryte, quand la liqueur ne contient pas d'acide sulfurique); le précipité de protoxyde est lavé, desséché et calciné. Le nickel et le cobalt ayant le même poids atomique, chacun des deux oxydes renferme pour cent 78,62 de métal. Ces deux oxydes peuvent être présentés eomme *pièce de conviction*.

FER

§ 479. **Généralités.** — On a souvent tenté des empoisonnements à l'aide du *sulfate ferreux* (*vitriol vert*), que le public considère comme un poison; mais je ne sache pas qu'aucune

de ces tentatives ait eu une issue mortelle ¹. Les accidents dus à l'ingestion de l'encre ne démontrent pas que le fer soit un élément toxique. L'encre renferme, en effet, des substances organiques astringentes dont les propriétés ne nous sont pas connues; souvent on la prépare à l'aide d'un mélange de sulfates ferreux et cuivrique et on lui ajoute même du sublimé corrosif pour en faciliter la conservation; les encres dites alizariques renferment de notables quantités d'un acide qui est très toxique, l'acide oxalique. Or l'on n'a démontré dans aucun des cas signalés que l'encre suspecte était exempte de ces corps étrangers.

§ 480. **Action physiologique.** — Les sels solubles seuls ont été administrés dans les tentatives d'empoisonnement; de ce nombre sont le *sulfate ferreux*, les *chlorures ferreux* et *ferrique*; on ne connaît aucun cas où l'ingestion des composés insolubles comme l'*hydrate d'oxyde ferreux* ou le *sulfure ferreux* (employés comme contrepoisons) a provoqué le moindre accident; il en est de même du fer métallique. Ces dernières combinaisons, en effet, ne sont absorbées qu'en proportion très minime. Les préparations solubles elles-mêmes paraissent se transformer rapidement en composés insolubles, qui échappent à l'absorption. Le fer est éliminé principalement par les fèces à l'état de sulfure ferreux, mais ce fait n'exclut pas la possibilité que ce métal soit absorbé par nos humeurs et excrété au bout d'un certain temps par la bile et les autres sécrétions qui se déversent dans l'intestin ².

Mitscherlich et quelques autres chimistes ont démontré d'une manière irréfragable que les sels de protoxyde et de sesquioxyde de fer se combinent avec les matières albuminoïdes. *Claude Bernard*, *Mitscherlich* et *Buchheim* ont fait voir que les sels de protoxyde étaient transformés en sels de sesquioxyde pendant leur passage de l'estomac dans le duodénum ³; dans les parties plus éloignées du tube digestif, l'on ne rencontre plus que du sulfure ferreux noir, qui est

¹ Encore doit-on se demander si les phénomènes observés ne sont pas dus aux impuretés que le sel du commerce renferme souvent en quantité notable; on y a signalé, en effet, la présence de composés arsenicaux et de sels de cuivre, de plomb, de zinc.

² Jeannel, *Journ. de Ph. d'Anvers*, 1869, p. 255.

³ Voy. *Buchheim*, *Azneimittellehre*.

éliminé, mélangé avec les excréments et leur communique une couleur vert noirâtre. L'influence fâcheuse des quantités un peu fortes de sels de fer s'explique peut-être par la modification qu'ils font subir aux muqueuses gastro-intestinales, en donnant naissance dans l'intimité des tissus à des albuminates de fer insolubles. Nous ne connaissons pas encore suffisamment les modifications pathologiques que l'on observe à la suite d'un empoisonnement par les préparations de fer. Les sels ferriques solubles paraissent plus actifs que les sels ferreux correspondants; de ce nombre sont le *perchlorure* (employé dans les arts et en pharmacie), le *persulfate* et l'*azotate* (employé dans la teinture et l'impression du coton). L'*iodure ferreux* a une action mixte; nous renvoyons l'étude des ferrocyanures à celle du cyanogène (p. 81).

§ 481. **Le fer a-t-il été introduit dans l'économie dans un but criminel?** — Il sera presque impossible de se prononcer sur la réalité d'un empoisonnement par les préparations de fer, en se basant uniquement sur les caractères chimiques; le juge a besoin d'autres indications. Les caractères physiologiques de l'empoisonnement par les ferrugineux ne sont eux-mêmes que peu prononcés et les caractères chimiques n'acquièrent de valeur que lorsque l'analyse a pu porter sur les matières vomies et les excréments qui ont suivi immédiatement la tentative d'empoisonnement. Le fer fait en effet partie intégrante de nos humeurs, de nos tissus, de nos aliments, et le rôle du chimiste sera moins de s'occuper de constater la présence de ce métal que de chercher à le doser; sa tâche n'est pas achevée lorsqu'il en trouve un excédent, car il doit s'assurer que ce métal n'a pas été administré à l'état de corps insoluble comme contre-poison ou comme médicament; nos moyens d'investigation chimique ne permettent que rarement de résoudre cette question. L'urine, en effet, des personnes qui absorbent même des proportions très fortes de sel ferrugineux ne renferme que des traces de fer; l'analyse de cette humeur ne nous conduira par suite qu'à un résultat insignifiant. La mort, si elle survient, n'arrive qu'après un temps assez long, et l'examen du contenu du tube digestif ne fournira plus que peu de renseignements utiles. On ne doit pas

s'attendre non plus à retrouver, dans le foie ou dans la bile, un excès assez notable de fer, pour que l'on en puisse conclure à un empoisonnement. Il importe surtout d'examiner le restant des aliments, les matières vomies et les excréments; dans quelques cas heureux, on a réussi à retirer par simple dissolution ou par dialyse une certaine quantité du sel ferrique soluble qui imprégnait encore l'estomac. *Gorup-Besanez* a déterminé la proportion normale de fer que contiennent nos organes et nos humeurs.

§ 482. **La présence du fer masque parfois celle d'autres métaux.** — Le chimiste aura moins à s'occuper de rechercher les empoisonnements dus au fer, qu'à chercher à tourner les difficultés que lui occasionne sa diffusion dans toute l'économie; tous les liquides qui résultent de la destruction de nos organes ou de nos tissus le contiennent et souvent il masque plus ou moins complètement la présence d'un métal toxique; nous en avons dit quelques mots en faisant l'histoire de l'arsenic, du cuivre, du zinc, du nickel et du cobalt.

§ 483. **Destruction des matières organiques.** — Le procédé au chlorate convient très bien pour la recherche du fer, car tous les composés qui nous intéressent se dissolvent dans le liquide attaquant. La déflagration par l'azotate ou la simple calcination peuvent également être mis à profit dans un grand nombre de cas; une partie très minime de fer se volatiliserait cependant si les matières organiques renfermaient un excès de sels ammoniacaux et de chlorures; cette circonstance se présente, du reste, si rarement que ces derniers procédés peuvent presque toujours être employés avec succès. Le fer se trouvera dans le résidu à l'état d'oxyde ou de sel ferrique, même alors qu'on aura suivi le procédé de l'incinération; une petite quantité seulement pourrait s'y trouver dans ce dernier cas à l'état de sel ferreux. Le résidu est repris par de l'acide chlorhydrique concentré; l'ébullition doit être continuée pendant un temps assez long; il ne se volatilise pas de chlorure ferrique. Les azotates et les chlorates devront être détruits lorsqu'on aura suivi pour la destruction de la matière organique un autre procédé que celui de l'incinération, car ils entraveraient les recherches ultérieures.

§ 484. **Précipitation à l'état de sulfure.** — L'hydrogène sulfuré ne précipite pas les solutions acides des sels ferriques, que l'acide soit organique ou inorganique ; mais il les réduit à l'état de sels ferreux et se décompose ainsi lui-même en déposant du soufre. J'ai fait voir, à propos de l'arsenic (§ 356), qu'il pouvait être avantageux d'empêcher cette décomposition. Les solutions même faiblement acidulées par l'acide acétique n'étant pas précipitées, on pourra mettre à profit ce caractère pour distinguer le fer du thallium, du nickel et du cobalt, et le séparer du zinc.

L'hydrogène sulfuré précipite par contre les solutions ammoniacales (le sulfure d'ammonium précipite déjà les solutions neutres) à l'état de sulfure noir verdâtre ; le précipité s'oxyde très facilement au contact de l'air. Il convient par suite de le laver d'abord avec de l'eau bouillante, en évitant autant que possible le contact de l'air, puis avec de l'eau renfermant des traces de sulfure d'ammonium, et de terminer les lavages avec un peu d'eau pure.

§ 485. **Caractères des sels de fer.** — Le sulfure ferreux est insoluble dans le sulfure d'ammonium, la potasse et l'ammoniaque, mais il se dissout avec facilité dans les acides inorganiques étendus et l'acide acétique moyennement concentré avec dégagement d'hydrogène sulfuré. On transformera le sulfure en *chlorure* ou en *sulfate ferreux*, et l'on versera les réactifs dans la solution fraîchement préparée, qui n'aura pas encore eu le temps de se peroxyder.

1. Alcalis et carbonates alcalins : Précipités blancs de protoxyde hydraté ou de carbonate ferreux basique ; ces derniers absorbent rapidement l'oxygène atmosphérique et se transforment d'abord en oxyde magnétique, puis en oxyde ferrique ; la couleur blanche, qui passe d'abord au vert, puis au noir et, enfin, au brun, permet de suivre facilement cette transformation. La précipitation n'est pas complète par l'*ammoniaque* ; il peut même ne pas se former de précipité au début, si la liqueur renferme un grand excès de chlorure d'ammonium. Le *carbonate de baryum* ne précipite pas, même lorsque le liquide contient de l'acétate de potassium ou de sodium.

2. Ferrocyanure de potassium : Précipité blanc dans les solutions acides ; ce précipité passe rapidement au bleu ; le

phosphate de sodium produit, dans les solutions neutres, un précipité blanc, qui devient bientôt gris bleuâtre.

3. Ferrocyanure de potassium : Précipité bleu foncé, connu sous le nom de bleu de Turnbull.

4. Acide tannique : Pas de précipité; le liquide est coloré en bleu ou en noir, lorsque le sel ferreux s'est partiellement oxydé.

5. Les sels ferreux réduisent déjà à froid le *perchlorure d'or* à l'état d'or métallique; il en est de même pour l'*azotate d'argent*. L'*hypermanganate de potassium* (en solution acidulée par l'acide sulfurique) oxyde les sels ferreux et se réduit à l'état de sel de protoxyde incolore.

Les sels ferreux dont l'acide est incolore sont incolores ou verts (lorsqu'ils n'ont pas été trop oxydés par leur exposition à l'air); l'ébullition avec le mélange de chlorate et d'acide chlorhydrique ou l'action à froid de l'acide azotique et du chlore les transforme en sels ferriques. La couleur de ces derniers à l'état solide ou en solution est ordinairement jaune ou brune; même les sels qui, desséchés, sont incolores, donnent des solutions de cette couleur; l'azotate seul fait exception, et sa solution est presque incolore; l'acétate, le méconate et le sulfocyanure sont d'un rouge foncé. La couleur, pour quelques solutions, varie avec l'élévation de température du jaune au rouge.

Les caractères des *sels ferriques* sont les suivants :

1. Alcalis, ammoniacque, carbonates alcalins, carbonates de calcium ou de baryum : Précipités d'hydrate d'oxyde ferrique brun; la précipitation se fait même dans une solution acidulée par de l'acide acétique (on obtient un pareil liquide par l'addition d'un grand excès d'acétate de sodium). Elle se fait même en présence du chlorure d'ammonium, mais elle ne se produit plus lorsque la liqueur renferme des matières organiques fixes, comme l'acide tartrique ou l'albumine.

2. Hydrogène sulfuré et sulfure d'ammonium : Nous avons vu comment se comportait l'hydrogène sulfuré; le sulfure d'ammonium donne un précipité qui est un mélange de soufre et de sulfure ferreux.

3. Ferrocyanure de potassium : Précipité de bleu de Prusse, soluble dans l'acide oxalique et le tartrate d'ammonium.

4. Ferrocyanure : Coloration brune, mais pas de précipité.

Ce réactif doit être préparé récemment, car il se décompose avec facilité.

5. Sulfocyanure de potassium : Coloration rouge de sang très intense avec les solutions acides; le liquide neutralisé par la potasse redevient incolore, mais reprend sa teinte rouge lorsqu'on ajoute une quantité suffisante d'acide chlorhydrique. L'acide oxalique empêche cette réaction. L'éther dissolvant le corps rouge, on peut, par l'agitation du liquide avec ce réactif, condenser et rendre visibles des quantités impondérables de composé ferrique.

6. Acétate de potassium ou d'ammonium : Couleur rouge avec les solutions acides, elle est moins foncée que celle due au sulfocyanure; ces solutions laissent déposer par l'ébullition de l'hydrate d'oxyde ferrique. Le méconate ferrique est rouge et le salicylate violet.

7. Tannin : Précipité noir qui se dissout dans les acides.

8. Succinate de sodium : Précipité brun rougeâtre dans les solutions neutres; le benzoate de sodium se comporte de même, mais la couleur du précipité est plus claire.

Les perles de *borax* ou de *phosphore* se colorent en *vert bouteille* dans la flamme de réduction, et en jaune ou jaune rougeâtre dans la flamme d'oxydation; cette dernière couleur disparaît, partiellement, quelquefois en totalité par le refroidissement. Les corps réducteurs, comme le zinc ou l'acide sulfureux, réduisent les solutions faiblement acidulées en sels ferreux.

§ 486. **Caractères des principales préparations ferrugineuses.** — Le *fer métallique* se reconnaît à sa couleur et à son aspect métallique, qui est d'ordinaire un peu mat. On emploie en médecine la limaille de fer, le fer porphyrisé et le fer réduit; cette dernière préparation n'a aucunement l'aspect métallique, elle est d'un noir velouté, mais est attirable à l'aimant. Toutes ces variétés chauffées au contact de l'air se transforment en oxyde magnétique noir. Les acides étendus inorganiques ou organiques dissolvent le fer; les eaux renfermant de l'acide carbonique l'attaquent lentement. L'ammoniaque paraît produire au premier abord une combinaison soluble d'oxyde ferreux, qui absorbe rapidement l'oxygène atmosphérique et se dépose à l'état d'hydrate d'oxyde insoluble.

L'*oxyde ferreux* est un corps des plus instables (le « ferrum oxydatum nigrum » des anciennes pharmacopées n'est pas, comme on le croyait, de l'oxyde ferreux, mais de l'oxyde magnétique); on emploie fréquemment en médecine son *carbonate*; mais ce sel renferme toujours un peu d'oxyde ferrique (pilules de Vallet, de Blaud, etc.).

Le *sulfate ferreux* (vitriol vert, couperose verte) cristallise en cristaux volumineux (syst. monoclinique) verts renfermant 7 atomes d'eau de cristallisation; il se dissout dans 1 1/2 fois son poids d'eau froide. Le sel efflorescent s'oxyde au contact de l'air; sa solution est encore plus instable; chauffé, il perd d'abord de l'eau, puis de l'acide sulfureux et sulfurique et laisse comme résidu l'oxyde ferrique connu dans les arts sous le nom de colcothar ou rouge d'Angleterre.

Le *chlorure ferreux* blanc à l'état anhydre donne des solutions vertes qui passent rapidement au brun; c'est un des sels ferreux qui s'oxydent le plus facilement; ce composé est la base de l'éther sulfurique martial et de la teinture alcoolique de fer chloruré (miel et alcool).

L'*oxyde ferrique* n'est plus employé en médecine; son insolubilité dans les acides étendus l'a fait regarder comme complètement inactif; l'*hydrate de sesquioxyde* (appelé autrefois carbonate, safran de mars apéritif) se présente sous deux modifications, l'une amorphe (même gélatineuse), qui se dissout facilement dans les acides dilués, l'autre cristalline, qui est insoluble. Il fond mélangé avec le carbonate de sodium en une masse verte que l'eau décompose de nouveau en ses éléments. Le *sulfate basique d'oxyde ferrique* (base du contrepoison de Fuchs) est insoluble dans l'eau. On emploie fréquemment en médecine les *tartrates ferroso ou ferrico-potassique*, le *citrate de fer ammoniacal*; les caractères des sels ferriques sont tellement masqués dans ces préparations, qu'il faut détruire la matière organique pour obtenir les réactions du fer. Nous avons déjà dit que l'*acétate ferrique* (teinture martiale de Klaproth) avait une grande tendance à se décomposer par l'ébullition. On a introduit récemment en thérapeutique les préparations d'*hydrate d'oxyde ferrique soluble* ou *saccharure de fer*; on ne peut y déceler les caractères des sels ferriques qu'après les avoir fait bouillir quelque temps avec de l'acide chlorhydrique concentré. Les

propriétés organoleptiques du fer sont masquées dans ces composés.

Le *chlorure ferrique anhydre* se présente sous forme de paillettes cristallines d'un aspect métallique; à l'état hydraté, il forme des masses radiées dont la couleur varie du jaune au brun jaunâtre. Le sel se dissout facilement dans l'eau lorsqu'il ne contient pas un excès d'oxyde; il est également soluble dans l'éther (gouttes d'or). La couleur de sa solution aqueuse varie suivant sa concentration du jaune clair au brun foncé; il forme avec le chlorure d'ammonium des sels doubles, de couleur jaune.

Les combinaisons iodées et cyanogénées de fer ont déjà été étudiées, p. 131, 81 et 88.

§ 487. **Dosage du fer et séparation des autres métaux.**

— On dose presque toujours le fer en le transformant en oxyde ferrique. La liqueur ne doit pas renfermer d'autre métal précipitable par l'ammoniaque et doit contenir tout le fer à l'état de sesquioxyde; on ajoute un grand excès de chlorure d'ammonium et on précipite le liquide bouillant et étendu par un excès d'ammoniaque. On recommande de filtrer immédiatement, de faire tomber le précipité à l'aide d'une pissette dans un vase à précipités et de continuer les lavages par décantation. Le précipité bien lavé est recueilli sur un petit filtre desséché et incinéré; il renferme 70 pour 100 de métal. Le *cuivre* (voy. § 445), le *zinc*, le *nickel*, le *cobalt* et le *manganèse* se retrouvent dans le liquide filtré; l'*alumine*, au contraire, sera précipitée, ainsi que l'acide phosphorique, avec l'oxyde ferrique; ces deux corps accompagnent presque toujours le fer dans les analyses toxicologiques. Le procédé suivant permet de les éliminer assez rapidement: le précipité calciné est trituré avec du carbonate de sodium pur déshydraté et calciné dans un creuset de platine à la lampe d'émailleur, jusqu'à ce qu'il se soit produit une masse homogène. On reprend celle-ci par de l'eau chaude, qui dissout les phosphates et les aluminates, et l'on repèse le précipité bien lavé et bien recalciné. Ce précipité pourra servir comme *pièce de conviction*.

Le fer peut encore être dosé exactement à l'aide d'une méthode volumétrique. On réduit la solution ferrique à l'état de sel ferreux à l'aide du zinc, puis on la retransforme

en sel ferrique à l'aide d'une solution titrée d'hypermanganate de potasse; l'opération est terminée lorsque ce réactif n'est plus décoloré. Voy., pour les détails, *Mohr* (Analyse à l'aide de liqueurs titrées) ou *Fresenius* (Analyse quantitative).

MANGANÈSE

§ 488. **Généralités.** — Ce que nous avons dit du fer, au point de vue toxicologique, s'applique également au manganèse¹. Je ne connais aucune tentative d'empoisonnement chez l'homme par les sels de protoxyde ou de sesquioxyde, ni même par les permanganates. Des expériences effectuées sur des animaux (*Cahn, Wichert, Robert, Marti, Luckringer*) ont montré que ces corps sont à peine résorbés par l'intestin. A la suite d'injections sous-cutanées, ils sont éliminés par la bile et le suc gastrique (*Wichert*). *Cahn* a vu l'élimination se produire par l'intestin et les reins et il a pu retrouver dans le foie 0,09-0,17 pour 100 MnO, dans les reins 0,33-0,83 pour 100, et dans le cerveau il n'a pu en découvrir des quantités pondérables. L'introduction des permanganates dans la médecine aurait pu cependant amener des méprises, et je crois que leur ingestion en quantité un peu forte ne serait pas inoffensive, car l'acide permanganique et ses sels possèdent des propriétés très oxydantes.

§ 489. **Le manganèse existe dans l'économie.** — Ce métal paraît exister dans l'économie humaine à l'état normal; on en a même signalé des traces dans quelques végétaux. Cependant la proportion de manganèse est toujours bien plus faible que celle du fer.

§ 490. **Séparation du manganèse des matières organiques.** — La méthode de séparation du fer peut s'appliquer au manganèse; le sulfure de manganèse accompagne le sulfure de fer dans sa précipitation par le sulfure d'ammonium, mais il est encore bien plus sujet à l'oxydation que ce dernier. Je suppose que le problème se borne à séparer ces deux sulfures; on redissout le précipité dans l'acide chlorhydrique et l'on transforme le sel ferreux en sel ferrique à

¹ Résorption et assimilation des combinaisons manganiques. Voy. *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, 1884, p. 184.

l'aide du chlorate de potassium ; on ajoute un excès de chlorure d'ammonium et l'on précipite l'hydrate ferrique par un léger excès d'ammoniaque ; le manganèse reste en solution et pourra être précipité par le sulfure d'ammonium, sous forme d'un corps amorphe couleur de chair ; une partie de ce précipité devra être conservée comme *pièce de conviction*.

On peut, lorsqu'il ne s'agit que de rechercher la présence du manganèse dans le résidu d'une incinération, se contenter de calciner une partie de la cendre avec un mélange de soude et d'azotate alcalin ; l'opération doit se faire dans un creuset en platine et non dans des vases en porcelaine ou en verre, qui sont trop souvent manganifères. Le résidu refroidi, traité par de l'eau, donne une solution verte ; si la couleur est un peu intense, on peut espérer la faire virer au violet par l'action de l'acide azotique ; l'acide manganique se transforme ainsi en acide permanganique. On peut encore traiter les cendres par de l'acide azotique étendu, ajouter du peroxyde de plomb et faire bouillir jusqu'à ce que tout le chlore (provenant des chlorures) se soit volatilisé ; à ce moment, l'addition d'un excès de peroxyde fait apparaître une belle couleur violette caractéristique. Le sulfure de manganèse redissous dans l'acide azotique ou sulfurique donne la même réaction quand on le fait bouillir avec le mélange d'acide azotique et de bioxyde de plomb ¹.

§ 491. Réactions du manganèse.

1. Alcalis : Précipité blanc d'oxyde hydraté, brunissant rapidement au contact de l'air. L'ammoniaque ne précipite qu'incomplètement ; elle ne trouble pas les solutions qui renferment un excès de chlorure d'ammonium.

2. Carbonates alcalins : Précipité blanc de carbonate basique ; le carbonate de baryum ne précipite pas.

3. Ferrocyanure de potassium : Précipité blanc.

4. Ferricyanure de potassium : Précipité brun.

5. Hypochlorites et chlore : Précipités d'oxyde manganique noir en présence des alcalis.

¹ On peut substituer au peroxyde le minium ; il faudra avoir soin, dans ce cas, de bien laisser déposer l'excédent de ce corps pour juger de la teinte.

Les perles de *borax* et de *sel de phosphore* sont colorées en améthyste par le manganèse.

Les sels de protoxyde de manganèse sont incolores ou roses, si l'acide lui-même n'est pas coloré. On a employé en médecine le *sulfate* et le *chlorure manganoux*.

§ 492. **Préparations de manganèse.** — L'*oxyde manganique* est une base peu puissante dont les sels sont réduits très facilement. Leurs solutions sont d'un rouge groseille très foncé et n'ont pas d'intérêt pour nous; la potasse les précipite en brun.

Le *bioxyde de manganèse* est noir, insoluble dans l'eau; il se dissout dans l'acide chlorhydrique en produisant un dégagement de chlore et dans l'acide sulfurique bouillant avec un dégagement d'oxygène. Il est très douteux que le bioxyde ait été la cause de l'empoisonnement de Glasgow relaté par *Christison*, car ce corps ne se dissout pas dans les sucs digestifs.

L'*acide permanganique* et ses sels sont caractérisés par leur couleur violet foncé et la propriété de se décolorer en solution acide par l'action des agents réducteurs; lorsqu'ils réagissent sur des matières organiques en l'absence d'un acide, ils ne se réduisent souvent qu'à l'état de manganates verts, puis le liquide laisse déposer des flocons bruns d'hydrate manganique. On ne devra pas s'attendre à retrouver en nature même des traces de ce corps dans un cas d'empoisonnement, car les matières organiques de l'économie le réduisent avec la plus grande facilité; les parties touchées par le sel seront peut-être colorées en brun par l'hydrate manganique. L'expert se contentera de signaler la présence du manganèse en quantité notable; le médecin rapprochera ce fait de la marche des accidents et des symptômes révélés à l'autopsie. Le *permanganate de potassium* est la seule combinaison de cet acide important.

§ 493. **Dosage et séparation du manganèse.** — Je renvoie au traité de *Fresenius* (Analyse quantitative) pour ce qui concerne le dosage de ce corps. Lorsque le liquide ne contient ni zinc, ni cobalt ou nickel, on pourra ajouter du chlorure d'ammonium et précipiter le sel ferrique par l'ammoniaque; le manganèse sera isolé de la liqueur filtrée à l'aide du sulfure d'ammonium. Le précipité est recueilli

avec les précautions indiquées plus haut; on le redissout quand il a été bien lavé dans de l'acide sulfurique étendu et on le précipite à l'état de carbonate par une solution bouillante de carbonate de sodium. Le nouveau précipité est desséché et calciné en suivant exactement le procédé opératoire que nous avons indiqué en parlant du cadmium; le résidu d'oxyde manganoux renferme 72,05 pour 100 de manganèse.

CHROME

§ 494. **Généralités.** — On connaît quelques accidents et empoisonnements peu nombreux dus à l'acide chromique et à ses sels ¹; on se sert dans l'industrie des composés suivants : *chromates neutre et acide de potassium, chromates de calcium et de baryum, chromates neutre et basique de plomb* (voy. *Plomb*), *chromate de cuivre* en solution ammoniacale. Suivant Galippe, le chromate de plomb serait employé quelquefois pour colorer les confitures.

§ 495. **Action physiologique.** — Nos connaissances sont très bornées pour tout ce qui concerne l'action et la résorption de l'acide chromique et de ses sels ². L'acide chromique se réduit facilement à l'état de sel de chrome; on peut donc s'attendre à une oxydation énergique, qui entraîne à sa suite l'inflammation des parois de l'intestin; les chromates acides agissent moins énergiquement que l'acide libre; les chromates de baryum et de plomb se comportent en outre comme sel de baryum et sel de plomb; le chromate neutre de potassium a été essayé comme vomitif; l'acide chromique et le chromate acide de potassium enfin ont été employés comme caustiques et comme

¹ Empoisonnement par le chromate neutre de potassium, *Pharm. Zeitschrift f. Russland*, t. I, p. 156, et *Prager Vierteljahr. für Med.*, t. LXXXI, p. 37 (1877); par le bichromate, *Union pharmaceutique*, t. XXIII, p. 21 (1882), *Corresp. d. Würtsmberg. med. Ver.*, t. L, p. 38 (1880), *Ugeskrift vor Laeger* (1880), *The Lancet*, t. II, p. 464 (1879), *Med. times*, n° 1426, p. 447 (1877). Husemann décrit dans sa toxicologie 8 autres accidents. Voy. aussi Wardner, Empoisonnement par une solution d'acide chromique, *Med. and surg. Rep.*, t. XX, p. 362.

² *Gaz. méd. de Strasb.*, 1863.

désinfectants. L'emploi de ces préparations a quelquefois été suivi d'empoisonnement, ce qui indique une absorption rapide par la surface des plaies (*Mosetig*). Voy., relativement aux accidents auxquels sont exposés les ouvriers employés à la fabrication des chromates, *Delpech et Hillairet* : *Annal. d'hygiène publique*, série 2, 1876, n° 91, p. 1, n° 92, p. 193; en outre, *Hillairet et Laborde* : *Progrès médical*, cinquième année, p. 385 et 387.

La coloration intense rouge ou jaune de l'acide et de ses sels fera échouer très facilement les tentatives criminelles et donnera de plus à l'expert des indices précieux lorsqu'il s'agit de l'examen des matières vomies. Cette couleur pourrait cependant avoir disparu en totalité ou en partie lorsque le contact avec les matières organiques a été prolongé; elle serait remplacée, dans ce cas, par une couleur verte de la combinaison d'oxyde de chrome qui a pris naissance. C'est cette dernière teinte que l'on retrouvera le plus souvent dans le cas d'empoisonnement par l'acide ou ses sels. On a souvent observé dans les empoisonnements par les chromates de l'albuminurie et une inflammation des reins ¹. *Jaillard* a démontré que le chrome s'élimine en partie par les urines à l'état d'acide chromique. *Kieser* a trouvé à la suite de l'empoisonnement par le bichromate la proportion du chrome relativement plus grande dans l'estomac, l'intestin et les reins. Après l'emploi des injections sous-cutanées, de l'acide chromique serait éliminé par la muqueuse intestinale. Le chrome ne se trouve jamais dans l'économie normale.

§ 496. **Destruction des matières organiques.** — Le procédé de destruction par le chlorate et l'acide chlorhydrique présente ici un grand avantage, car les composés toxiques seuls sont transformés en chlorure de chrome vert; l'oxyde vert obtenu par la calcination et les autres couleurs employées dans la peinture sur verre ou sur porcelaine ne sont pas attaqués. La déflagration par l'azotate ne permettrait pas de faire cette séparation, car l'oxyde de chrome lui-

¹ Voy. *Gergens, Arch. f. exper. Pathol. u. Pharm.*, t. VI, p. 148; *Weigert, Arch. f. Path. Anat.*, t. LXXII, p. 254; *Ebstein, Deutsch. Arch. f. Klin. Med.*, t. XXVIII, p. 144; *Bruck, Ungar. Zeitsch. f. Heilkunde*, 1877.

même serait transformé en chromate jaune soluble; la calcination transforme presque tous les composés chromiques en oxyde insoluble.

§ 497. **Précipitation à l'état d'oxyde.** — Le chlorure de chrome en solution acide (même dans l'acide acétique) ne précipite pas par l'hydrogène sulfuré; on ne peut donc le confondre avec les métaux des groupes de l'arsenic, du cuivre et du zinc. Le sulfure d'ammonium précipite des solutions alcalines de l'*hydrate d'oxyde* d'une couleur gris verdâtre. La potasse ou la soude redissolvent le précipité à froid; il se forme une liqueur verte ou rougeâtre (distinction du fer et du manganèse), etc.; l'ammoniaque ne dissout ce précipité que partiellement; il se forme un liquide rougeâtre. L'ébullition reprécipite l'oxyde d'une manière plus ou moins complète. L'acide sulfurique ou chlorhydrique transforme le sulfure en un liquide vert qui, exposé au contact de l'air, se colore en violet par suite de la métamorphose du sel vert amorphe en sel rouge cristallisé; la transformation se fait plus rapidement, lorsqu'on s'est servi comme dissolvant de l'acide azotique.

§ 498. **Caractères des sels de chrome et des chromates.** —

A. Les *sels de chrome* présentent les caractères suivants :

1. Alcalis ou leurs carbonates : Précipités gris verdâtre d'oxyde ou de carbonate hydratés, solubles dans un excès d'alcali et reprécipitables à chaud; l'acide tartrique empêche la précipitation. L'ammoniaque précipite et ne redissout le précipité qu'incomplètement; la solution se trouble également par la chaleur; la précipitation par le carbonate de baryum est complète.

2. Le peroxyde de plomb colore en jaune les solutions potassiques d'oxyde de chrome; l'acide acétique précipite de cette solution du chromate de plomb jaune (séparation du fer, etc.). Les solutions d'oxyde de chrome, desséchées et calcinées avec de l'azotate ou du chlorate de potassium, se transforment de même en chromate jaune.

Les perles de borax et de sels de phosphore se colorent en vert au chalumeau.

B. L'acide chromique et ses sels solubles présentent les caractères suivants :

Je rappellerai d'abord que le chromate de plomb est soluble dans les solutions alcalines.

1. Les solutions deviennent vertes, quand on les chauffe avec de l'alcool et de l'acide sulfurique; l'acide sulfureux et quelques autres matières organiques se comportent de même; l'acide chlorhydrique les réduit avec dégagement de chlore et d'un peu de chlorure de chrome. La solution primitive, traitée par l'hydrogène sulfuré, se colore en vert et laisse déposer du soufre; le sulfure d'ammonium se comporte d'une manière identique, mais il se forme en sus un précipité vert d'oxyde.

2. Acétate de plomb neutre : Ce sel précipite les solutions neutres ou peu acides d'acide chromique et des chromates en jaune; le précipité est soluble dans la potasse. On pourra toujours reprécipiter par l'acide acétique le chromate de plomb qu'on aura dissous dans un liquide alcalin.

3. Chlorure de baryum : Précipité jaune clair de chromate de baryum dans les solutions neutres.

4. Azotate d'argent : Précipité rouge foncé de chromate argentique rouge foncé soluble dans l'acide azotique et l'ammoniaque; l'azotate mercureux et l'azotate mercurique précipitent en rouge foncé et en rouge clair; l'acide azotique redissout les deux précipités.

5. Bioxyde d'hydrogène : Il donne une coloration bleue très intense, mais très fugace; le composé, soluble dans l'éther, peut être enlevé par l'agitation, et possède, dans ce cas, plus de stabilité. On peut traiter directement la solution chromique par la solution étherée de bioxyde d'hydrogène.

§ 499. **Composés chromiques.** — L'acide chromique forme des aiguilles rouges hygroscopiques, très solubles dans l'eau; la couleur de la solution varie, suivant sa concentration, du rouge brun au jaune. Il se réduit en oxyde de chrome vert, non pas seulement en présence des matières organiques, mais encore sous l'influence d'une température de 250°. Ces sels sont jaune rouge ou orangés; souvent les sels neutres sont jaunes et les sels acides orangés.

Le chromate neutre de potassium cristallise en rhomboédres isomorphes avec le sulfate de potassium; d'un jaune citrin, il devient rouge quand on le chauffe, mais reprend sa couleur jaune par le refroidissement. Il se dissout dans 2 parties

d'eau froide et bien moins d'eau bouillante. Les acides font passer la solution à l'orangé. Le *chromate acide* forme des cristaux tabulaires très volumineux, d'une couleur orangée; il ne se dissout que dans 9 ou 10 parties d'eau froide; la solution devient jaune quand on y ajoute une base. Il fond à une température élevée, d'abord sans décomposition, puis il se transforme en oxygène, oxyde et sel neutre.

Le *chromate neutre de plomb* est d'une belle couleur jaune; il est insoluble dans l'eau, mais se dissout dans les solutions bouillantes de potasse; il fond et se prend par le refroidissement en une masse brune et radiée. L'alcool et l'acide chlorhydrique le transforment à l'ébullition en un liquide vert et un précipité blanc cristallin de chlorure de plomb; le sel du commerce est souvent sophistiqué avec du sulfate de plomb. Le *rouge de chrome* et l'*orange de chrome* sont deux chromates basiques de plomb employés dans la peinture. Tous deux sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans la potasse; ils sont cristallisés, quand on les examine au microscope; on les reconnaît facilement à la manière dont ils se comportent avec l'alcool et l'acide chlorhydrique. On vend, sous le nom de *vert de chrome* (vert d'outremer), un mélange de chromate de plomb et de bleu de Prusse.

Le *beurre* est quelquefois coloré par le jaune de chrome; on s'en assure facilement en dissolvant le corps gras dans l'éther et examinant le résidu.

On pourra présenter comme *pièce de conviction* un échantillon du précipité plombique de l'acide chromique et une partie de l'oxyde de chrome.

§ 500. **Dosage du chrome.** — Le métal peut être dosé par l'un des procédés indiqués dans *Fresenius*, Analyse quantitative.

On peut précipiter l'oxyde de ses solutions étendues et chauffées à 100° par l'ammoniaque; on continue l'action de la chaleur jusqu'à ce que le liquide se soit décoloré. Le précipité est d'abord lavé par décantation, puis on le recueille sur un filtre, on le dessèche et on le calcine fortement. 100 parties du résidu renferment 68,62 d'oxyde de chrome anhydre.

§ 501. **Uranium.** — Les *composés de l'uranium* n'ont pas été employés, jusqu'à présent, comme substances toxiques, quoi-

que leur usage se soit répandu beaucoup dans l'industrie pendant ces dernières années. Les verreries se servent de l'oxyde jaune, et la photographie consomme de notables quantités d'acétate et d'azotate. *Lecomte*¹ a institué quelques expériences sur des animaux avec l'azotate et le chlorure, qui permettent d'envisager ces sels, l'azotate surtout, comme appartenant à la classe des poisons irritants.

Les sels de protoxyde ont une grande tendance à se peroxyder; la couleur des sels uraniques est jaune ou verte; ils ont parfois un reflet fluorescent verdâtre. Les sels solubles (azotates, chlorures, acétates) précipitent en jaune par les alcalis et leurs carbonates; ils sont précipités de la même manière par les carbonates de baryum et de plomb. Le carbonate d'ammonium produit un précipité soluble dans un excès de réactif; la solution ne se trouble pas par la chaleur; cette réaction peut être mise à profit pour séparer le fer de l'uranium. L'acide oxalique et le phosphate de sodium précipitent en jaune, la noix de galle en brun foncé; le sulfocyanure ne donne pas de précipité.

L'hydrogène sulfuré réduit les sels uraniques; la solution devient verte, mais ne se trouble pas; le sulfure d'ammonium précipite immédiatement du sulfure uranique d'une couleur chocolat, qui passe rapidement au noir².

Les perles de borax et de sel de phosphore se colorent en vert et deviennent fluorescentes.

ALUMINIUM

§ 502. **Généralités.** — Les empoisonnements par les composés aluminiques se terminent rarement d'une manière fâcheuse; ils sont assez rares, quoique leurs composés solubles (*sulfate, alun, acétate, chlorure*) soient employés journellement et en masses énormes dans diverses industries. Cette anomalie s'explique, d'une part par la saveur astringente très prononcée des sels, qui en rend l'emploi presque impossible pour des tentatives criminelles, et, d'autre part, par leur action fortement vomitive qui les expulse rapidement

¹ *Gazette médicale*, 1854.

² Remelé, *Chem. Centralb.*, 11^e année, n^o 39 et 40.

de l'économie; les doses fortes seules peuvent provoquer des accidents locaux.

§ 503. **Action physiologique.** — Les sels aluminiques solubles ont une grande tendance à former avec les matières albuminoïdes des composés insolubles dans un excès d'albumine ou de sel aluminique. Cette propriété rend compte des irritations et même des inflammations qu'ils provoquent dans le tube digestif; ils déterminent parfois une véritable gastro-entérite. L'usage prolongé de doses faibles amène quelquefois à sa suite un catarrhe chronique de l'intestin. Les oxydes d'aluminium hydratés ou anhydres et les sels insolubles (silicates, etc.) peuvent être ingérés en quantité très forte sans produire d'accidents.

§ 504. **Destruction des matières organiques.** — Le mélange de chlorate et d'acide chlorhydrique peut également être recommandé dans ce cas, car les composés toxiques, c'est-à-dire solubles, sont seuls transformés en chlorure; les composés inactifs ou insolubles comme l'argile et les autres silicates ne sont pas attaqués.

§ 505. **Précipitation de l'oxyde d'aluminium.** — L'hydrogène sulfuré ne précipite pas les solutions acidulées des sels d'alumine (que l'acide soit organique ou inorganique); le sulfure d'ammonium précipite des solutions neutres, non du sulfure, mais de l'hydrate d'oxyde d'aluminium. Le précipité blanc est soluble dans la potasse et peut être séparé ainsi des sulfures de fer et de manganèse; les acides sulfurique étendu, azotique et chlorhydrique le dissolvent; il est insoluble dans l'ammoniaque.

§ 506. **Recherche par l'incinération et caractères des sels aluminiques.** — On devra employer pour la recherche de l'alumine, de préférence à la destruction par le chlorate, etc., la méthode par incinération, lorsque les matières organiques ne renferment pas de très grandes quantités de chlorure d'ammonium (il pourrait alors se volatiliser du chlorure d'aluminium). Les cendres renferment l'oxyde d'aluminium, que l'on en peut retirer par une ébullition prolongée avec de l'acide chlorhydrique; il se dissout en même temps un peu de silice; pour séparer ce dernier corps, on évapore la solution à siccité, on calcine et on redissout l'alumine dans de l'acide chlorhydrique. On ajoute du chlorure d'ammonium

au liquide filtré et l'on précipite le liquide bouillant par de l'ammoniaque. Le précipité peut être mêlé d'oxyde ferrique; nous avons vu en parlant du fer qu'on peut séparer ce corps de l'alumine par la fusion avec le carbonate de sodium (§ 487); on redissout la masse fondue dans de l'eau bouillante. Le liquide filtré ne renferme que de l'aluminate de soude et de l'acide phosphorique, dont la présence n'entrave pas les réactions suivantes. En neutralisant cette solution par de l'acide chlorhydrique, on voit se précipiter de l'oxyde d'aluminium blanc (renfermant s'il y a lieu du phosphate); ce précipité se dissout dans un excès d'acide chlorhydrique ainsi que dans les autres acides; la solution doit présenter les caractères suivants :

1. Alcalis : Précipité blanc soluble dans un excès de réactif (caractère distinctif du fer); cette solution chauffée avec du chlorure d'ammonium se trouble et laisse déposer de l'oxyde d'aluminium (l'oxyde de zinc resterait en solution).

2. Ammoniaque, carbonate, sulfure d'ammonium, carbonates alcalins : Précipités blancs d'hydrate d'alumine, insolubles dans un excès de réactif, mais soluble dans la potasse¹. L'acide tartrique empêche la précipitation par l'ammoniaque. Le précipité d'hydrate d'oxyde perd son eau par la calcination; il se colore en bleu quand on le calcine fortement après l'avoir humecté par quelques gouttes d'une solution d'azotate de cobalt (bleu Thénard).

3. Les solutions neutres des sels d'alumine sont colorées en carmin par la teinture de cochenille²; l'acide acétique ne modifie pas la couleur, mais les acides chlorhydrique et sulfurique étendus la font virer à l'orangé.

§ 507. **Recherche de l'alun dans le pain.** — L'alun, comme le sulfate de cuivre, permet d'incorporer à la farine une quantité considérable d'eau et de panifier des farines

¹ Voy. à ce sujet Luckow, *Journ. f. prakt. Chem.*, t. XC, p. 411, et *Zeitsch f. anal. Chem.*, t. III, p. 366.

² 3 gr. de cochenille en poudre sont mis en digestion avec 250 centimètres cubes d'un mélange de 4 d'eau pour 1 d'alcool. Voy. Luckow, *Journal f. prakt. Chemie*, t. LXXXIV, p. 424, et LXI, p. 399, et Fresenius, *Zch. f. anal. Chem.*, t. I, p. 386, et III, p. 362. Voy. aussi Rimmington, *Pharm. Journ. and. Trans.*, t. IX, n° 420, p. 41, et Welborn, *ibid.*, n° 428, p. 181.

avariées. On doit avouer que la petite quantité d'alun qui est nécessaire pour atteindre ce but est très faible et ne peut en rien troubler la santé; mais cette pratique est néanmoins très blâmable au point de vue de l'hygiène publique, puisqu'elle communique une apparence de bonne qualité à des farines qui ont perdu une partie de leur pouvoir nutritif. On fera bien, dans les cas d'expertise, d'incinérer le pain et d'examiner les cendres. *Hadow* a proposé de tremper le pain pendant douze heures dans une décoction aqueuse de bois de campêche et de l'exposer ensuite au contact de l'air. Le pain ordinaire ne devient orangé qu'à la surface; le pain aluminé devient au contraire pourpre. *Hadow* dit avoir constaté par ce moyen la présence de l'alun dans un pain qui en renfermait environ 58 centigrammes par kilogramme.

Horsley a modifié ce procédé de la manière suivante. Il place le pain dans un mélange composé d'eau, de 2 c. c. d'une solution concentrée de carbonate d'ammonium et de 2 c. c. environ d'une teinture faite avec 8 gr. de bois de campêche et 150 gr. d'esprit de bois ou d'alcool. Après un séjour de 5 minutes dans ce mélange, le pain est déposé sur une plaque de porcelaine où on le laisse sécher. Dans l'espace de quelques heures, le pain contenant de l'alun ou du fer prend une coloration bleue (verte, si le pain renferme du cuivre). Quelques gouttes d'acide acétique font virer la couleur bleue du pain contenant du fer au bleu sale, celle du pain renfermant de l'alun passe au rouge rose ou au jaune rougeâtre. Un extrait préparé par digestion (pendant une heure) dans de l'acide acétique étendu donne avec la teinture de campêche, après addition de carbonate d'ammonium, une coloration bleue, tandis que le fer peut être décelé dans cet extrait au moyen du sulfure d'ammonium ¹.

On s'est servi de l'alun pour clarifier les vins; la recherche de ce corps se fera dans ce cas en incinérant le résidu de l'évaporation du liquide. Les cendres sont traitées par de l'acide azotique ou chlorhydrique; on fait bouillir le liquide filtré avec de la potasse. Le nouveau liquide filtré, traité par du chlorure d'ammonium, laisse déposer de l'oxyde d'alumi-

¹ *Arch. f. Pharm.*, t. III, p. 33 (1873). Voy. aussi *Buchner, N. Repert. f. Pharm.*, t. XXI, p. 133 (1872).

nium pur. *Romei* et *Sestini* ont démontré que ce procédé était sensible au millième.

§ 508. **Présence de l'alumine dans l'économie.** — Jusqu'à présent l'alumine n'a point été signalée comme faisant partie de l'organisme normal des animaux. De même, on n'en rencontre que des traces dans la plupart des aliments que l'homme emprunte au règne végétal; quelques lycopodes (*complanatum*) et quelques champignons comestibles en renferment des proportions un peu plus grandes.

La présence de l'alumine, en quantité même peu notable, dans une analyse toxicologique, doit par suite éveiller notre attention; nous ne devons cependant pas oublier qu'il y a une foule de circonstances où des composés aluminiques peuvent avoir été ingérés accidentellement ou sous une forme tout à fait inoffensive. Les essais préliminaires réussissent souvent à isoler les composés aluminiques insolubles; c'est ainsi que l'on retrouvera de la terre argileuse que les enfants auront avalé par mégarde, ou la matière colorante rouge cochenille insoluble qui colore quelques bonbons. Si nous avons acquis la certitude que l'alumine n'a pas été introduite à l'état insoluble, et que l'autopsie révélât en outre une irritation vive des organes digestifs, nous serions en droit d'éveiller l'attention de la justice sur la possibilité d'un empoisonnement par l'alun ou le sulfate d'alumine; un dosage quantitatif devrait être fait dans ce cas.

§ 509. **Dosage de l'alumine.** — *Alumine et oxyde ferrique.* — Ce dosage ne présente que peu de difficultés; on peut précipiter l'alumine, ainsi que l'oxyde ferrique, d'une solution bouillante additionnée d'un excès de chlorure d'ammonium à l'aide de l'ammoniaque; l'opération doit être conduite comme nous l'avons indiqué en parlant du fer (§ 487). L'oxyde ferrique est précipité en même temps que l'alumine; nous avons vu comment on les sépare; on détermine le poids total des oxydes d'alumine et de fer, puis on pèse l'oxyde ferrique que l'on a isolé; la différence des deux pesées précédentes représente le poids de l'alumine.

Alumine, oxyde ferrique et acide phosphorique. — Le procédé précédent donnera un poids trop fort d'alumine, lorsque le liquide renferme de l'acide phosphorique, car ce der-

nier est enlevé au précipité primitif en même temps que l'aluminate de sodium.

Le procédé suivant convient dans le cas où le poids de l'acide phosphorique est au moins le 1/20 de celui de l'alumine; on neutralise la solution sodique par de l'acide chlorhydrique, puis on y ajoute un grand excès d'acide tartrique; l'ammoniaque, dans ce cas, ne précipite plus l'alumine, et la solution ne doit pas se troubler. L'acide phosphorique sera précipité alors par l'addition du mélange limpide des chlorures de magnésium et d'ammonium ammoniacal. Le précipité est recueilli après vingt-quatre heures et lavé avec une eau contenant son cinquième d'ammoniaque; on le redissout de nouveau dans de l'acide chlorhydrique; on ajoute 2 à 3 gouttes d'une solution d'acide tartrique et l'on recommence la précipitation par l'ammoniaque. Le précipité est lavé après douze heures avec de l'eau ammoniacale, desséché et calciné, pour le transformer en pyrophosphate, qui renferme 63,96 pour cent d'acide phosphorique.

Le poids de l'alumine s'obtiendra en retranchant du poids total les poids partiels de l'oxyde ferrique et de l'acide phosphorique. On peut du reste déterminer directement le poids de l'alumine; il suffit d'évaporer les liqueurs filtrées après la séparation du phosphate ammoniaco-magnésien; le résidu est calciné avec un mélange de soude et d'azotate de potassium; on le redissout dans l'acide chlorhydrique, on y ajoute du chlorure d'ammonium et on précipite l'alumine à l'aide de l'ammoniaque.

Ce procédé n'est plus à recommander, lorsque le mélange ne contient que des traces d'acide phosphorique; il vaut mieux, dans ce cas, aciduler le liquide sodique (bien exempt de silicates) avec de l'acide azotique et précipiter l'acide phosphorique à l'aide d'une solution acide de molybdate d'ammonium ¹ versée en grand excès; il faut employer au moins 40 d'acide molybdique pour 1 d'acide phosphorique. On laisse déposer pendant 24 heures à la température

¹ Il suffit de dissoudre dans l'eau du molybdate d'ammonium et d'ajouter de l'acide azotique moyennement concentré, jusqu'à ce que le précipité initial se soit redissous.

de 40° et l'on filtre, après s'être assuré que le liquide ne précipite pas par l'addition d'une nouvelle quantité de réactif. Le précipité jaune de phosphomolybdate d'ammonium est lavé sur le filtre avec des petites quantités d'un mélange à parties égales de réactif molybdique et d'eau; on le redissout ensuite dans de l'ammoniaque, et l'on y ajoute le mélange limpide de chlorure de magnésium et d'ammonium ammoniacal; il est bon de neutraliser une partie de l'ammoniaque à l'aide de l'acide chlorhydrique avant d'entreprendre la précipitation.

§ 510. **Caractères des principaux composés aluminiques.** — L'*alun* (sulfate d'alumine et de potasse) cristallise en octaèdres réguliers, qui renferment 24 atomes d'eau de cristallisation; il se dissout dans 7 ou 8 fois son poids d'eau à 20° et dans bien moins d'eau bouillante. La solution a une saveur sucrée, puis astringente; elle rougit le tournesol. Chauffé, le sel perd une partie de son eau à une température inférieure à 100°; il fond à 92°; à 120° il a perdu 20 atomes d'eau de cristallisation; il devient anhydre et insoluble à 300°; en continuant l'action de la chaleur, l'alun perd de l'acide sulfurique. L'*alun calciné* des pharmacies est un corps très poreux qui renferme encore une partie de son eau de cristallisation; on se sert d'un mélange d'alun, de sulfate de cuivre, de nitre et de camphre comme astringent sous le nom de *Pierre divine*.

L'*alun ammoniacal* possède presque toutes les propriétés de l'alun potassique et lui est souvent substitué dans la pratique; il se décompose par la calcination; du sulfate d'ammonium se volatilise et il ne reste que de l'oxyde d'alumine; il dégage des vapeurs ammoniacales quand on le chauffe avec de la potasse.

L'*alun neutre* et l'*alun cubique* renferment les mêmes éléments que l'alun octaédrique, mais en proportion un peu différente; ils en ont, du reste, toutes les propriétés.

L'*acétate d'alumine* n'est usité qu'en solutions; celles-ci sont incolores, d'une saveur très astringente et se décomposent par la chaleur en acide acétique et en alumine; la dilution favorise beaucoup cette décomposition.

Je dois encore ajouter que l'acétate d'alumine est souvent employé comme liquide conservateur des cadavres; ce fait

est à considérer, lorsque l'expert aura retiré de notables quantités d'alumine d'un cadavre exhumé.

§ 511. — **Pièce de conviction.** — L'alumine peut être présentée comme *pièce de conviction*.

THALLIUM

§ 512. **Action physiologique.** — On n'avait autrefois sur l'action toxique des combinaisons du thallium que des données contradictoires; mais les expériences de *Marmé*¹ ont montré d'une manière positive que ces composés sont toxiques à un haut degré. Cet auteur a vu périr sous l'influence de petites doses de sels de thallium non seulement des animaux appartenant aux classes les plus variées, mais encore des végétaux. 4 à 6 centigrammes de sels solubles, injectés sous la peau ou dans les veines d'un lapin, déterminèrent la mort; il en fallait 5 centigrammes lorsque le toxique était administré par la bouche; chez les chiens, 15 centigrammes et 0,5 à 1 gramme produisent le même résultat. Les combinaisons du thallium appliquées extérieurement ne produisent pas d'accidents; l'économie ne s'accoutume nullement à leur ingestion en doses faibles et continues, le poison s'y accumule. Les effets physiologiques ne se produisent pas aussi rapidement que ceux du mercure. L'action locale se manifeste par une sécrétion exagérée de mucus, quelquefois sanguinolent; les muqueuses stomacale et intestinale sont rouges, parfois gonflées. L'action générale se traduit par des hémorrhagies pulmonaires; on retrouve à l'autopsie des foyers apoplectiformes dans les poumons et sur le péricarde. L'activité cardiaque est moins influencée par ces sels que par ceux de potassium. L'albumine, la matière colorante du sang et les graisses ne paraissent pas subir d'altération sous l'influence des sels de thallium. A la suite de l'ingestion de ces derniers, on peut les retrouver assez facilement dans tous les organes. Ils sont éliminés en majeure partie par les urines; ils passent plus tard dans les fèces; on admet dans ce dernier cas que le sel de thallium a été déversé dans l'intestin par la bile; cette

¹ *Göttlinger gelehrt. Nachrichten*, 1880, n° 20.

sécrétion renferme, en effet, du thallium, 3 à 5 minutes après une injection sous-cutanée; il apparaît avec la même rapidité dans les urines. On peut encore le retrouver dans le lait, les larmes, la salive et la liqueur du péricarde, lorsqu'il a été administré par l'estomac ou par voie hypodermique. L'élimination par les urines est très lente et souvent elle n'est pas achevée au bout de trois semaines.

§ 513. **Recherche du thallium.** — Lorsque le thallium n'est qu'en petite quantité, *Marmé* soumet à l'électrolyse l'extrait chlorhydrique des organes (ou le liquide résultant de leur traitement par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse). Il se sert comme électrodes de deux fils de platine qui se recouvrent tous les deux de thallium; l'examen se fait au moyen du spectroscope. *Marmé* est parvenu à déceler de cette manière deux centièmes de milligr. de thallium dans 100 c. c. d'urine. L'analyse spectrale peut rendre dans ce cas de très grands services au chimiste expert. Lorsqu'on suppose que le liquide renferme beaucoup de thallium, on remplace les fils de platine par des lames de même métal, et on enlève le métal précipité par dissolution dans l'acide sulfurique étendu. Après élimination de l'acide en excès, le sulfate redissous dans l'eau donnera des précipités caractéristiques avec l'acide chlorhydrique (blanc caséux), le chlorure de platine, l'iodure de potassium (jaune), le chromate de potassium, le sulfure d'ammonium (brun noir). Le précipité avec ce dernier réactif est insoluble dans le cyanure de potassium.

CHAPITRE IV

POISONS APPARTENANT A LA CLASSE DES MÉTAUX ALCALINS
ET ALCALINO-TERREUX

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES

§ 514. **Mode d'action.** — Les composés que nous allons étudier dans ce chapitre présentent de notables différences

au point de vue de leur action toxicologique. Les uns sont toxiques à la manière des poisons métalliques proprement dits; de ce nombre sont les composés du baryum (et du potassium); dans ces cas, peu importe la nature de l'élément acide, pourvu que le sel soit soluble dans les liquides digestifs. Il n'en est pas de même pour d'autres composés : les uns sont toxiques à cause de leurs propriétés corrosives (alcalis, oxydes alcalino-terreux, carbonates alcalins); les autres introduisent dans l'économie des acides ou d'autres éléments qui agissent lorsqu'ils sont mis en liberté par les sucs digestifs; de ce nombre sont les sulfures, les cyanures alcalins, etc.

§ 515. **Recherche toxicologique.** — On peut s'attendre, d'après ce que nous venons de dire, qu'il n'y a pas de règle générale à établir pour la recherche de ces corps, le baryum excepté. Lorsqu'il ne s'agissait que de la recherche des métaux, on se contentait bien souvent de démontrer que le toxique avait été introduit sous un état qui en permit facilement l'absorption; la détermination de la nature exacte du composé n'avait qu'une importance secondaire. Il n'en est plus de même pour les alcalis. A quoi sert de signaler la présence de leurs sels, lorsqu'on ne peut pas affirmer que ces derniers ont été introduits dans l'économie à l'état de bases ou de carbonates, du moment que l'estomac et les intestins peuvent dans des cas très divers et nullement suspects renfermer de notables quantités de chlorures, de lactates ou de phosphates alcalins? Même alors que l'autopsie révèle des symptômes d'empoisonnement par ces substances, le chimiste ne serait en droit de conclure que s'il avait réussi à isoler une certaine quantité d'oxyde ou de carbonate non transformés. Il en est de même dans les cas d'empoisonnements dus aux sulfures alcalins; nous pouvons dire que, dans ces cas, la connaissance de la nature de la base ne nous importe pas plus que celle de l'élément acide dans les empoisonnements dus aux poisons métalliques. Il s'agit de retrouver le soufre et de démontrer qu'il a été introduit à l'état de sulfure; c'est une chose accessoire de savoir que c'est du sulfure de potassium et non de sodium qui a été ingéré.

Un caractère général des composés que nous allons étu-

dier, c'est que l'hydrogène sulfuré ne précipite aucune de leurs solutions.

BARYUM

§ 516. **Généralités.** — Parmi les composés barytiques, les sels solubles (*chlorure* et *azotate*) et la *baryte* sont toxiques; le *carbonate de baryum*, quoique insoluble dans l'eau, peut le devenir, puisqu'il se dissout facilement dans les acides; on l'a employé comme mort aux rats. Le *sulfate de baryum*, qui est le minerai barytique le plus répandu, et qui est fréquemment employé dans l'industrie, est insoluble dans l'eau et les acides et paraît être complètement inactif. Jusqu'à présent, on n'a observé que rarement des empoisonnements par les sels de baryte ¹.

§ 517. **Action physiologique.** — L'action des sels barytiques sur l'économie n'est pas suffisamment étudiée ². On sait que des doses faibles sont sans action; des doses fortes déterminent des accidents où dominant les symptômes d'un catarrhe intestinal très violent. La mort peut survenir au bout de deux heures lorsque la dose est très forte. Il existe cependant, à côté de l'action purement locale, une action générale qui prouve que le toxique est absorbé; dans quelques autopsies on a signalé non seulement une irritation du côté des intestins, mais encore du côté du cerveau et des méninges. Les sels de baryum ont une grande tendance à se transformer en sulfate insoluble; l'économie renfermant beaucoup de sulfates, cette transformation doit se faire. *Onsum* ³ admet que la mort survient par suite de la formation dans les poumons d'embolies dues au sulfate de baryum; il a toujours, dit-il, rencontré du baryum dans le foie et le poumon; *Cyon* ⁴ n'est pas arrivé aux mêmes conclusions.

¹ Pour quelques cas récents, voy. *Hager's Centralhalle*, 1868, n° 5, et *Med. Press. and Circ.*, 1869, nov., n° 25. Seidel décrit un cas de suicide par le carbonate de baryum dans *Vierteljahr. für ger. Med.* N. F. 1877 et 1880; Reinecke, Empoisonnement par de la farine mélangée de carbonate de baryum, *Ibid.*, 1878.

² Voy. du reste Boehm, *Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmacol.*, 1874.

³ *Virchow's Archiv*, t. XXVIII, p. 233.

⁴ *Arch. f. Anat. u. Phys.*, 1866, p. 196.

Le sulfate de baryum n'est pas soluble et n'est pas toxique; sa constatation dans une expertise, sans que l'autopsie nous révèle d'autres symptômes qui militent en faveur d'un empoisonnement par les sels barytiques, n'a donc que peu de valeur.

Tidy a démontré que, dans les recherches toxicologiques, on pourrait s'attendre à retrouver ce métal autre part que dans les intestins; le foie et les urines de lapins empoisonnés par le chlorure de baryum renfermaient toujours du baryum. Les composés barytiques ne se détruisent pas dans les cadavres inhumés; la terre environnante doit être toujours examinée avec soin, car beaucoup de terrains renferment des composés barytiques (calcaires, terres arables, eaux minérales, etc.).

§ 518. **Recherche des composés barytiques.** — Les sels de baryum se transforment facilement en sulfate de baryum insoluble; or, pendant la destruction des matières organiques par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique, les matières sulfurées, surtout l'albumine, sont oxydées et peuvent, lorsque leur proportion est assez forte, déterminer la précipitation de tout le baryum à l'état de sulfate. Cette transformation peut s'être faite déjà dans l'économie lorsqu'on a administré comme contre-poison un sulfate alcalin. Le résidu de la destruction de la matière organique contiendra dans ces cas un précipité blanc de sulfate de baryum, et il n'y aura de chlorure de baryum en solution que si le liquide ne renfermait pas assez d'acide sulfurique pour sulfatiser toute la baryte.

§ 519. **Réactions des composés barytiques.** — Le chlorure de baryum n'est précipité ni par l'hydrogène sulfuré, ni par le sulfure d'ammonium (lorsque le liquide renferme du chlorure d'ammonium). Il est, par suite, facile à distinguer des chlorures des métaux précédents. L'acide sulfurique précipite les sels de baryum à l'état de *sulfate blanc insoluble* dans l'eau, ainsi que dans l'acide chlorhydrique étendu ¹.

¹ Il est important de s'assurer que l'hydrogène sulfuré et le sulfure d'ammonium sont exempts d'acide sulfurique, et que le liquide ne renferme aucun corps oxydant (chlore ou acide azotique) qui transformerait ces réactifs au moins partiellement en sulfates.

On doit s'assurer dans tous les cas que la partie insoluble du liquide résultant de la destruction des matières organiques ne renferme pas de sulfate de baryum. Pour cela, on lave bien le résidu et on le calcine dans un creuset de platine ; les cendres sont reprises par de l'acide azotique concentré et calcinées une seconde fois. On mélange le résidu avec le quadruple de son poids de carbonate potassico-sodique ¹, et on chauffe le tout jusqu'à ce que la masse soit fluide et homogène. On la reprend, quand elle est refroidie, par de l'eau, qui dissout et l'excès de carbonate et les sulfates alcalins qui se sont produits ; le baryum reste sur le filtre à l'état de carbonate insoluble. Ce précipité, bien lavé, est repris par de l'acide chlorhydrique et évaporé à siccité au bain-marie ; on le redissout dans quelques gouttes d'eau distillée (il doit être insoluble dans l'alcool concentré). La solution doit, si elle renferme du chlorure de baryum, présenter les caractères suivants :

1° Acide sulfurique : Une goutte, étendue de beaucoup d'eau, doit précipiter par l'acide sulfurique étendu et les sulfates solubles ; le précipité est insoluble dans l'acide chlorhydrique. Il convient de se servir comme sulfate des solutions de sulfate de calcium ou de strontium.

2° Acide hydrofluosilicique : Précipité blanc cristallin.

3° Carbonate d'ammonium : Précipité blanc.

4° Chromate acide de potassium : Précipité jaune.

Le chlorure de baryum colore la flamme du gaz, de l'alcool ou de l'hydrogène en vert ; cette flamme, examinée au spectroscope, donne un spectre très facile à reconnaître ². On peut encore faire l'essai de la manière suivante : le chlorure sec est placé dans une soucoupe et recouvert d'alcool que l'on enflamme.

Pour s'assurer que les matières suspectes renferment un sel de baryum soluble dans l'eau ou dans un liquide acide, comme le carbonate ou le phosphate, il suffit de les faire digérer avec de l'eau pure ou de l'eau faiblement acidulée. La dialyse peut également rendre des services dans ce cas.

¹ 13 parties de carbonate de potassium sec et 10 de carbonate de sodium anhydre.

² Voy. *Zeitschr. f. anal. Chem.*, t. I et II.

La solution est précipitée par le carbonate d'ammonium ; le précipité filtré et bien lavé est redissous dans de l'acide chlorhydrique ; on chasse l'excès d'acide et l'on étudie le résidu dissous dans l'eau, comme nous l'avons indiqué plus haut.

Si les accidents avaient été provoqués par l'ingestion de la *baryte caustique*, il faudrait s'assurer au préalable que la réaction du contenu intestinal est *alcaline* ; l'extraction pourrait se faire dans ce cas à l'aide de l'alcool ; le résidu de l'évaporation du liquide alcoolique, redissous dans l'eau, devra réagir comme un alcali puissant et donner naissance, sous l'influence de l'acide carbonique, au précipité de carbonate de baryum, très facile à caractériser.

§ 520. **Pièce de conviction.** — Le chlorure de baryum ou le carbonate de baryum peuvent servir comme pièce de conviction.

§ 521. **Caractères des sels de strontium.** — Les sels de *strontium* ne sont pas toxiques, mais le toxicologiste doit néanmoins connaître leurs caractères, qui présentent quelque analogie avec ceux des sels de baryum. C'est pour ce motif que j'en dirai quelques mots.

1° Le sulfate de strontium est un peu soluble ; aussi le chlorure de baryum précipite-t-il les solutions concentrées de sulfate de strontium. Le sulfate de calcium ne précipite ces solutions qu'à la longue.

2° L'acide hydrofluosilicique et le chromate de potassium ne précipitent pas les sels de strontium.

3° Le chlorure de strontium est soluble dans l'alcool ; la solution brûle avec une couleur rouge cramoisi magnifique. Il communique aux flammes du gaz et de l'hydrogène une coloration pourpre. Voy., pour les raies spectrales caractéristiques, *Zeitch. f. anal. Chem.*, t. I et II.

§ 522. **Caractère distinctif des sels de baryum et de calcium.** — Les sels de baryum ne peuvent être confondus avec les *sels de calcium*, car le sulfate de calcium se dissout dans l'eau et surtout dans l'acide chlorhydrique étendu et chaud. Cette dernière solution, lorsqu'elle est concentrée, laisse déposer par le refroidissement des cristaux blancs de sulfate de calcium ; le liquide surnageant est précipité abondamment par le chlorure de baryum. Le sulfate de calcium

(comme celui de strontium) est transformé par une digestion de douze heures avec du carbonate d'ammonium en carbonate de calcium (ou de strontium); le sulfate de baryum n'est pas attaqué dans ces conditions ¹. Les réactions suivantes peuvent encore servir à distinguer les sels de calcium de ceux de baryum.

1. Le chlorure de calcium est très soluble dans l'alcool, et colore les flammes en orangé. L'azotate de calcium est soluble dans l'alcool absolu; ceux de baryum et de strontium y sont insolubles.

2. L'acide hydrofluosilicique ne précipite pas les sels de calcium.

3. Le sulfate de calcium se dissout dans l'hyposulfite de sodium; le sulfate de baryum y est insoluble ².

§ 523. **Principaux composés du baryum.** — Le *chlorure de baryum* se présente en cristaux incolores qui perdent leur eau de cristallisation à 100°; il se dissout à 50° dans 2 fois son poids d'eau et dans 1 1/4 à la température de l'ébullition. La solution neutre au tournesol a une saveur saline très prononcée et très désagréable. Les acides azotique et chlorhydrique concentrés précipitent ce sel de sa solution à l'état cristallin; le précipité se redissout dans un excès d'eau. Le chlorure de baryum est difficilement soluble dans l'alcool.

L'*azotate de baryum* cristallise dans le système régulier; il se dissout dans 12 parties d'eau froide et 3 à 4 parties d'eau bouillante; ses solutions sont, comme celles du chlorure, précipitées par les acides concentrés; l'alcool ne le dissout pas; la chaleur le décompose en baryte, oxygène et vapeurs rutilantes.

Le *carbonate* et le *sulfure de baryum* sont insolubles dans l'eau, mais le premier se dissout dans les acides étendus et même dans les eaux renfermant de l'acide carbonique. Le carbonate de baryum se transforme à une température

¹ Voy. H. Rose, *Poggendorff's Annalen*, t. XCV, p. 286, 299 et 427.

² L'hyposulfite de sodium peut encore servir à séparer le sulfate de plomb du sulfate de baryum; l'hydrogène sulfuré colore du reste le sulfate de plomb en noir et le tartrate d'ammonium le dissout. Voy. Diehl, *Annal. f. Chem. und Pharm.*, t. LXXIX.

élevée en baryte qui est soluble dans l'eau. La solution concentrée de baryte laisse déposer par le refroidissement des cristaux feuilletés renfermant 8 molécules d'eau de cristallisation; ces cristaux se dissolvent dans 20 parties d'eau froide (à 15°) et dans 3 parties d'eau bouillante. La solution est alcaline, a une saveur de lessive et absorbe rapidement l'acide carbonique de l'air; chauffés au rouge, les cristaux se déshydratent; la baryte se dissout également dans l'alcool.

§ 524. **Dosage du baryum.** — Lorsque le liquide ne renferme pas de strontium, on précipite le baryum à l'état de sulfate; il suffit d'ajouter beaucoup d'eau à la solution, puis de l'acide sulfurique dilué au 1/300, après avoir acidulé au préalable par un peu d'acide chlorhydrique. Le précipité obtenu dans ces conditions ne sera mélangé de calcium que si les liqueurs étaient très riches en sels calcaires; on pourra lui enlever au besoin ce dernier sel par des lavages avec l'hyposulfite de sodium. Le liquide n'est filtré qu'après douze heures. Le précipité est desséché, détaché du filtre et calciné; l'incinération du filtre se fait à part, puisqu'on peut craindre que les matières organiques réduisent une partie du sulfate en sulfure; pour obvier à cet inconvénient, on mouille les cendres du filtre avec de l'acide azotique concentré et l'on recalcine. 100 parties de sulfate renferment 65,67 de baryte ou 58,8 de baryum. (Voy. *Fresenius*, Analyse quantitative, pour la séparation du strontium, etc.)

CALCIUM ET MÉTAUX ALCALINS

§ 525. **Généralités.** — Les composés alcalins méritent d'attirer notre attention pour divers motifs. Il y en a dont la toxicité doit être attribuée principalement à leur élément acide; de ce nombre sont les arsénites, arséniates, stannates, chromates, etc.; d'autres ont des propriétés corrosives qui peuvent amener la mort. Les solutions des *hydrates alcalins* possèdent ce caractère à un très haut degré; la causticité des *carbonates*, *silicates* et *sulfures alcalins* est moindre, mais les sulfures n'en sont pas moins toxiques, à cause de l'hydrogène sulfuré qui se produit lorsqu'ils arrivent dans l'estomac. La chaux est caustique également et on

a mis à profit cette propriété pour l'employer comme mort aux rats (mêlée avec de la farine). Des essais récents, mais incomplets encore, ont démontré que certains sels à base de potassium sont très toxiques, alors que les sels de sodium correspondants ingérés à la même dose sont inoffensifs; de ce nombre sont principalement le *salpêtre*¹ et le *chlorate de potasse*. Les accidents sont surtout très graves et peuvent se terminer par la mort lorsque les sels sont directement injectés dans le sang² (azotate de sodium, voy. § 561).

Nos connaissances actuelles ne nous permettent pas d'expliquer cette action toxique si remarquable des sels de potassium, et nous devons avouer que l'expert serait très embarrassé le jour où elle serait mise à profit par une main criminelle.

§ 526. **Azotate et chlorate de potassium.** — La mort par suite de l'ingestion de quantités trop fortes d'azotate de potassium a toujours été accompagnée de symptômes gastro-intestinaux très violents. *Chevallier* cite cependant un cas où la mort est survenue très rapidement à la suite d'évacuations très nombreuses, sans que l'on pût observer une irrégularité du pouls ou une irritation stomacale³. Il est démontré qu'une partie du toxique est éliminée par les matières vomies; la majeure partie cependant est absorbée par les parois stomacales et pénètre dans le sang. Nous ne savons pas si le sel est décomposé dans cette humeur ou s'il est éliminé sans être décomposé; l'urine renferme toujours de l'azotate⁴, qui, au moins en partie, est à base de

¹ Nous savons que des doses beaucoup plus fortes d'azotate de soude peuvent être supportées sans inconvénient.

² Voy. Guttman, *Berlin. Klin. Wochenschrift*, 1865, nos 34, 35 et 36, et *Arch. f. pathol. Anat.*, t. XXXV, p. 45; Podcobaew, *Arch. f. path. Anat.*, t. XXXIII, p. 505. Empoisonnement par le chlorate de potassium, voy. *Americ. Journ. of Pharm.*, t. L, p. 11, et *Zeitsch. d. allgem. Oesterr. Apotheker. Ver.*, t. XIX (1881). Action des sels de potassium sur les animaux à sang chaud, voy. Köhler, *Centralbl. der med. W.*, 1877, p. 673; sur les grenouilles, Ringer et Murrell, *Journ. of anat. and phys.*, 1877, p. 54. Voy., en outre, Hennicke, *Wirk. der Kaliumverbind.*, Diss. Greifswald, 1879.

³ *Journ. de Chim. méd.*, 1858, p. 68.

⁴ Voy. Fr. Schulze, *Die gasvolumetrische Analyse als Hilfsmittel für chemische Untersuchungen*, Rostock, 1863, p. 33; Dehn, *Arch. f. Physiol.*, t. XIII, p. 353.

potassium ¹. L'examen de l'urine ne devra donc jamais être négligé.

Bien que le chlorate de potassium puisse être administré pendant longtemps à petites doses, il est certain qu'il a une action très toxique (outre les travaux déjà cités, voyez aussi ceux de *John*, de *Brouardel* et *Lhote*, etc., et *Jahresber. f. Toxicol. n. Pharm.*, 1879, p. 231, et 1881-82, p. 838). On sait aussi que l'acide chlorique peut être retrouvé promptement dans l'urine, dans la salive, dans la sueur, dans les larmes, dans le lait, etc. *Brouardel* et *Lhote* ont trouvé que le sang des animaux morts empoisonnés par le chlorate de potasse était noirâtre et sans caillots. Comme *Jacobi* et *Marchand*, ils attribuent cette coloration à la présence de méthémoglobine. D'autres auteurs (*Otto*, etc.) parlent d'une coloration rouge vif de sang à la suite de l'empoisonnement par le chlorate de potassium ².

L'examen des excréments ou des humeurs doit toujours se faire dans ce cas à l'aide de l'eau, qui dissout les deux sels; on évapore à siccité le liquide filtré et on le reprend par un peu d'eau bouillante. Cette solution est soumise à l'action des réactifs; l'analyse du contenu des intestins se conduira de la même manière. La dialyse de ces diverses liqueurs pourra faciliter la recherche des composés salins.

§ 527. **Caractères chimiques des azotates et chlorates alcalins.** — L'azotate de potassium (nitre, salpêtre) cristallise en prismes anhydres, incolores et cannelés (syst. rhombique, il est quelquefois dimorphe); ce sel décrépité quand on le chauffe, puis fond; à une température plus élevée, il se décompose en azotite, oxygène et composés rutilants; le sel déflagre avec le charbon et forme la base de la poudre à canon. Il se dissout dans 7,3 parties d'eau à 0° et dans le tiers de son poids à 126° (point d'ébullition d'une solution concentrée). On cherche quelquefois à s'assurer qu'un coup de feu a été tiré à peu de distance, en soumettant à l'analyse

¹ Regnard et Wöhler ont démontré que l'azotate se trouvait bien à l'état de sel potassique. Orfila avait fait voir depuis longtemps que dans ces cas d'empoisonnement l'urine, le foie, la rate et les reins étaient très riches en sels potassiques. Fixation des alcalis dans l'organisme, voy. Haeger, *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, t. XIII, p. 1482.

² *Saint-Petersb. med. Wochenschr.*, t. VII, p. 255.

les parties du corps et du vêtement voisines de la partie lésée. Les produits de la déflagration de la poudre renferment du sulfure de potassium; on cherche à isoler ce dernier sel par la macération avec l'eau des parties suspectes (tissu pris au voisinage de la blessure, habits, etc.); le nitro-prussiate de sodium donnera avec le liquide la coloration bleue caractéristique des sulfures. (Pour la recherche de l'acide azotique, voy. § 561.)

L'*azotate de sodium* (nitre cubique ou du Chili) cristallise en petits cristaux rhomboédriques, incolores et anhydres; ce sel est soluble dans un peu plus que son poids d'eau froide; il est un peu hygroscopique et se dissout en quantité très faible dans l'alcool. Il se comporte vis-à-vis des réactifs comme celui de potassium; l'alcool mélangé avec de l'azotate de potassium brûle avec une flamme violette; le sel de sodium communique au contraire à la flamme une coloration jaune très intense. La chaleur agit sur ce sel comme sur le précédent. Autres réactions, voy. § 534; — réactions dues à l'acide azotique, § 561.

Le *chlorate de potassium* cristallise sous forme de lamelles rhomboïdales, réfractant fortement la lumière; le sel est anhydre et fond dans 30 parties d'eau à 0° et dans 1,4 à 104°. Le sel chauffé décrépite, puis fond en se transformant en oxygène, chlorure et perchlorate de potassium; ce dernier sel chauffé à une température plus élevée se décompose en oxygène et en chlorure. Il déflagre vivement lorsqu'on le chauffe avec du charbon; un mélange de chlorate et de sucre s'enflamme quand on y verse une goutte d'acide sulfurique.

§ 528. **Oxydes, carbonates et silicates alcalins.** — L'empoisonnement dû aux *bases alcalines*, à leurs *carbonates* ou *silicates* se reconnaît plus facilement que celui qui est dû aux sels précédents. Ingérés à dose toxique, ces composés développent une odeur de lessive très prononcée et corrodent souvent les premières voies et l'estomac, au point que les parois sont non seulement ramollies, mais souvent perforées; les matières vomies, la salive, le contenu du tube digestif possèdent une forte réaction alcaline; l'urine, au bout d'un certain temps, présente la même réaction. La réunion de tous ces symptômes peut être regardée comme suffi-

sante pour faire admettre une tentative d'empoisonnement par l'un des corps que nous avons nommés.

§ 529. **Recherche des oxydes, carbonates et silicates alcalins.** — L'analyse quantitative pourra seule décider dans ces cas si l'empoisonnement a été déterminé par la potasse ou par la soude, car ces deux composés existent normalement dans l'économie. L'analyse doit porter non seulement sur les restants du toxique, des matières vomies, du contenu du tube digestif, mais encore sur les excréments et sur les urines. *Gorup-Besanez* a déterminé les proportions respectives de potassium et de sodium qui se trouvent dans les diverses parties du corps humain. On fera bien, dans les cas douteux, de consulter les tableaux donnés par ce chimiste.

La recherche toxicologique devra être conduite de la manière suivante : On constatera au préalable la réaction fortement alcaline des parties soumises à l'analyse; on séparera ensuite, au besoin, par la filtration les solides des liquides, pour les examiner séparément; l'extraction par l'alcool qui dissout la potasse et la soude me paraît préférable. On dessèche les matières lorsqu'on veut déterminer l'ensemble des composés potassiques ou sodiques (bases et leurs sels) et on les incinère. Le charbon est épuisé par de l'eau, puis on l'incinère complètement. Les cendres sont reprises par de l'eau bouillante (la chaux reste dans ce cas à l'état de carbonate insoluble); on réunit les deux eaux de lavage et on les concentre, s'il est besoin, avant de procéder à l'analyse.

§ 530. **Caractères des sels potassiques.** — La potasse et les sels potassiques présentent les caractères suivants :

1. La solution neutralisée par un excès d'*acide tartrique* donnera un précipité blanc, cristallin de crème de tartre; le précipité ne se forme quelquefois qu'à la longue ou à la suite d'une vive agitation; l'alcool favorise la précipitation, mais peut entraîner celle de corps étrangers. Il faudrait, par suite, si l'on s'était servi de l'alcool, examiner avec soin le précipité pour voir s'il ne renfermerait pas un peu de chlorure de sodium ou d'un autre corps étranger. Le tartrate laisse par l'incinération un mélange de charbon et de carbonate de potassium. Il faut, avant d'employer l'*acide tartrique*,

s'être assuré que le liquide est exempt de sel de chaux; on verse pour cela de l'oxalate d'ammonium dans quelques gouttes du liquide acidulé par de l'acide acétique; il ne doit pas se former de précipité. Ce réactif peut en même temps servir à isoler la chaux; le liquide précipité sera filtré, évaporé à siccité et calciné; le résidu dissous dans l'eau sera traité par de l'acide tartrique.

2. Une autre partie du liquide est neutralisée par de l'acide chlorhydrique, et l'on y ajoute du *chlorure platinique* et de l'alcool; il se produit un précipité jaunâtre de chlorure double de platine et de potassium; ce précipité se redissout difficilement dans l'alcool et est presque insoluble dans un mélange de 4 parties d'alcool et de 1 d'éther; il se transforme par la calcination en un mélange de chlorure de potassium et de platine finement divisé. Comme les sels ammoniacaux précipitent par le même réactif, en ne doit jamais verser de chlorure de platine que dans la solution du résidu de l'incinération. Le chlorure de potassium communique aux flammes incolores une couleur violette, que l'on observe le mieux en la regardant à travers un verre bleu foncé de cobalt; l'analyse spectroscopique donne également des résultats satisfaisants.

3. L'*acide hydrofluosilicique* donne un précipité gélatineux, fluorescent et l'*acide perchlorique* un précipité cristallin dans les solutions des sels de potassium qui ne sont pas trop étendues.

§ 531. **Dosage.** — On dose les *sels potassiques* en précipitant une certaine quantité du liquide obtenu, comme nous l'avons dit précédemment, par le chlorure de platine, et l'on pèse le précipité de chloro-platinate potassique. Quelques précautions sont nécessaires. On neutralise d'abord le liquide alcalin par de l'acide chlorhydrique et l'on ajoute un excès de chlorure de platine en quantité suffisante pour transformer non seulement les sels potassiques, mais encore les sels sodiques en combinaison platinique¹; le résidu est desséché au bain-marie, lavé avec un mélange de 4 parties d'alcool et de 1 d'éther, jeté sur un filtre (taré à 110°); dessé-

¹ Le liquide surnageant les eaux de lavage alcoolico-éthérées devra être fortement coloré en jaune.

ché et pesé. Les lavages peuvent être regardés comme achevés lorsque l'alcool s'écoule incolore. 100 parties du précipité renferment 19,272 de potasse.

§ 532. **Pièce de conviction.** — Le précipité de chlorure double de platine et de potassium peut servir comme pièce de conviction.

§ 533. **Rubidium et césium.** — Les sels de *rubidium* et de *césium* ne diffèrent des composés potassiques que par la différence de solubilité de leurs sels et leurs réactions spectrales¹; ces sels sont très rares et très coûteux; je ne crois donc pas devoir m'en occuper.

§ 534. **Caractères chimiques des sels de sodium.** — Ces composés se distinguent facilement de ceux du potassium, parce qu'ils ne sont pas précipités par les réactifs qui précipitent ces derniers². Le bitartrate, le perchlorate et l'hydrofluosilicate de sodium sont facilement solubles, et le chlorure double de platine et de sodium est non seulement soluble dans l'eau, mais encore dans l'alcool et l'éther alcoolisé.

La présence du sodium se constate très facilement à l'aide du chalumeau; le résidu laissé par l'incinération précédente, qui ne peut plus renfermer d'autre métal, colore la flamme en jaune. On peut juger jusqu'à un certain point de la proportion de ce métal, en éclairant avec cette flamme un papier recouvert d'iodure rouge de mercure; ce sel prendra une couleur rouge pâle, lorsqu'il y a peu de sodium; jaune, quand il y en a beaucoup.

§ 535. **Dosage du sodium.** — L'analyse quantitative ne peut se faire qu'après l'élimination des corps étrangers.

¹ Voy. relativement à la différence de solubilité des platino-chlorures de potassium, de rubidium et de césium, *Zeitschr. f. anal. Chem.*, t. I, p. 62; pour les perchlorates, voy. *ibid.*, p. 213; pour les bitartrates, *ibid.*, t. II, p. 70; pour les aluns, *Chem. Centralbl.*, t. X, n° 40. Action du lithium, du sodium, du potassium, du rubidium, du césium, de l'argent et du thallium injectés directement dans le sang, voy. Blake, *Journ. of anatomy and physiology*, 2^e série, n° 12, juin 1873.

² L'antimoniote de potasse précipite les solutions un peu concentrées des sels sodiques; cette réaction ne peut servir qu'à distinguer la potasse de la soude; on prépare le réactif en dissolvant dans de la potasse le précipité que produit l'eau lorsqu'on la verse dans du perchlorure d'antimoine.

comme l'acide phosphorique, la chaux et la magnésie. Pour arriver à ce but, on ajoute à la solution du chlorure ferrique, du chlorure d'ammonium et l'on précipite dans le liquide bouillant l'acide phosphorique et l'oxyde ferrique par de l'ammoniaque. La chaux est séparée par l'oxalate d'ammonium; le nouveau liquide filtré, acidulé par de l'acide chlorhydrique, est évaporé à siccité dans une capsule de platine (avec addition d'oxyde mercurique précipité, quand le liquide renferme de la magnésie); on dessèche le résidu et on le pèse. On reprend par de l'eau qui ne dissout pas la magnésie; ce nouveau résidu est incinéré et représente, après abstraction des cendres du filtre, le poids de la magnésie ¹. En retranchant ce poids du poids total du précipité, on obtient le poids du mélange de chlorure de potassium et de sodium. On détermine le poids du chlorure de potassium à l'aide du chlorure de platine (§ 531); 100 de précipité platinique correspondent à 30,617 de chlorure de potassium; la nouvelle différence représente le poids du chlorure de sodium; on peut en déduire le poids de la soude, sachant que 100 de chlorure correspondent à 53,022 d'oxyde de sodium. Les eaux de lavage du précipité potassique sont portées à l'ébullition et soumises à cette température pen-

¹ On rencontre souvent dans l'analyse du contenu du tube digestif de notables quantités de composés magnésiques, qui peuvent y avoir été introduits comme contrepoison ou comme médicament. (On trouve dans *Med. and surg. Rep.*, 1818, p. 79, la relation d'un empoisonnement dû à l'ingestion d'une très forte quantité de sulfate de magnésium.) On pourra retrouver ces composés à l'état soluble dans la partie supérieure du tube digestif et à l'état de carbonate dans les parties inférieures. Il est très facile de démontrer qu'une solution renferme ce métal; elle n'est pas précipitée à froid, lorsqu'on lui a ajouté un excès de chlorure d'ammonium, par le carbonate de sodium; le phosphate neutre de sodium ammoniacal la précipite au contraire sous forme d'un précipité blanc cristallisé. Nos tissus et nos humeurs contiennent à l'état normal *des composés magnésiques*; un dosage pondéral pourrait devenir nécessaire dans quelques cas pour déterminer que la magnésie retrouvée ne provient pas de l'économie. Le mieux serait, dans ce cas, de se débarrasser des matières organiques par la calcination, mais en ayant soin qu'une partie de la magnésie ne puisse pas se volatiliser à l'état de chlorure; il suffit pour cela d'ajouter aux matières organiques avant la calcination un peu de soude, qui donne naissance à du carbonate de magnésium non volatil.

dant près d'une heure à un courant d'hydrogène sulfuré; on sépare le sulfure de platine et l'on obtient par l'évaporation des cristaux cubiques de chlorure de sodium, qui peuvent être mis de côté, comme *pièce de conviction*.

§ 536. **Sels de lithium.** — Le mélange de chlorures pourrait encore contenir du chlorure de *lithium*; mais ce sel se reconnaît facilement à la coloration pourpre qu'il communique aux flammes et à sa réaction spectrale. Il se distingue des sels de strontium par sa réaction spectrale, par la solubilité de son azotate dans l'alcool et par sa non-précipitation des solutions étendues par le carbonate d'ammonium; le lithium étant très rare n'a, du reste, pour nous, que peu d'intérêt.

§ 537. **Détermination de la richesse alcalimétrique.** — Il peut y avoir de l'intérêt à déterminer dans certains cas la proportion d'alcali libre ou carbonaté qui existe encore dans les liquides de l'économie; on y arrive facilement à l'aide de l'alcalimétrie. On pèse un poids déterminé des parties soumises à l'analyse et on les épuise par de l'eau; les liquides filtrés sont réunis et mesurés. On introduit alors dans une fiole à saturation 10 à 20 cent. cubes d'un acide sulfurique titré (49 grammes d'acide par litre), on colore en rouge par la teinture de tournesol, si les liqueurs ne sont pas trop foncées, et l'on ajoute le liquide alcalin à l'aide d'une burette jusqu'à ce que le mélange prenne une coloration violette persistante, qui passe au bleu foncé par l'addition d'une nouvelle goutte d'alcali. Si le liquide était trop foncé, il faudrait déterminer le point de saturation à l'aide du papier rouge de tournesol ou du papier curcuma; on ajoute le liquide de la burette très lentement, on agite et l'on en prend une goutte à l'aide d'un agitateur. Lorsque la base est à l'état de carbonate, il faut opérer dans le liquide bouillant pour que tout l'acide carbonique soit éliminé. L'acide ne doit pas être versé dans le liquide alcalin, car le changement de couleur ne serait pas aussi prononcé que dans le cas précédent. On pourrait encore ajouter à un volume déterminé du liquide alcalin un volume connu, mais plus que suffisant d'acide sulfurique titré; on détermine l'excès d'acide employé en neutralisant le mélange par une solution titrée de soude (40 gr. par litre).

Lorsqu'on se sert de liqueurs ayant le titre que nous indiquons, 1 cent. cube d'acide sulfurique exige pour sa neutralisation 0,0562 gr. de potasse, 0,040 gr. de soude, 0,0692 gr. de carbonate de potassium et 0,053 gr. de carbonate de sodium anhydre et 0,143 gr. de carbonate cristallisé.

§ 538. **Recherche de l'oxyde de calcium**¹. — On doit examiner, dans ce but, le résidu de l'incinération obtenu comme il a été dit précédemment, le dissoudre dans de l'acide chlorhydrique et le soumettre à l'action des réactifs que nous avons indiqués au § 523.

§ 539. **Dosage du calcium**. — Le calcium se rencontre dans nos tissus, dans nos humeurs et dans nos aliments; on doit par suite procéder, comme pour les métaux alcalins, à une analyse quantitative. On redissout pour cela le résidu de l'incinération dans de l'acide chlorhydrique; on isole l'acide phosphorique à l'aide du chlorure ferrique et de l'ammoniaque; le liquide filtré bouillant est précipité par de l'oxalate d'ammonium; on laisse digérer le précipité pendant douze heures, on le filtre, on le lave et on le dessèche. Le précipité d'oxalate de chaux est détaché du filtre et incinéré dans un creuset de platine à une température très élevée; l'incinération du filtre se fait à part; l'opération ne doit être regardée comme achevée que lorsque deux pesées successives ont donné le même poids (le creuset doit être refroidi sous un exsiccateur à acide sulfurique).

La chaux vive qui reste dans ce cas peut être gardée comme *pièce de conviction*.

§ 540. **Recherche de la chaux libre**. — Pour s'assurer que les matières renferment encore de l'oxyde de calcium non combiné, il suffit de les épuiser par de l'eau distillée dont il faut employer une certaine quantité, car la chaux se dissout avec difficulté; on fait passer un courant d'acide carbonique; mais, comme l'acide carbonique en excès redissout le précipité, il convient de faire bouillir le liquide; il se précipite alors du carbonate de calcium, qui, examiné au microscope, est cristallisé partie en rhomboèdres, partie en prismes. Le précipité se redissout avec effervescence dans

¹ Action de quelques combinaisons calcaires, voy. *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 249 (1873), et Bœhm, *loc. cit.*

l'acide chlorhydrique, et la solution peut être soumise à l'examen des réactifs chimiques indiqués.

§ 541. **Causes d'erreur.** — Je dois rappeler encore une fois que toutes ces déterminations (potasse, soude et chaux) n'auront de valeur que si les poids retrouvés sont notablement supérieurs à ceux qui existent à l'état normal. L'autopsie seule pourra compléter d'une manière absolue l'indication chimique; lorsque cette dernière n'aura pu être faite, le chimiste devra être très réservé dans son rapport, car il y a tant de circonstances où ces corps peuvent être introduits accidentellement dans l'économie, qu'un défenseur tant soit peu habile pourra toujours faire mettre en suspicion les conclusions de l'expertise.

J'ai insisté spécialement dans l'empoisonnement par les alcalis sur l'importance que présente la réaction alcaline, mais je dois ajouter que celle-ci peut souvent manquer pour diverses causes. Les acides de l'estomac ont pu neutraliser le restant du toxique qui n'a pas été rejeté par les vomissements; la résorption a pu avoir lieu; la mort enfin n'arrive souvent qu'après un temps très long, de sorte que la neutralisation est complète. Nous ne devons pas oublier non plus que des substances alcalines ont pu être introduites dans l'économie dans un but non criminel peu de temps avant la mort (sel de Vichy, etc.); je rappelle encore que l'on cherche quelquefois à provoquer les vomissements à l'aide d'une solution de savon, qui est toujours alcaline.

§ 542. **Caractères chimiques de la potasse, de la soude et de la chaux.** — La *potasse* se présente sous forme de plaques incolores, à cassure radiée ou cristalline, très déliquescentes, solubles presque en toutes proportions dans l'eau. Les solutions concentrées l'abandonnent quelquefois à l'état cristallisé (les cristaux renferment 4 molécules d'eau). La solution a une saveur de lessive, est très alcaline, attaque les vases en verre et en argile et absorbe avec la plus grande facilité l'acide carbonique atmosphérique. L'alcool la dissout; cette solution brunit au bout de quelque temps et laisse déposer une matière résineuse (résine aldéhyde). On emploie en médecine les *bâtons de pierre à cautère* et la *poudre de Vienne* (mélange de potasse et de chaux). La potasse exempte d'acide carbonique ne doit pas précipiter

par la chaux et la baryte, mais doit donner un précipité jaune avec le sublimé corrosif, brun avec l'azotate d'argent; ces deux précipités ne sont pas sensiblement solubles dans un excès de réactif.

La *soude* ressemble complètement à la potasse; les grandes masses du commerce employées dans les savonneries présentent quelquefois des gros feuilletts cristallins. Hygroscopique comme la potasse, elle absorbe de même l'acide carbonique et se transforme en carbonate (qui est efflorescent).

La *chaux vive* se présente sous forme de blocs blancs qui attirent l'humidité de l'air et tombent en poussière. La chaux hydratée se dissout dans 738 parties d'eau à 15° et dans 1270 d'eau bouillante. L'eau de chaux est alcaline, a une saveur de lessive, et se trouble au contact de l'air par la formation de carbonate; évaporée sous le vide de la machine pneumatique, elle abandonne des tables hexagonales d'hydrate calcique. L'eau sucrée et la glycérine dissolvent de notables quantités de chaux. L'alcool ne dissout pas la chaux, mais dissout la baryte. La chaux est infusible au rouge blanc. Elle se distingue de la *magnésie* (employée comme purgatif et comme contrepoison) par sa moindre solubilité dans l'eau, et par le précipité que donne l'oxalate d'ammoniaque dans sa solution chlorhydrique (celle-ci ne doit pas être trop acide) additionnée de chlorure d'ammonium; la solution acétique est de même précipitée par l'oxalate. L'eau de chaux précipite en jaune les sels mercuriques et en brun les sels d'argent.

§ 543. **Carbonates alcalins.** — Les *carbonates alcalins* se comportent à peu de chose près comme les bases, mais sont moins caustiques; leur acide carbonique peut être déplacé par d'autres bases; on pourrait donc retrouver des bases alcalines là où des carbonates auraient seuls été ingérés; mais l'inverse se présentera plus fréquemment. L'alcool ne peut pas servir à extraire les carbonates, car ils sont insolubles dans ce véhicule.

§ 544. **Principaux caractères des carbonates alcalins neutres.** — Le *carbonate de potassium* (potasse du commerce, cendres lavées, etc.) se rencontre dans le commerce sous divers états. Le sel le plus pur est incolore, pulvérulent, hygroscopique et déliquescent. Sa solution concentrée aban-

donne quelquefois des cristaux renfermant 2 molécules d'eau. Les solutions sont alcalines et ont une saveur de lessive très prononcée; elles produisent des précipités blancs solubles avec effervescence dans les solutions des sels de calcium, de baryum, de sulfate de magnésium et d'azotate d'argent; la baryte précipite les carbonates alcalins et ne trouble pas les solutions d'oxyde. L'alcool ne dissout pas le carbonate. Ce sel fond quand on le chauffe et se volatilise à une température très élevée sans perdre son acide carbonique.

Le *carbonate de sodium* cristallise en cristaux renfermant 10 molécules d'eau de cristallisation; ces cristaux sont efflorescents; chauffés, ils fondent dans leur eau de cristallisation et se déshydratent. Il se dissout dans 5 parties d'eau froide et 0,23 d'eau bouillante (104°,6). Sa saveur ressemble à celle du sel potassique; il est presque insoluble dans l'alcool absolu.

§ 545. **Bicarbonates alcalins.** — Ces sels sont bien moins caustiques que les sels neutres et peuvent être employés en médecine à dose assez forte sans provoquer d'accidents; ils sont moins solubles dans l'eau que les carbonates neutres; leurs solutions n'ont qu'une saveur salée et peu alcaline; ils se transforment en sel neutre quand on les chauffe; ils sont difficilement solubles dans l'alcool; le sel acide de potassium se distingue du sel neutre, parce qu'il cristallise en cristaux qui se conservent au contact de l'air. Le sel de sodium est soluble dans 11 parties d'eau froide. Le sulfate de magnésium ne doit pas être précipité par les solutions des carbonates acides.

§ 546. **Silicates alcalins.** — Il ne sera pas trop difficile de reconnaître un empoisonnement par le silicate basique de potasse¹. L'acide silicique se sépare en effet avec beaucoup de facilité de sa combinaison; il est de nature colloïde, adhère facilement aux matières organiques et n'est absorbé ou éliminé qu'avec une très grande lenteur. La cendre d'un corps qui renferme du *verre soluble* doit être recalcinée après avoir été humectée par de l'acide chlorhydrique; on épuise

¹ Silicate de potasse comme antiseptique, voy. Rabuteau et Papillon, et Picot, *Comptes rendus*, t. LXXVI.

le résidu par de l'eau acidulée, et la silice reste sous forme d'un corps blanc, insoluble dans l'eau et les acides et indécomposable par la chaleur. Il ne faut cependant pas oublier que quelques-uns de nos aliments, surtout les végétaux, renferment de petites quantités de silicates.

§ 547. **Sulfures alcalins et monosulfure de calcium.** — Ce dernier sel est employé comme dépilatoire dans l'industrie; tous sont solubles dans l'eau (privée d'air); on peut donc se servir de ce liquide pour les séparer des matières solides; mais je ne conseillerai pas de soumettre ces liquides à la dialyse; car ces composés diffusent encore moins rapidement que les alcalis proprement dits. Les solutions des polysulfures sont jaunes; celles du monosulfure sont incolores, mais ne tardent pas à jaunir; au contact de l'oxygène, les sulfures se transforment partiellement en hyposulfites.

Le *nitroprussiate de sodium* colore leurs solutions en violet; les sels métalliques solubles de plomb, de cuivre, d'argent et de mercure les précipitent en noir. L'acide chlorhydrique les décompose avec dégagement d'hydrogène sulfuré et dépôt laiteux de soufre quand le sel est un polysulfure. La recherche de la base ne doit se faire que lorsque le sel a été transformé en chlorure par l'action de l'acide chlorhydrique.

Il a été question des hypochlorites alcalins à propos du chlore (p. 115).

CHAPITRE V

ACIDES

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES

§ 548. **Classification.** — Nous réunissons dans ce chapitre un certain nombre de corps dont les propriétés sont

souvent très dissemblables. Il y en a qui, comme les acides minéraux (sulfurique, azotique, chlorhydrique) et l'acide acétique, ne sont toxiques que lorsqu'on les fait agir sur l'économie à l'état concentré; ils ont alors des propriétés fortement corrosives¹. Leurs combinaisons avec les bases non toxiques peuvent être ingérées quelquefois sans inconvénient et à dose très forte, mais les sels acides ont quelquefois une action nuisible à cause de leur acidité; les solutions très étendues de ces mêmes acides peuvent également être tolérées souvent en quantité notable sans produire d'accidents. D'autres acides, au contraire, peuvent être administrés en petite quantité, même à l'état concentré; leurs solutions ou quelques-uns de leurs sels acides ne présentent d'inconvénients pour la santé que lorsqu'on les administre en proportions trop fortes; de ce nombre sont les acides tartrique et citrique. Ces deux classes d'acides intéressent le toxicologiste à un autre point de vue; les composés toxiques que nous avons étudiés jusqu'ici sont presque toujours administrés à l'état de sels, et il peut devenir très important de connaître quel était l'élément acide du toxique salin. C'est à ce point de vue que j'étudierai l'acide méconique, qui se trouve dans l'opium.

On peut établir une troisième catégorie, qui comprend les acides qui sont toujours toxiques, qu'ils soient à l'état concentré ou en dilution; leurs sels solubles partagent ce caractère; à cette classe appartiennent l'acide oxalique et l'acide picrique.

§ 549. **Des acides minéraux.** — Je m'occuperai en premier lieu des empoisonnements dus aux *acides minéraux concentrés*. Les acides *sulfurique, azotique, chlorhydrique* sont fréquemment employés soit pour des tentatives d'empoisonnement, soit pour des tentatives de suicide, car le vulgaire peut se procurer facilement ces composés et en connaît les propriétés toxiques.

§ 550. **Action physiologique.** — Les symptômes que provoque l'ingestion de ces trois substances sont tout aussi manifestes que ceux produits par les bases; leur action corrosive

¹ Voy. Gruber, *Ueber die Mineralsäurevergiftung*, Berlin, 1870, et Nager, *Arch. f. Heilkunde*, 1872, p. 231.

sur toutes les parties qu'elles ont touchées, les phénomènes inflammatoires que présentent les muqueuses de toutes les parties du tube digestif (quelquefois même de la trachée), ne peuvent laisser aucun doute au médecin qui pratique l'autopsie, à moins que la putréfaction ne soit trop avancée (on observera aussi des taches noirâtres sur les lèvres et le visage). Les muqueuses sont ordinairement pâles, recouvertes d'un enduit muqueux caillebotté, quelquefois brunâtre; en l'enlevant, on aperçoit des ecchymoses, du sang coagulé, des ulcérations, même des perforations¹; l'acide sulfurique colore quelques parties en noir, l'acide azotique produit parfois une teinte jaune analogue à celle qu'il communique à l'épiderme.

Même à la suite de l'ingestion d'acide sulfurique étendu (1 : 3 — 8), comme celui qui est employé pour le décapage des métaux, les masses rejetées par le vomissement ou extraites à l'aide de la pompe stomacale sont fréquemment visqueuses et colorées en brun chocolat. Il existe, du reste, quelques cas d'empoisonnement par l'acide sulfurique dans lesquels la muqueuse de l'estomac ne présentait qu'une légère corrosion et qui, s'étant rapidement terminés par la mort (paralysie du cœur), indiquent une résorption très rapide (*Falck*).

§ 551. **Absorption.** — Ces trois acides sont absorbés avec la plus grande facilité, et, comme la mort n'arrive quelquefois qu'après plusieurs jours, on n'est pas toujours sûr à l'autopsie de les retrouver à l'état de liberté dans les organes de la digestion, au moins en quantité un peu notable². Ces acides diffusent en effet très rapidement à travers les membranes animales et peuvent être neutralisés partiellement par les liquides alcalins de l'économie; on a de plus constaté qu'ils étaient rapidement éliminés par les urines³. On ne doit

¹ Stevenson, *Guy's Hosp. Rep.*, t. XVI, p. 233 (1872).

² Otto, *Caspars' Viertelj.*, II, p. 361; Büchner, *Repert. f. Pharm.*, t. XV, p. 241; Maschke, *Viertelj. f. ger. Med.*, t. XXXVI, p. 193.

³ Pour l'élimination de l'acide sulfurique par l'urine, voy. Sick, *Tubingue*, 1859; pour celle de l'acide azotique, le travail de Schulze, *Gasvolumetrische Analyse*, Rostock, 1864, p. 33. — Voy., en outre, Van der Velden, *Arch. f. path. Anat.*, t. LXX, 343, et *Jahresb. f. Pharm.*, 1876, p. 586; Action des acides sur le sang, voy. Walter, *Ueber der Wirkung. der Säuren*, Diss. Dorpat, 1877, et *Arch. f. exper. Path. u.*

pas oublier, quand on analyse cette excrétion, qu'elle renferme normalement des sulfates, des chlorures, quelquefois même des azotates; que, de plus, un certain nombre de médicaments, comme les sulfates de sodium et de magnésium, les azotates de potassium et de sodium, sont éliminés par la même voie; il en résulte que la constatation de ces corps dans l'urine, même en quantité notable, n'implique pas forcément l'existence d'un empoisonnement par les acides. Mieux vaudrait analyser les matières sanguinolentes que le patient a crachées ou vomies au début de l'intoxication.

§ 552. **Recherche de l'acide libre ou combiné.** — La réaction fortement acide des matières vomies, du contenu de l'estomac et du tube digestif est un caractère d'une si haute importance que l'on pourra se dispenser de faire l'analyse lorsque ce caractère manque. On peut soumettre à une analyse préalable l'extrait aqueux; les réactions seront souvent tellement prononcées qu'on les distingue immédiatement de celles que produisent les sulfates et les chlorures contenus normalement dans nos humeurs; l'analyse pondérale dissipera du reste tous les doutes.

§ 553. **Recherche de l'acide libre.** — On peut, du reste, facilement séparer les acides libres des sels, en faisant digérer les parties divisées, à une température de 50 à 60°, avec une quantité d'alcool absolu assez forte pour que le mélange marque au moins 75°. Le liquide filtré après quelque temps de contact est neutralisé exactement par de la potasse et évaporé à siccité. Ce résidu peut être soumis à l'examen des réactifs caractéristiques; ce procédé ne convient pas seulement à la recherche des trois acides précités, mais encore à celle des acides phosphorique, oxalique, tartrique et citrique. Il doit être légèrement modifié quand on suppose que l'acide à rechercher est de l'acide azotique; dans ce cas, la digestion doit être faite à froid, car l'acide azotique même étendu exerce à chaud une action oxydante sur l'alcool en se décomposant lui-même partiellement.

Roussin élève contre ce procédé quelques objections, notamment en ce qui concerne la recherche de l'acide sul-

furique libre contenu dans le liquide stomacal; ce chimiste craint qu'une partie de l'acide sulfurique ne soit transformée par l'alcool en acide sulfovinique, dont le sel de baryum est soluble; je crois que cette crainte n'est pas fondée, car cet acide ne se produit que lorsqu'on fait réagir sur de l'alcool de l'acide concentré; cette circonstance ne se rencontrera pas souvent dans les liquides de l'autopsie; l'acide sulfovinique se forme surtout lorsqu'on fait réagir 3 d'acide sur 2 d'alcool absolu; or je ferai remarquer que j'emploie un énorme excès d'alcool qui dilue l'acide.

Roussin a imaginé, pour isoler les *acides sulfurique et azotique* non combinés, un procédé qui est basé sur la solubilité de leurs sels de quinine dans l'alcool. On épuise les matières par de l'eau distillée et l'on fait macérer le liquide filtré avec un excès d'hydrate de quinine; les solutions neutres sont filtrées et évaporées au bain-marie à la consistance d'un extrait fluide; l'alcool absolu bouillant enlève à ce résidu les sulfate et azotate de quinine. Le résidu de sulfate dissous dans de l'eau précipite par le chlorure de baryum. L'azotate de quinine, évaporé jusqu'à un certain point, se présente sous forme d'une gouttelette huileuse, qui cristallise après quelque temps; la potasse le transforme en quinine insoluble et en azotate soluble. Je ferai remarquer que ce procédé n'est pas exempt de causes d'erreur, car l'alcool peut dissoudre une petite quantité d'azotate de calcium, de magnésium, d'ammonium et même de sodium.

Rabuteau a modifié le procédé en employant, pour l'extraction des sels de quinine, l'alcool amylique, à la place de l'esprit-de-vin.

Pour retirer l'*acide chlorhydrique*, *Roussin* suit un procédé détourné; il divise l'extrait aqueux en deux portions; l'une d'elles, évaporée à siccité et calcinée, est précipitée en solution azotique par de l'azotate d'argent; on pèse le chlorure d'argent qui s'est formé. La seconde, neutralisée par de la potasse, est traitée d'une manière identique et fournit le même poids de chlorure lorsque le mélange ne renfermait pas d'acide libre; la différence de poids, au contraire, indique que le liquide renfermait de l'acide chlorhydrique libre; elle peut même servir à en déterminer la proportion. Ce procédé me semble entaché d'une forte cause d'erreur. Les liquides orga-

niques renferment très souvent du chlorure d'ammonium; ce sel se volatilise dans la première opération, mais pendant la seconde il sera transformé en ammoniaque et en chlorure de potassium, qui est fixe; la différence des deux poids argentiques que l'on observera ne sera donc pas due, dans ce cas, à de l'acide chlorhydrique libre. Le même effet se produirait avec des chlorures organiques.

Il importe avant tout de savoir si la réaction acide des extraits aqueux ou alcooliques est réellement due à des acides minéraux libres ou à des acides organiques ou à des sels acides.

Pour résoudre la première question, on peut mettre à profit la manière différente dont ces différents corps se comportent avec le violet de méthyle. Si l'on verse dans de l'eau pure quelques gouttes d'une solution alcoolique de cette matière colorante, le mélange devient violet. Une petite quantité d'un acide minéral libre fait passer cette coloration au bleu ou bleu gris (limite de la sensibilité, 0,0025 gr. environ d'acide sulfurique hydraté dans 10 c. c. de liquide). Les acides chlorhydrique et azotique réagissent comme l'acide sulfurique; l'acide acétique et d'autres acides organiques n'agissent pas sur le violet de méthyle, de sorte qu'on peut utiliser ce dernier pour découvrir des acides minéraux libres dans les vinaigres. Les sulfates, phosphates, tartrates et citrates acides n'agissent pas non plus sur le violet de méthyle.

Pour la solution de la seconde question, on peut se baser sur ce fait indiqué par *Mohr*, que des mélanges d'acétate de peroxyde de fer pur et de sulfocyanure de potassium avec beaucoup d'eau ne prennent la coloration rouge de sang qu'en présence d'une trace d'un acide minéral libre (mais non des acides acétique, tartrique ou citrique); en outre, un mélange d'acétate de peroxyde de fer pur, d'iodure de potassium, d'empois d'amidon et de beaucoup d'eau n'est bleui qu'en présence d'un acide minéral libre. On peut aussi, lorsqu'il y a un peu plus d'acide, mettre à profit cette particularité, que la précipitation de l'oxalate de chaux (produit avec des quantités équivalentes d'oxalate neutre de potassium et de chlorure de calcium) est empêchée par la présence des acides minéraux.

Pour déceler l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique libre, on pourrait aussi absorber avec du papier à filtrer un peu de l'extrait à examiner et dessécher ensuite le papier. Celui-ci doit devenir noir et cassant.

ACIDE SULFURIQUE

§ 554. **Caractères chimiques de l'acide sulfurique.** — L'*acide sulfurique* (huile de vitriol) se trouve dans le commerce à l'état d'acide anglais et d'acide de Nordhausen; ces deux liquides purs sont incolores, mais ils sont presque toujours plus ou moins colorés en brun par suite de leur action carbonisante sur les matières organiques. Huileux à la température ordinaire, ils deviennent cristallins vers 0°. L'acide de Nordhausen perd au contact de l'air de l'acide sulfurique anhydre, qui condense la vapeur d'eau environnante; de là le nom d'acide fumant. L'acide sulfurique anglais, ou monohydraté, est inodore et bout à 326°; sa densité est de 1,8426, mais l'acide du commerce a une densité un peu plus faible; l'acide de Nordhausen, au contraire, marque 1,9. L'acide sulfurique se mélange en toutes proportions avec l'alcool et l'eau, en produisant une vive élévation de température; il fond la glace en produisant, suivant les proportions respectives, du froid ou de la chaleur.

L'acide sulfurique donne avec les alcalis et l'ammoniaque des sels neutres et des sels acides, qui sont solubles dans l'eau; il forme des sels neutres avec le calcium, le baryum, le strontium, l'argent, le mercure et le plomb; ces sels sont peu solubles. Le sulfate mercurique se décompose par l'eau en acide libre et en une poudre jaune (turbith minéral) de sel basique. Nous avons déjà fait connaissance avec les principaux de ces sels et nous savons également que l'acide sulfurique commercial renferme presque toujours du plomb et de l'arsenic.

Les *réactions* suivantes *caractérisent* l'acide sulfurique libre et les sulfates.

1° Le *chlorure* et l'*azotate de baryum* donnent un précipité blanc, insoluble dans les acides chlorhydrique ou azotique employés en excès et étendus d'eau.

2° L'acétate de plomb donne un précipité blanc insoluble dans l'eau, mais soluble dans les acides chlorhydrique et azotique bouillants.

3° Le précipité de *sulfure de baryum* et les sulfates sont réduits à l'état de sulfure par leur calcination à l'abri de l'air avec un mélange de charbon et de carbonate de sodium. Le résidu placé sur une pièce de monnaie d'argent la noircit quand on le mouille; la solution précipite en noir l'acétate de plomb et colore en bleu violet le nitro-prussiate de sodium.

§ 555. **Sulfate d'indigo.** — On a constaté plusieurs fois des empoisonnements par le *sulfate d'indigo*¹. Ce liquide, s'obtient, comme on le sait, en dissolvant l'indigo dans de l'acide sulfurique fumant et étendant la solution avec de l'eau. La couleur de ce liquide en facilite la recherche; tout le parcours du tube digestif et même les fèces sont colorés en bleu; l'indigo bleu se réduit parfois en indigo blanc, qui est éliminé par les urines. On peut facilement caractériser l'indigo sulfurique que l'on a isolé par l'action qu'exerce sur lui l'acide azotique; la couleur bleue se change en une couleur jaune rougeâtre qui est due à la formation d'isatine; l'indigo se transforme en indigo blanc, sous l'influence de la glucose et de la potasse; le liquide décoloré bleuit de nouveau au contact de l'air. On doit, pour démontrer que l'indigo sulfurique renferme cet acide, détruire l'indigo par des agents d'oxydation avant de se servir du chlorure de baryum.

§ 556. **Dosage de l'acide sulfurique.** — Un poids déterminé des matières suspectes est neutralisé par de la soude, mêlé avec de l'azotate de potassium desséché et soumis à la déflagration, qui détruit toutes les matières organiques. Le résidu est soumis à l'ébullition avec de l'acide azotique étendu et précipité de sa solution filtrée par de l'azotate de baryum. Le précipité est lavé par décantation, puis on le recueille sur un petit filtre que l'on dessèche; on calcine le précipité détaché du filtre et on incinère à part le papier; les cendres humectées par un peu d'acide azotique concentré (1,5) (pour détruire les sulfures qui prennent nais-

¹ Diakonow, *Med. chem. Unters.*, II, p. 245.

sance) sont calcinées derechef et ajoutées au précipité. Le poids de ce dernier multiplié par 0,34307 indique le poids de l'acide sulfurique. Il faut en retrancher celui de l'acide qui est normalement contenu dans les organes; ce poids se détermine par approximation; la différence indique alors le poids de l'acide sulfurique introduit par une cause étrangère.

§ 557. **Analyse volumétrique.** — On a quelquefois intérêt à déterminer la proportion d'*acide libre* qui est contenue dans les organes soumis à l'analyse. On en fait macérer un poids déterminé avec de l'eau ou de l'alcool, on exprime et on étend le liquide filtré à un volume connu. On se sert du *procédé acidimétrique*, en donnant la préférence à la liqueur titrée de soude normale, dont chaque centimètre cube neutralise 0,049 gr. d'acide sulfurique monohydraté; on se sert comme réactif indicateur du tournesol en solution quand le liquide est clair, du papier quand il est coloré. Remarquons qu'on détermine ainsi non seulement l'acide sulfurique, mais tous les acides qui sont contenus dans l'organe à l'état de liberté; on doit, par suite, décompter approximativement de l'acidité totale celle qui peut être due à la réaction normale de l'organe.

§ 558. **Pièce de conviction.** — Le précipité de sulfate de baryum peut être remis comme *pièce de conviction*.

ACIDE AZOTIQUE

§ 559. **Symptômes de l'intoxication par l'acide azotique.** — L'intoxication par cet acide (nitrique ou eau-forte) est une des plus faciles à reconnaître, car il colore les tissus épidermiques en jaune; cette coloration se manifestera à la bouche, sur les lèvres et les joues (éclaboussures produites par les matières vomies); elle n'est pas toujours aussi nette et aussi visible sur les parois du tube digestif¹. Comme l'acide azotique n'existe d'ordinaire qu'en traces impondérables dans les organes soumis à l'examen de l'expert (matières vomies, parois et contenu du tube digestif, sang et

¹ *Pharm. Journ. u. Trans.*, 1870, p. 456, et *Journ. de Chim. méd.*, 1868, p. 427.

urine), on pourra regarder la présence de la plus petite quantité de ce corps comme due à une cause étrangère.

§ 560. **Recherche toxicologique.** — La recherche de cet acide se fait comme celle de l'acide sulfurique dans l'extrait alcoolique ou aqueux, évaporé à siccité après neutralisation par la potasse (§ 553).

§ 561. **Réactions chimiques.** — L'acide azotique concentré est un liquide incolore, se solidifiant à -40° , très corrosif, fumant au contact de l'air et entrant en ébullition à 86° ; il attire l'humidité atmosphérique et se mélange avec l'eau en toutes proportions. Sa densité est de 1,54. L'acide officinal et l'eau-forte ne sont pas de l'acide concentré; le premier a une densité de 1,2, ce qui correspond à 32,5 d'hydrate pur; l'eau-forte, un peu plus concentrée, a une densité de 1,3.

La plupart des bases se combinent avec l'acide azotique en formant des sels neutres ou basiques; les premiers sont presque tous solubles dans l'eau.

Le résidu obtenu d'après le § 560 (§ 553) renferme de l'azotate de potassium; il est soumis à l'examen des réactifs suivants :

1^o On traite par le cuivre et l'acide sulfurique pur une partie du résidu dissous dans une petite quantité d'eau; il se dégage sous l'influence de la chaleur un gaz coloré en rouge (vapeurs rutilantes).

2^o Une autre partie du résidu est dissoute, mélangée avec du sulfate ferreux et versée sur de l'acide sulfurique concentré; il se produit aux surfaces de contact des anneaux colorés depuis le rose jusqu'au brun. Il convient de s'assurer que le liquide ne rougit pas par la simple addition de l'acide sulfurique, ce qui est le cas lorsqu'il renferme certaines matières organiques.

3^o Une autre portion est dissoute dans beaucoup d'eau, puis mélangée avec une solution aqueuse de diphénylamine et versée dans de l'acide sulfurique pur concentré. Il doit se produire une zone bleue aux surfaces de contact des liquides.

4^o Une partie du résidu est traitée par un excès de soude et évaporée à siccité; ce traitement a pour but de faire disparaître les sels ammoniacaux, et il devra être repris une

seconde fois s'il y avait beaucoup de sels ammoniacaux à éliminer. Lorsque ce but est atteint, on dissout le résidu dans quatre fois son volume d'eau et on le chauffe avec de l'aluminium en poudre; l'acide azotique, sous l'influence de l'hydrogène, se transforme en ammoniacque, qui se volatilise et que l'on reconnaît par les papiers colorés et les fumées blanches qu'il donne avec l'acide chlorhydrique, etc. (voy. § 24).

5° Une autre partie, si elle n'est pas trop colorée, est mêlée à 2 ou 5 gouttes d'une solution de brucine au millième; on y verse avec précaution de l'acide sulfurique pur et concentré (§ 15, 1) et l'on obtient à la zone de séparation une coloration rouge. On pourrait, pour les essais 4 et 5, obtenir un liquide moins coloré en n'évaporant pas la solution à siccité, mais en la réduisant à un petit volume; on précipite alors l'azotate par de l'alcool absolu, et une partie des matières étrangères reste en suspension dans le liquide alcoolique qui surnage. Limite de la sensibilité, d'après *Nilcholson*, 0,00001 gr. dans un litre de liquide.

6° Le sulfate d'aniline agit comme la brucine; le réactif se prépare en dissolvant 10 gouttes d'aniline commerciale dans 50 cent. cubes d'acide sulfurique affaibli. On mélange le résidu avec la solution d'aniline et on lui ajoute le double du volume d'acide sulfurique concentré. L'acide chlorique agit de la même manière (voy. § 272).

7° On tentera avec le restant du résidu la réaction suivante: on le dissout dans de l'acide sulfurique pur et concentré et on chauffe après addition de quelques gouttes d'indigo sulfurique; l'indigo sera décoloré.

Toutes ces réactions se produisent également avec l'acide azoteux et les azotites; mais ces derniers corps bleuissent l'empois d'amidon ioduré (§ 15, 1, c). L'azotate d'argent précipite les azotites; le précipité d'azotite d'argent se redissout à l'ébullition, mais se redépose à l'état cristallisé par le refroidissement; l'azotate d'argent, au contraire, est soluble dans l'eau froide. Suivant *Barth*, l'azotite de sodium est très vénéneux, et son action se rapproche de celle du chlore, du brome, etc. 1.

¹ *Arch. f. exp. Pathol. u. Pharm.*, t. XIII, p. 133 (1881).

§ 562. **Dosage de l'acide azotique.** — Le mieux est de transformer l'acide azotique en ammoniacque par l'aluminium, en suivant les précautions indiquées au § 561, 4. Le liquide évaporé avec un excès de soude et débarrassé de toute trace de sel ammoniacal est redissous dans l'eau; la solution évaporée à consistance sirupeuse est mélangée avec de la poudre d'aluminium. On laisse digérer en vase clos pendant quelque temps, et l'on distille après avoir ajouté de l'alcool qui facilite la volatilisation; l'ammoniacque se condense dans de l'acide chlorhydrique dilué; on ajoute du chlorure de platine, on évapore à siccité et on lave le résidu avec de l'alcool étheré; le précipité bien lavé est pesé après dessiccation à 110° sur un filtre taré. 100 de précipité correspondent à 28,3 d'acide azotique monohydraté (voy., pour les précautions à prendre, § 24.)

§ 563. **Dosage volumétrique.** — L'acide azotique libre se dose comme l'acide sulfurique à l'aide de la méthode volumétrique. 1 cent. de soude normale correspond à 0,063 gr. d'acide azotique hydraté.

§ 564. **Pièce de conviction.** — On peut présenter comme *pièce de conviction* l'azotate de potassium qu'on aura précipité de la solution aqueuse neutralisée par la potasse, à l'aide de l'alcool absolu.

§ 565. **Examen des taches dues à l'acide azotique.** — L'eau, l'alcool, l'éther et la benzine ne modifient pas la couleur *jaune*; arrosée avec de l'ammoniacque ou de la potasse, la tache ne disparaît pas, mais prend une teinte orangée; celle due à l'acide chrysophanique deviendrait rouge. La couleur orangée devient plus manifeste lorsqu'on humecte la tache avec un mélange de potasse et de cyanure de potassium et que l'on dessèche à une température un peu élevée. Ces taches ne peuvent être confondues qu'avec celles que produisent les acides picrique et styphnique. Celles dues à l'iode se reconnaissent très facilement à leur coloration plus foncée et à leur disparition par la potasse ou l'ammoniacque.

ACIDE CHLORHYDRIQUE

§ 566. **Recherche toxicologique de l'acide chlorhydrique.** — Cet acide, nommé dans le commerce acide muri-

tique ou esprit de sel, se dégage accidentellement à l'état gazeux dans certaines fabriques et provoque des inflammations très vives des organes respiratoires. Ce corps est caractérisé par le précipité blanc caillebotté qu'il produit dans une solution d'azotate d'argent; ce précipité est insoluble dans l'acide azotique étendu, mais se dissout dans l'ammoniaque, le cyanure de potassium et l'hyposulfite de sodium; il se colore en bleu violet au contact de la lumière. L'azotate d'argent précipitant un grand nombre de substances organiques, on doit isoler celles-ci autant que possible avant de précipiter l'acide chlorhydrique. On atteint ce but assez facilement en distillant à siccité les liquides à analyser et en ne précipitant que le liquide condensé (quelques acides volatils comme l'acide formique pourraient être une source d'embaras). On ne sépare ainsi que l'*acide libre*; l'extraction par l'alcool pourrait entraîner également une partie des sels. Lorsqu'on veut déterminer à la fois l'acide chlorhydrique libre et les chlorures, on mélange la matière avec un excès d'azotate et de potasse très purs; on évapore à siccité et on calcine. Le résidu, acidulé par de l'acide azotique, est repris par de l'eau bouillante et précipité par l'azotate d'argent. Nous écartons ainsi complètement la cause d'erreur due à la présence des matières organiques. Rien n'empêche, lorsqu'on a opéré sur des poids connus de matière suspecte, de peser le chlorure d'argent; on compare alors ce poids à celui que donnent les liquides organiques normaux (parois et contenu de l'estomac, matières vomies, etc.), et ce n'est que lorsqu'il y a une différence très notable entre ces deux poids que l'on peut admettre un empoisonnement probable par l'acide chlorhydrique.

L'acide se reconnaît quand il est à l'état gazeux à son odeur, à la coloration rouge qu'il donne au papier de tournesol, aux fumées blanches qu'il répand au contact de l'ammoniaque et au précipité caséeux qu'il forme sur une baguette trempée dans une solution argentique; on peut le doser en faisant passer à l'aide d'un aspirateur un volume déterminé d'air à travers une solution d'azotate d'argent.

§ 567. **Réactions chimiques de l'acide chlorhydrique.**

— L'acide chlorhydrique et les chlorures précipitent les solutions d'azotate mercurieux et les solutions un peu concen-

trées d'acétate de plomb; le précipité de chlorure de plomb est cristallin et soluble dans l'acide chlorhydrique bouillant; les deux précipités sont insolubles dans l'ammoniaque.

Un chlorure solide distillé avec un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique produit des fumées rouge jaunâtre qui, condensées dans l'eau, se colorent en jaune par l'ammoniaque; cette solution devient verte par l'addition d'acide sulfureux.

L'acide chlorhydrique est un gaz incolore, très acide, de 1,2596 de densité; il se liquéfie à la température de 0° sous une pression de 26,2 atmosphères. L'eau le dissout avec rapidité (1 volume d'eau en dissout 500 volumes à 0°); il en est de même de l'alcool; cette dernière solution se transforme lentement et partiellement en chlorure d'éthyle. L'acide pur est un liquide incolore (mais le produit commercial est toujours coloré en jaune par des traces de perchlorure de fer); la solution concentrée fume au contact de l'air humide. L'acide officinal n'est pas saturé: il a pour densité 1,12 et renferme 21,5 d'acide chlorhydrique gazeux; l'acide du commerce ($d = 1,15$ à $1,17$) en renferme 34 pour 100. L'acide du commerce est souvent arsenical. Les chlorures, sauf ceux de plomb, d'argent et de protoxyde de mercure, sont solubles.

§ 568. **Dosage pondéral.** — L'acide chlorhydrique peut être dosé, à l'aide de l'azotate d'argent; on pèse le précipité lavé sur un filtre taré desséché à 120°; 100 de chlorure d'argent correspondent à 25,44 d'acide chlorhydrique.

§ 569. **Dosage volumétrique.** — Le dosage de l'acide libre se fait par la méthode acidimétrique; 1 cent. cube de solution normale de soude correspond à 0,0365 gr. d'acide libre. (Mêmes observations que pour l'acide sulfurique.)

ACIDE PHOSPHORIQUE

§ 570. **Généralités.** — L'acide phosphorique très concentré à l'état sirupeux produit les mêmes désordres que l'acide sulfurique; comme lui, il est rapidement éliminé par les urines; en solution étendue, il n'a pas d'action toxique¹ et

¹ Hünefeld, *Horns' Arch. f. Med.*, 1830, p. 861. — Weigel, *Caspar's Wochenschr.*, 1844, p. 455. Wöhler et Frerichs', *Annal. d. Chem. u.*

se trouve très répandu à l'état de sels acides, neutres ou basiques, dans nos tissus, dans nos humeurs et dans nos aliments animaux ou végétaux. On ne pourra caractériser l'empoisonnement par cet acide que dans les premières déjections. Les liquides recueillis quelque temps après, soumis même à l'analyse pondérale, ne donneront plus d'indications suffisantes, car un certain nombre de nos humeurs, notamment l'urine, renferment des quantités notables, mais variables, de phosphates.

§ 571. **Recherche et dosage.** — On ne tentera la recherche de cet acide que lorsque les matières ont une réaction acide franchement prononcée; on soumettra à l'examen le liquide résultant de leur digestion avec de l'eau ou mieux encore avec de l'alcool.

Nous avons indiqué aux § 483 et 487, 504 et 509, le dosage de l'acide phosphorique libre ou combiné (surtout en présence de l'alumine et de l'oxyde ferrique). La matière organique sera détruite au préalable par sa déflagration avec l'azotate de potassium; le résidu sera dissous dans de l'acide azotique étendu, filtré, et, comme ce dosage n'est qu'approximatif et que les humeurs ne renferment que peu d'alumine et d'oxyde ferrique, on précipitera immédiatement par le chlorure ammoniaco-magnésien ammoniacal. On peut peser le précipité lavé avec de l'eau ammoniacalisée au 1/3; mieux encore vaut le peser après calcination et transformation en pyrophosphate de magnésium; ce sel renferme pour cent 53,96 d'acide phosphorique. Je rappellerai que *Fresenius* a recommandé de mesurer le volume du liquide filtré et d'ajouter au poids du précipité 0,001 gr. pour chaque 54 cent. cubes d'eau de lavage; l'acide arsénique serait précipité comme l'acide phosphorique à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien (voy. § 361).

§ 572. **Caractères chimiques.** — Le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien devient cristallin quand il ne se produit pas dans des liqueurs trop concentrées; il se dissout dans les acides chlorhydrique ou azotique étendus; cette solution se comporte de la manière suivante.

1^o Le *molybdate d'ammonium*, chauffé avec elle, donne un précipité jaune de phospho-molybdate d'ammonium, très soluble dans l'ammoniaque; cette réaction n'est caractéristique que lorsque la liqueur ne renferme pas d'acides arsénique et silicique.

2^o La solution azotique ou chlorhydrique est transformée en solution acétique par l'addition d'une quantité suffisante d'acétate de sodium; l'*acétate d'uranium* y produit, quand on chauffe au bain-marie, un précipité blanc jaunâtre de phosphate d'uranium.

3^o Le liquide mélangé avec de l'acétate de sodium jusqu'à saturation de l'acide minéral, puis additionné d'un peu de chlorure ferrique (il ne faut pas en ajouter plus que la quantité nécessaire pour former du phosphate ferrique), ne doit pas précipiter à froid (à chaud, il se forme un précipité blanc ou jaunâtre, mais jamais brun).

4^o La solution azotique ne précipite pas par l'*azotate d'argent*; il se produit un précipité jaune quand on neutralise avec précaution le mélange par de l'ammoniaque; ce précipité se redissout dans un excès d'ammoniaque et d'acide azotique.

L'*anhydride phosphorique* forme une masse floconneuse blanche, très hygroscopique, qui s'hydrate avec élévation de température; on ne peut pas faire reprendre à cet hydrate l'eau qu'il a perdue par la chaleur. L'hydrate de l'acide phosphorique ordinaire a une consistance sirupeuse, se mélange à l'alcool et à l'eau en toutes proportions; sa solution est très acide. L'évaporation la transforme en acide *phosphorique vitreux*, mélange en proportions variables d'acides méta et pyrophosphorique.

§ 573. **Acides méta et pyrophosphorique.** — Les acides méta et pyrophosphorique ne doivent pas nous arrêter longtemps, car leurs solutions aqueuses se transforment rapidement en acide phosphorique ordinaire. On a prétendu que l'acide métaphosphorique, qui coagule l'albumine, était plus toxique que l'acide ordinaire, parce qu'il coagulait les tissus albuminoïdes; je crois que la solution de cet acide serait transformée en acide ordinaire avant d'arriver dans l'intestin.

ACIDE ACÉTIQUE

§ 574. **Action physiologique.** — L'acide acétique se reconnaît quand il n'est pas combiné à son odeur caractéristique; il s'oxyde dans l'organisme et ne se retrouve pas dans l'urine; on l'a signalé dans quelques liquides de l'économie comme produit passager de décomposition de certains corps; cette dernière circonstance et les lésions anatomiques insignifiantes que produit l'acide quand il n'est pas trop concentré, expliquent pourquoi l'on ne pourra que difficilement constater cet empoisonnement par l'examen chimique seul. L'acide acétique un peu concentré doit ramollir et gélatiniser les parois stomacales et œsophagiennes.

§ 575. **Recherche toxicologique.** — La distillation permet de séparer facilement cet acide des liquides organiques (§ 31); pour retirer l'acide des acétates, il faut leur ajouter au préalable un peu d'acide sulfurique ou phosphorique. Le liquide distillé pourra renfermer également un grand nombre d'autres corps volatils, comme l'alcool, l'éther et la nitrobenzine, etc.

La distillation peut être remplacée dans ces cas par l'extraction à l'aide de l'alcool, qui dissout non seulement l'acide, mais les acétates alcalins. Le résidu abandonné par l'évaporation du liquide alcoolique est neutralisé par de la potasse, évaporé à siccité et distillé avec de l'acide phosphorique; on obtient ainsi un produit très pur.

§ 576. **Caractères chimiques.** — L'acide acétique cristallisable est un liquide incolore à la température ordinaire, qui se solidifie entre 0 et + 4°; les cristaux une fois formés ne fondent qu'à + 17°. L'acide bout à 120°, a une densité de 1,0531 à 17°. Il est miscible en toutes proportions avec l'eau et l'alcool. L'addition d'eau augmente d'abord la densité de l'acide jusqu'à ce qu'elle ait atteint 1,0728 (80 p. 100 d'hydrate), puis elle diminue. L'acide acétique a une odeur et une saveur caractéristiques; il réagit comme un acide puissant. Ses sels sont très solubles dans l'eau; quelques-uns même (les acétates de potassium, de plomb, etc.) sont solubles dans l'alcool. Les acétates de calcium, de baryum et de plomb produisent par la distillation sèche de l'acétone, dont l'odeur est caractéristique.

On peut avec l'acide acétique distillé (§ 575) instituer les expériences suivantes :

1° Le *chlorure ferrique* lui communique une coloration rouge de sang qui se fonce davantage par l'addition d'une petite quantité d'ammoniaque (le chlore seul du chlorure ferrique, mais non l'acide acétique, doit être neutralisé). Cette solution, lorsqu'elle ne contient que de l'acide acétique libre (et pas d'acide minéral), précipite de l'hydrate d'oxyde ferrique brun quand on la chauffe. L'acide azotique fait virer au jaune la solution rouge d'acétate ferrique.

2° On évapore une partie du liquide distillé avec de la soude; le sel desséché, mêlé avec de l'acide arsénieux et calciné, donne l'odeur de *cacodyle*.

3° Une partie du sel de soude obtenu précédemment, chauffée avec de l'alcool et de l'acide sulfurique, donne l'odeur agréable d'*ether acétique*.

4° Le liquide distillé ne précipite pas par l'*azotate d'argent*; une solution très concentrée seule produit un dépôt nacré; le mélange ne doit pas se réduire à chaud; ce caractère est distinctif de l'acide formique.

5° L'*azotate mercurieux* donne un précipité cristallin qui ressemble à des écailles de poisson; ce précipité chauffé se colore en gris par le mercure, qui est réduit à l'état métallique.

§ 577. **Dosage volumétrique.** — L'acide acétique retiré par la distillation ou par l'alcool peut être dosé à l'aide de la solution normale de soude (§ 557), qui par cent. cube correspond à 0,06 gr. d'acide acétique hydraté.

ACIDES TARTRIQUE ET CITRIQUE

1° *Acide tartrique.*

§ 578. **Action physiologique.** — L'*acide tartrique* se décompose dans l'économie comme l'acide acétique et n'est éliminé qu'en quantités très faibles par les urines; il n'a d'action toxique que lorsqu'on l'ingère en grande quantité et en solution un peu concentrée; il en est de même de la crème de tartre. On doit, pour conclure à un empoisonnement par cet acide, en retrouver de notables quantités, car un grand nombre de végétaux et de boissons le renferment en propor-

tion variable. Ce que nous avons dit des difficultés que présente la recherche de l'acide acétique s'applique également à celle de l'acide tartrique; on n'aura quelques chances de le retrouver que s'il a été administré à doses un peu fortes.

§ 579. **Recherche toxicologique.** — L'extraction de l'acide tartrique présente même plus de difficultés que celle de l'acide acétique, puisqu'il n'est pas volatil. On dessèche les matières presque à siccité et on fait bouillir le résidu avec de l'alcool très fort (à 90°). La solution alcoolique est évaporée au 1/6 et le résidu est divisé en deux parties égales; l'une d'elles est exactement neutralisée par du carbonate de potassium, puis on lui ajoute la seconde. Le liquide est mélangé avec de l'alcool fort et abandonné pendant quelque temps dans un endroit frais. Le tartrate acide de potassium, qui est presque insoluble dans les liquides alcooliques, se déposera sous forme d'un précipité cristallin; on le recueille sur un filtre et on le purifie par des lavages réitérés avec de l'alcool marquant 60°.

§ 580. **Réactions chimiques.** — Une partie de ce précipité est réservée comme *pièce de conviction*; le reste est soumis à l'action des réactifs.

1° Une partie de ce sel répand par la calcination une forte odeur de caramel et abandonne un résidu de carbonate de potasse.

2° Une seconde partie du précipité est transformée en tartrate neutre soluble par l'addition ménagée de carbonate de potassium; ce sel neutre précipite à froid par l'eau de chaux, les chlorures de calcium et de baryum, et l'acétate de plomb; ces précipités sont blancs. *Le précipité obtenu par l'eau de chaux est soluble dans le chlorure d'ammonium*, dans l'acide acétique, et dans les alcalis étendus; le sulfate de calcium n'en précipite que très lentement du tartrate neutre de calcium.

3° La solution n° 2 n'est pas précipitée par l'alcool; mais elle se trouble dès qu'on ajoute au mélange un peu d'acide acétique; le précipité qui se forme est du tartrate acide de potassium.

4° Le *bichromate de potassium* est déjà réduit à froid par les tartrates. L'*azotate d'argent* donne un précipité blanc qui noircit quand on le chauffe. Le *chlorure d'or* est réduit à l'ébullition.

On peut isoler l'acide tartrique du précipité calcique en le décomposant par de l'acide sulfurique étendu au 1/4, qui ne doit pas être employé en excès; on ajoute de l'alcool qui sépare le sulfate de calcium; le liquide alcoolique filtré abandonne par l'évaporation de l'acide tartrique (§ 585).

L'acide tartrique cristallise en prismes rhomboédriques incolores et anhydres. Il est soluble dans 1/2 partie d'eau froide et dans bien moins d'eau bouillante; la solution a une saveur très acide; l'acide tartrique est soluble dans l'alcool et presque insoluble dans l'éther. J'ai dit (§ 158) que l'alcool amylique l'enlevait aux solutions acides et non aux solutions alcalines. Il fond entre 170 et 180° en perdant de l'eau; il se forme de l'acide métatartrique, qui peut régénérer l'acide tartrique en absorbant de l'eau; en continuant l'action de la chaleur, il se forme d'autres acides pyrogénés et finalement de l'acide tartrique anhydre.

L'acide tartrique forme des sels neutres et des sels acides; l'insolubilité du tartrate acide de potassium nous est, comme nous l'avons vu, d'un grand secours.

§ 581. **Crème de tartre et tartrates.** — On ne peut rechercher la crème de tartre par le procédé précédent, qui ne peut servir qu'à caractériser l'acide qui n'est pas combiné. On doit essayer, dans ce cas, d'isoler le sel des matières organiques par des lavages à l'eau. Une méthode plus exacte consisterait à ajouter aux matières suspectes un peu de potasse; il se produirait ainsi du tartrate neutre; on évaporerait le liquide filtré, puis on ajouterait à sa solution une petite quantité d'acide acétique qui précipiterait du tartrate acide de potassium.

Le sel acide cristallise en prismes incolores très durs, solubles dans 240 parties d'eau froide et 15 d'eau bouillante.

Le *tartrate neutre de potassium* (sel végétal) se présente sous forme de cristaux incolores, hygroscopiques et solubles dans leur poids d'eau froide. Sa saveur est peu saline; il est neutre et abandonne comme le sel précédent du carbonate de potassium par la calcination.

Le *tartrate neutre de potassium et de sodium* (sel de Seignette) se présente sous forme de cristaux volumineux prismatiques renfermant 4 molécules d'eau de cristallisation; le sel n'est efflorescent qu'à une température un peu élevée; il

fond dans son eau de cristallisation à la température de 38°. Calciné, il laisse un résidu noir et un mélange de carbonate de potassium et de sodium. Il se dissout dans 2 parties d'eau froide et dans 1/2 partie d'eau bouillante; cette solution est neutre et possède une saveur salée.

Le *tartrate borico-potassique* (crème de tartre soluble) constitue une poudre amorphe, hygroscopique (le produit français ne l'est pas), soluble dans l'eau et partiellement soluble dans l'alcool. Sa saveur est acidule au goût et rougit le tournesol. Sa solution, acidulée par de l'acide acétique et décomposée par le fluorure de potassium, se dédouble en fluo-borate de potassium soluble et en crème de tartre qui cristallise.

Le *tartrate d'ammonium et de potassium* est très soluble; il se décompose quand on le chauffe; de l'ammoniaque se dégage et il reste de la crème de tartre.

J'ai déjà parlé de quelques autres tartrates.

L'*acide paratartrique*, ou *racémique*, se trouve dans quelques sucres végétaux; il se comporte comme l'acide tartrique, mais le précipité calcique est insoluble dans le chlorure d'ammonium.

2° Acide citrique.

§ 582. **Généralités.** — Les empoisonnements par cet acide sont très rares; il existe dans un certain nombre de végétaux d'une consommation journalière (citrons, groseilles, etc.), et entre dans la composition de certaines boissons rafraîchissantes (limonade citrique). Des expériences faites sur son élimination par les urines ont démontré qu'il n'était excrété par cette humeur qu'en quantité impondérable, même alors qu'on en avait administré des quantités très fortes; il paraît subir dans son passage à travers l'économie les mêmes modifications que l'acide tartrique et se transformer en carbonate.

§ 583. **Recherche toxicologique.** — La non-volatilisation de cet acide augmente les difficultés de son extraction; on peut bien le retirer à l'aide de l'alcool, mais on ne peut le purifier comme l'acide tartrique par sa transformation en un sel de potassium peu soluble. De petites quantités de cet acide échapperont toujours à nos recherches; lorsqu'il y en a beaucoup, on peut essayer d'évaporer à siccité la solution

alcoolique et de faire cristalliser l'acide à plusieurs reprises dans l'eau.

§ 584. **Caractères chimiques.** — L'acide citrique cristallise en prismes incolores ne renfermant pas d'eau de cristallisation, mais décrépitant quand on les chauffe; il se dissout dans son poids d'eau froide et dans la moitié d'eau bouillante; l'alcool le dissout moins facilement que l'éther; il se comporte comme l'acide tartrique avec l'alcool amylique; il est aussi dissous par agitation avec l'éther; sa solution aqueuse a une saveur franchement acide. L'acide citrique fond au-dessous de 100°; chauffé à 175°, il se transforme d'abord en *acide aconique*, puis en acide citraconique et itaconique. Nous avons déjà eu occasion de parler des citrates les plus importants.

L'acide citrique peut être reconnu à l'aide des *réactions* suivantes :

1. La solution aqueuse filtrée (§ 583) est mélangée avec de l'*eau de chaux*, jusqu'à réaction alcaline; le précipité ne se forme pas à froid, mais seulement à l'ébullition; il se redissout dans une solution étendue de potasse et dans le chlorure cuivrique.

2. Le chlorure de calcium précipite les solutions très concentrées (préalablement neutralisées par une base, mais non sursaturées); le précipité se dissout dans la potasse.

3. L'acétate de plomb précipite les solutions un peu concentrées en blanc; l'azotate d'argent produit de même un précipité qui est soluble dans l'eau bouillante.

4. Le sulfate de potassium ne précipite pas les solutions d'acide citrique (caract. dist. de l'acide tartrique).

§ 585. **Pièce de conviction.** — On isolera, comme *pièce de conviction*, l'acide citrique, en traitant la solution bouillante par du carbonate de calcium; le liquide bouillant est filtré et décomposé par de l'acide sulfurique (voy. *Acide tartrique*). On pourrait également le précipiter à l'état de citrate de plomb et décomposer le précipité lavé par de l'hydrogène sulfuré; le liquide filtré abandonne par l'évaporation de l'acide citrique; le même procédé pourrait être employé pour l'acide tartrique.

ACIDE OXALIQUE

§ 586. **Généralités.** — L'acide oxalique est, de tous les acides végétaux, celui auquel sont dus le plus grand nombre d'intoxications¹; ses sels partagent ses propriétés toxiques; le *sel d'oseille* (oxalate acide de potassium), qui est employé dans l'industrie, a donné souvent naissance à des méprises. L'encre bleue (bleu de Prusse en solution oxalique) et les encres alizariques renferment de notables quantités de cet acide. Des empoisonnements assez fréquents ont été observés chez l'homme dans les circonstances suivantes : des droguistes, se trompant à l'aspect extérieur, l'ont vendu comme sulfate de magnésium ou de sodium.

§ 587. **Action toxique.** — L'acide oxalique et ses sels sont rapidement absorbés. Dans le cadavre d'un homme mort dans l'espace de dix minutes après avoir pris de l'acide oxalique, *Reinke* a trouvé 6 grammes de cet acide. L'analyse de la substance de l'estomac, de l'intestin et de l'œsophage lui donna 0,4018 p. 100 d'acide oxalique, celle du foie 0,907 p. 100, celle du sang du cœur 0,0241 p. 100, celle de l'urine 0,0189 p. 100, celle du cœur 0,0058 p. 100, celle du rein 0,005 p. 100. Une partie de l'acide est éliminée par les urines². L'acide employé en nature fait naître des symptômes gastro-entériques qui n'atteignent pas d'ordinaire une grande intensité, parce que la mort survient trop rapidement. *Robert* et *Küssner* ont trouvé un dépôt de cristaux d'oxalate dans les canalicules rénaux³.

¹ Voy. par exemple, *Amer. Apotheker Ztg.*, 1884, n° 2, et *Jahresber. f. Pharm. und. Toxicol.*, 1880, p. 247; *Reinke, Pharm. Ztg.*, 1882, p. 757; *Schmiedel, Blatt. f. ger. Med.*, t. XXXIII, p. 121.

² *Buchheim, Passage de quelques acides organiques dans l'urine*, in *Arch. f. phys. Heilk.*, 1857, p. 127. Présence de l'acide oxalique dans l'urine normale, voy. *Fürbringer, Deutsch. Arch. f. Klin. Med.*, t. XVIII, p. 143 (1877). Alloxanthine dans l'urine d'un homme empoisonné par l'acide oxalique, voy. *Vyèvre. Bullet. de l'Acad. royale de Belgique*, t. X (1875). *Robert* et *Küssner* ont trouvé dans l'urine une substance réductrice et presque toujours de l'albumine, des cylindres et des cristaux d'acide oxalique.

³ D'après *Onsum*, les capillaires seraient obstrués par l'oxalate de chaux qui se formerait dans le sang (*Virch. Archiv*, t. XXVIII, p. 233). —

L'acide oxalique et les oxalates peuvent se former dans l'organisme (urines oxaliques, calculs vésicaux dits mûraux) ou y être introduits par les aliments (oseille, oignons, etc.).

§ 588. **Recherche toxicologique.** — L'extraction de cet acide se fait de la manière suivante : On fait digérer avec de l'alcool, acidulé par de l'acide chlorhydrique, une partie des matières soumises à l'analyse, préalablement desséchées au bain-marie ¹ (aliments, matières vomies, contenu du tube digestif, sang et organes riches en sang); l'extraction se fait à deux reprises. (On peut même, pour retirer de la matière insoluble un restant d'oxalate de chaux, la faire bouillir pendant quelque temps avec de l'eau acidulée.) On évapore l'alcool au bain-marie et on dissout le résidu dans l'eau. Roussin recommande aussi dans ce cas la saturation par la quinine (§ 553); il décompose l'oxalate de quinine par un sel de calcium et retire l'acide oxalique de l'oxalate de calcium par l'acide sulfurique.

§ 589. **Réactions chimiques.** — La solution aqueuse filtrée est soumise aux réactions suivantes :

1. Une partie du liquide neutralisée exactement par de l'ammoniaque donne, avec le *chlorure de calcium*, un précipité blanc *insoluble dans l'acide acétique*, mais soluble dans l'acide chlorhydrique; l'ammoniaque le reprécipite de cette solution chlorhydrique. Ce précipité desséché se transforme par la calcination en chaux sans noircir, lorsqu'il est pur. L'eau de chaux (caract. distinct. de l'acide citrique) et le sulfate de calcium (caract. distinct. de l'acide tartrique) précipitent immédiatement les solutions d'acide oxalique. Ces précipités, comme celui dû au chlorure de calcium, sont aussi insolubles dans le chlorure d'ammonium.

2. L'azotate d'argent donne un précipité blanc très soluble

Cyon regarde cette opinion comme fausse, *Arch. f. Anat. u. Phys.*, 1866, p. 496. Empois. sur l'homme, *N. Rep. f. Ph.*, t. XVII, p. 380. Tardieu et Roussin croient que l'oxalate de potasse agit comme le nitre. Robert et Küssner, ainsi que Koch, contestent que l'acide oxalique soit un poison du cœur. Abstraction faite de son action caustique locale, il agirait surtout sur le système nerveux central. *Jahresb. f. Pharm. u. Toxicol.*, 1879, p. 254.

¹ On peut se servir du résidu que l'on a obtenu par la distillation dans la recherche de l'alcool, des huiles essentielles, etc.

dans l'acide azotique; il brunit ou noircit quand on le chauffe avec le liquide dans lequel il a pris naissance et détone quand on le calcine.

3. L'acide oxalique réduit le *chlorure d'or à chaud*; il se dépose des paillettes brillantes d'or et les parois du tube sont dorées.

4. L'hypermanganate de potassium, acidulé par une goutte d'acide sulfurique, se décolore quand on le chauffe avec une solution d'acide oxalique.

5. L'acétate ou le sous-acétate de plomb donnent des précipités blancs d'oxalate de plomb; ce précipité convient très bien pour l'extraction de l'acide; on le décompose par l'hydrogène sulfuré quand il est bien lavé; le sulfure de plomb est enlevé par le filtre, et le liquide filtré abandonne par l'évaporation de petits cristaux aiguillés (système monocline) incolores ou à peine colorés; ces cristaux sont de l'acide oxalique, qui se dissout dans l'alcool et rougit le tournesol. Les cristaux desséchés à l'air se décomposent par la chaleur en eau, et en volumes égaux d'acide carbonique et d'oxyde de carbone; une partie de l'acide échappe à la décomposition et se sublime. L'acide sulfurique concentré et chaud décompose l'acide oxalique en donnant les mêmes produits que la chaleur. L'éther et l'alcool amylique enlèvent cet acide aux solutions aqueuses.

§ 590. **Pièce de conviction.** — Le précipité d'*oxalate de chaux*, ou les cristaux d'*acide oxalique pur*, si l'on a pu en isoler en quantité un peu notable, sont les meilleures pièces de conviction.

§ 591. **Dosage.** — On pèse l'oxalate de chaux qu'on a retiré par le procédé indiqué plus haut d'une quantité pesée de matière; il vaut mieux transformer l'oxalate en carbonate par la calcination; 100 de carbonate correspondent à 90 d'acide oxalique desséché et à 126 d'acide cristallisé.

Il est plus rigoureux de chauffer le carbonate de chaux à la lampe d'émailleur pour le transformer en chaux vive; 100 de chaux correspondent à 160,7 d'acide oxalique sec et à 225 d'acide cristallisé.

ACIDE MÉCONIQUE

§ 592. **Généralités.** — Nous ne savons pas si cet acide est toxique et nous n'en parlons ici que parce qu'il accompagne les alcaloïdes dans l'opium; si donc on le retrouve en même temps que ces alcaloïdes, on pourra être sûr que le poison a été administré sous forme d'opium ou d'une de ses préparations pharmaceutiques, et non sous celle d'alcaloïde pur.

§ 593. **Recherche toxicologique.** — La *recherche* de cet acide se fait le plus facilement par le procédé qui nous a servi pour l'acide oxalique. On épuise les matières à examiner, desséchées au bain-marie, par de l'alcool aiguisé d'acide chlorhydrique; la solution alcoolique est filtrée après refroidissement et évaporée à siccité complète pour chasser toutes les traces d'acide volatil; il est surtout important que tout l'acide acétique ou formique ait été éliminé. On reprend par de l'eau bouillante et on enlève à l'aide de la benzine les matières colorantes; le liquide est porté à l'ébullition, neutralisé par de la magnésie, filtré au besoin et réduit par l'évaporation.

§ 594. **Caractères chimiques.** — L'acide méconique est contenu dans ce liquide à l'état de méconate de magnésium. Le liquide refroidi doit donner avec le *chlorure ferrique* une coloration rouge de sang très intense; cette coloration ne doit disparaître ni par la chaleur ni par l'acide chlorhydrique (caractère distinctif de l'acide acétique). Le chlorure d'or ne la modifie pas, tandis qu'il décolore le sulfocyanure ferrique. Le chlorure stanneux réduit le sel ferrique à l'état de sel ferreux, et décolore par suite le méconate ferrique; l'acide azoteux fait reparaitre immédiatement la couleur rouge. La solution de méconate de magnésium est précipitée en blanc par l'acétate de plomb et l'azotate d'argent; ce dernier précipité devient jaune quand on le chauffe; l'azotate mercurieux précipite en blanc et l'azotate mercurique en jaune. Si pendant l'évaporation de la solution chlorhydrique l'acide méconique s'était transformé en acide coménique, cela n'a pas d'inconvénient, puisque ce dernier acide n'empêche pas la réaction des sels ferriques de se produire.

On isolerait par le procédé suivant de l'acide méconique comme *pièce de conviction*. Les matières à examiner sont acidulées avec précaution par de l'acide chlorhydrique (le plus petit excès doit être évité) et épuisées à *froid*. L'alcool amylique, agité avec ces liquides, lui enlève l'acide méconique (voy. § 247); on lave la couche alcoolique avec un peu d'eau; abandonnée à l'évaporation, elle laisse déposer de l'acide méconique qu'il s'agit de purifier; on reprend le résidu par de l'eau bouillante et l'on évapore le liquide filtré; l'alcool éthylique redissout l'acide méconique et l'abandonne à l'état cristallisé ¹.

L'acide méconique cristallise en écailles incolores renfermant 3 molécules d'eau de cristallisation qu'il perd à 100°; il fond à 150°, se dissout difficilement dans l'eau froide et plus facilement dans l'eau chaude. L'alcool le dissout facilement; il n'en est pas de même de l'éther. L'acide méconique se décompose assez rapidement quand il est mélangé avec des matières organiques.

ACIDE PICRIQUE

§ 595. **Généralités.** — L'*acide picrique* (trinitrophénique, amer de Welter) est employé dans les teintureries et dans les confiseries (coloration des confitures ²) à cause de sa couleur, et dans quelques brasseries à cause de sa grande amertume ³. En médecine, on s'est servi du sel de potassium.

L'acide picrique employé à l'intérieur se diffuse très rapidement, ce que l'on reconnaît à la teinte ictérique que prennent les surfaces cutanées et à la coloration jaune des mus-

¹ Tidy, *Med. Times*, 1868, 6 mai.

² Défense par le gouvernement prussien de se servir de cet acide : *Berliner Klin. Wochensch.*, 1874, n° 37, p. 378.

³ Expériences toxicologiques sur des animaux avec cette substance, voy. Rapp et Föhr, *Dissert. de effectibus ven. mat. amar. Welteri*, Tubingue, 1827. — Emploi médical, voy. Erb, *Die Pikrinsäure*, Wurtzbourg, 1864; Rulle, *Ein Beitr. z. Kenntniss einiger Bandwurmmittel*, Dorpat, 1867. Des empoisonnements chez l'homme sont décrits par Adelerin, *Wiener med. Wochensch.*, 1880, et par Chéron, *Journ. de thérap.*, 1880.

des; on peut démontrer chimiquement que cette coloration jaune est due réellement à l'acide picrique et non aux pigments biliaires. Le tube intestinal présente la même coloration sur tous les points qui ont été en contact avec l'acide. La recherche de cet acide ne sera légitimée que lorsque la coloration jaune est visible; on peut consacrer à l'analyse l'estomac, les parties supérieures du tube digestif, le foie, le sang (poumon et cœur). L'urine émise peu de temps avant la mort est quelquefois colorée en jaune foncé et doit être analysée avec soin, car *Erb* a fait voir que cette excrétion éliminait une partie du toxique lorsqu'il n'est pas administré à doses mortelles. Ces dernières décomposent le globule sanguin.

§ 596. **Recherche toxicologique.** — On isole l'acide picrique des matières soumises à l'analyse en les divisant finement et en les faisant bouillir avec de l'alcool aiguisé d'acide chlorhydrique; cette solution est évaporée au bain-marie et le résidu est repris par de l'eau bouillante; la solution est filtrée et mélangée avec un peu d'acide chlorhydrique; on y fait macérer de la laine, qui au bout d'un temps très court prend une belle couleur jaune, que les lavages à l'eau ne peuvent lui enlever, surtout si la macération a été faite à 60-80°.

La recherche de l'acide picrique dans la bière se fait à peu près d'une manière identique; ce liquide est évaporé à consistance sirupeuse et repris par 4 ou 5 fois son volume d'alcool marquant 95° acidulé par de l'acide sulfurique; on filtre après 24 heures de repos dans un endroit frais, on évapore l'alcool et on traite le résidu comme nous venons de le dire. D'après *Brunner*¹, on fait digérer la laine lavée à l'eau avec de l'ammoniaque, jusqu'à ce que celle-ci ait dissous la matière colorante, on chauffe la solution ammoniacale dans une petite capsule en porcelaine et on dessèche en ajoutant du cyanure de potassium. L'acide isopurpurique qui se produit dans ces circonstances a permis à *Brunner* de retrouver 1 milligr. d'acide picrique dans un verre de bière. *Fleck* évapore la bière à consistance sirupeuse, puis il la mélange

¹ *Arch. f. Pharm.*, t. II, p. 343 (1873). Voy. aussi *Arch. d. Pharm.*, t. XVI, p. 391, et *Zeitschr. f. anal. Chem.*, t. XXIII, p. 91.

avec 10 volumes d'alcool absolu, il filtre, lave le précipité plusieurs fois avec de l'alcool, et il évapore les extraits à siccité. Il reprend avec de l'eau bouillante, évapore de nouveau, épuise par l'éther et enfin il enlève l'acide picrique par la benzine et le chloroforme.

L'éther, l'éther de pétrole, la benzine, le chloroforme enlèvent l'acide picrique (voy. § 161, III) à ses solutions aqueuses acidulées par l'acide sulfurique, mais l'extraction n'est jamais totale (§ 332). L'action dissolvante de l'alcool amylique est bien plus complète, et l'on doit tenir compte de ce fait dans la recherche des alcaloïdes. Les solutions d'acide picrique dans l'éther de pétrole, la benzine et le chloroforme sont presque incolores et ne se colorent en jaune que lorsque l'acide commence à se déposer; celles dans l'alcool amylique et l'éther sont jaunes. On peut se servir de l'alcool amylique pour enlever directement aux matières l'acide picrique; mais cette extraction ne réussit que lorsque le liquide est fortement acidulé par de l'acide sulfurique; il vaut mieux soumettre à ce traitement des matières déjà épuisées par de l'alcool éthylique. L'alcool amylique ne doit être lavé qu'avec de l'eau acidulée, car il cède l'acide picrique à l'eau pure. L'alcool amylique n'enlève aux solutions alcalines ou ammoniacales que des traces de picrates alcalins (voy. § 287).

§ 597. **Caractères chimiques.** — L'acide recristallisé un certain nombre de fois dans l'eau et dans l'alcool se présente sous forme de cristaux allongés jaunés, qui sont très peu solubles dans l'eau froide, mais très solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Les solutions aqueuses sont d'un jaune plus intense que l'acide cristallisé, et possèdent une saveur très amère. L'acide sulfurique dissout l'acide picrique à chaud et le laisse déposer en partie quand on le dilue avec de l'eau. L'acide picrique chauffé avec précaution dans un petit tube fond, puis émet des vapeurs d'une odeur très amère et se condense en partie à l'état cristallisé dans les parties refroidies du tube. Il déflagre quand on le chauffe trop rapidement. Le sel de potassium est jaune, cristallisé et peu soluble dans l'eau; il détone très facilement.

L'acide picrique présente les *réactions* suivantes :

1. Une solution aqueuse se colore en *rouge intense*, quand

on la chauffe doucement avec de la potasse (ou de l'ammoniaque) renfermant un peu de cyanure de potassium. On peut remplacer le cyanure par le sulfure de potassium. Cette réaction est sensible au $1/4000$ ¹. La glucose, chauffée avec une solution alcaline étendue et de l'acide picrique, donne une coloration foncée rouge de sang ².

2. Une solution ammoniacale de sulfate cuivrique est précipitée en vert par l'acide picrique, même dans une solution au $1/5000$. Ces cristaux, examinés à la lumière polarisée, présentent les plus belles couleurs irisées.

L'acide picrique est précipité par l'acétate basique de plomb; le chlorure stanneux le précipite en brun jaune et l'ammoniaque rougit le précipité.

§ 598. **Caractères distinctifs de l'acide chrysophanique.** — L'acide chrysophanique se distingue de l'acide picrique par des différences de solubilité et d'amertume, et par la belle couleur pourpre qu'il prend quand on le traite par l'ammoniaque, les alcalis ou leurs carbonates. L'acide chrysophanique est enlevé à sa solution en quantités très faibles par l'éther de pétrole, en plus grande quantité par la benzine et le chloroforme, et l'évaporation de ces solutions le laisse à l'état amorphe ou en cristaux mal formés (distinction de l'aloétine, voy. § 331).

§ 599. **Caractères distinctifs des acides styphnique et chrysammique.** — L'alcool amylique enlève plus facilement, aux solutions aqueuses acidulées par l'acide sulfurique, l'acide oxypicrique ou styphnique, que l'acide picrique: la benzine, le chloroforme, l'éther de pétrole (plus difficilement) agissent de même, mais ne se colorent pas. Les solutions aqueuse et amylique sont colorées en jaune. L'acide styphnique cristallise en prismes à 6 pans; il déflagre plus vivement par la chaleur que l'acide picrique. Le mélange de cyanure de potassium et de potasse le brunit, mais il n'est pas précipité par la solution ammoniacale de sulfate de cuivre (§ 288).

L'acide chrysammique, que l'on pourrait confondre à ses caractères extérieurs avec l'acide picrique, donne avec l'eau

¹ Carey Lea, *Zeitschr. f. anal. Chem.*, t. I, p. 485.

² Braun, *Zeitschr. f. anal. Chem.*, t. IV, p. 185. Voy. aussi Christel, *Arch. f. Pharm.*, t. XXII, p. 90 (1884).

bouillante une solution rouge; la potasse ne modifie pas cette couleur, mais l'acide sulfurique la fait virer au jaune. L'alcool amylique, le chloroforme, la benzine (mais non l'éther de pétrole) l'enlèvent aux solutions aqueuses acidulées; les solutions sont jaunes, celle de l'alcool amylique passe au rouge quand on l'agite avec de l'eau; les solutions dans le chloroforme et la benzine ne prennent cette teinte que par l'addition d'une trace de potasse étendue; agitées avec celle-ci, elles lui abandonnent leur acide. L'acide sulfurique étendu dissout l'acide chrysammique à chaud; la solution brune refroidie laisse précipiter un corps vert quand on la traite par de l'eau. L'acide sulfurique concentré le dissout, mais en le décomposant en partie, car il se précipite une poudre violette. L'ébullition avec de la potasse moyennement concentrée donne une solution brun noirâtre; le sulfure d'ammonium colore cet acide en violet; cette couleur passe à l'indigo sous l'influence de la chaleur. Le chlorure stanneux se comporte de la même manière. Le chlorure de baryum précipite ses sels en rouge cinabre, le chlorure de calcium en rouge foncé, le sulfate de zinc en pourpre foncé, l'azotate d'argent en violet foncé. La solution étendue d'acide chrysammique est colorée en brun quand on la chauffe avec le mélange de potasse et de cyanure de potassium (voy. § 161, IV, et 287).

TANNINS ET CORPS VOISINS

§ 600. **Généralités.** — Nous devons aussi nous occuper de ces corps pour plusieurs raisons : d'abord parce que, ingérés à doses immodérées, ils peuvent donner lieu à des accidents très graves, ensuite parce qu'ils sont administrés comme médicaments et surtout comme antidotes de quelques autres poisons et que, par suite, ils peuvent se rencontrer dans les matières soumises à notre examen. Le nom de tannins, donné à ces corps, indique déjà la propriété qui caractérise la plupart des substances dont nous avons à nous occuper ici. Ils se distinguent par leur grande affinité pour les éléments essentiels des tissus animaux, l'albumine, la gélatine, etc., et les combinaisons qu'ils donnent avec celle-ci en agissant sur la peau sont la cause première de sa transformation en

cuir. Du reste, les différents tannins qui sont employés dans la pratique à l'état pur ou sous la forme des parties de plantes qui les renferment sont composés différemment, et, abstraction faite des analogies qu'ils présentent au point de vue de leur emploi et de leur rôle physiologique, on manque, jusqu'à présent du moins, de données suffisantes pour pouvoir les considérer comme *chimiquement* identiques. Toutefois, nous devons faire remarquer que quelques-uns des tannins employés dans la pratique sont des glucosides. Nous donnons aux différents tannins des noms qui rappellent leur origine; parmi les corps les plus importants de cette classe, nous indiquerons les suivants : le tannin des noix de galle de Turquie et de Chine, et les tannins très peu différents du sumac, des myrobolans, du dividivi et du bablah; nous citerons en outre ceux des écorces de pin, de chêne, d'ormeau, de saule et d'autres écorces principalement employées pour le tannage, les tannins du café et du cachou, qui ne sont pas des glucosides, et ceux qui se trouvent dans les drogues quelquefois employées comme médicaments : le kino, la ratanhia, la racine de tormentille, l'écorce de grenadier, la rhubarbe, etc.

§ 601. **Mode d'action.** — Lorsque ces tannins sont introduits en grande quantité dans le tube digestif, ils exercent surtout une action locale, par suite de la coagulation des matières albuminoïdes, et ils produisent alors tous les désordres qui résultent de cette altération dans la composition des tissus. Lorsque l'ingestion de ces corps entraîne la mort, on peut trouver à l'autopsie des traces manifestes de ces désordres. Appliqués extérieurement, les tannins ne donnent pas facilement lieu à une intoxication générale, parce que, appartenant aux substances colloïdales, ils ne sont pas résorbés ou ils ne le sont qu'après s'être décomposés.

Les tannins se décomposent assez rapidement, surtout lorsqu'ils se trouvent dans le tube digestif. Il se forme souvent des produits de décomposition, qui sont cristallins et absorbables (acide gallique, etc.) et dont une partie est éliminée par l'urine. Lorsqu'un empoisonnement par le tannin se terminera par la mort, on pourra cependant retrouver une partie du toxique non décomposé ou sous la forme d'une combinaison, de laquelle il peut être facilement séparé.

§ 602. **Recherche toxicologique.** — Pour séparer le tan-

nin des organes, des matières vomies, etc., on met à profit sa solubilité dans l'alcool éthéré, qui enlève même le tannin au cuir. L'objet soumis à l'essai est desséché aussi complètement que possible et ensuite épuisé avec le dissolvant. L'extrait obtenu après une macération de 24 heures environ est filtré, soumis à la distillation, et le résidu soumis à un traitement par l'eau, qui laisse les matières grasses, etc., non dissoutes, tandis que le tannin entre en dissolution. Si la solution aqueuse n'est pas trop colorée, on peut l'employer directement pour produire la réaction avec le sulfate de protoxyde de fer, qui, comme on le sait, donne avec tous les tannins un précipité noir, bleu foncé ou vert foncé. Si la solution était très colorée, on pourrait, pour la purifier, précipiter d'abord le tannin par l'acétate neutre de plomb et traiter le précipité plombique par l'hydrogène sulfuré, afin de remettre le tannin en liberté. Mais, comme ce traitement ne peut pas être effectué sans perte, je conseille de n'y avoir recours que lorsque cela est tout à fait indispensable. Je n'ai pas besoin de faire remarquer que, lorsque le traitement par le plomb est effectué avant la production de la réaction caractéristique, il faut avoir soin d'éliminer complètement l'excès d'hydrogène sulfuré renfermé dans la solution. Comme l'éther acétique enlève les tannins à leurs solutions aqueuses lorsqu'on l'agite avec elles, on peut, lorsqu'il s'agit de purifier les solutions, l'employer à la place de l'acétate de plomb.

§ 603. **Acides gallique et pyrogallique.** — La réaction avec les sels de fer n'est pas seulement commune aux tannins; elle est aussi partagée par un certain nombre d'autres substances qui présentent aussi des propriétés tannantes. Parmi ces substances, je mentionnerai les *acides gallique et pyrogallique*, dont le premier accompagne dans la nature l'acide gallo-tannique et ses congénères, qui se forme aussi à ses dépens sous l'influence de la putréfaction, dans l'organisme et par l'action des acides étendus, et dont le second, qui est un produit de décomposition de l'acide gallique, est employé depuis quelque temps pour teindre les cheveux, en photographie, etc.¹. L'acide gallique est quelquefois employé à

¹ Effets des acides gallique et pyrogallique, voy. Personne, *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 44; Jüdel, *Hoppe-Seyler's med. chem. Untersuch.*,

l'intérieur comme médicament. Ces acides peuvent être isolés des tissus, etc., de la même manière que l'acide tannique, et on peut, pour les séparer de la solution aqueuse, agiter celle-ci avec de l'éther (l'éther de pétrole, la benzine et le chloroforme sont moins convenables). L'éther laisse les acides tanniques dans la solution et dissout les acides gallique et pyrogallique, qui restent à l'état *crystallin* après évaporation spontanée du dissolvant.

Les acides gallique et pyrogallique se distinguent des acides tanniques par la manière dont ils se comportent avec la solution de gélatine: celle-ci est précipitée par tous les tannins, mais ne l'est pas par les acides gallique et pyrogallique.

§ 604. **Réactions des tannins.** — Les tannins présentent encore les réactions suivantes :

1. Ils réduisent à chaud la solution alcaline de cuivre.
2. Ils réduisent à chaud les solutions d'azotate d'argent et de chlorure d'or.
3. Avec les acétates de plomb et de cuivre, ainsi qu'avec un grand nombre d'alcaloïdes, ils donnent des précipités amorphes (le tannin du café ne précipite pas les alcaloïdes).
4. Ils sont précipités par le chlorure stanneux.
5. Les solutions aqueuses de la plupart des tannins sont aussi précipitées par l'émétique (le tannin de la rhubarbe ne l'est pas).

§ 605. **Réactions de l'acide gallique.** — L'acide gallique partage avec le tannin la propriété de bleuir les sels de protoxyde de fer et de se colorer avec les alcalis en présence de l'oxygène; on voit souvent se produire dans ce dernier cas une coloration jaune, verte, bleuâtre, mais qui finit toujours par devenir brune. Il donne également des précipités avec les acétates de cuivre et de plomb; il réduit aussi peu à peu les sels d'argent et d'or. L'acide gallique est coloré en rouge par le picrate d'ammonium, et il devient ensuite rapidement vert (les acides tanniques et l'acide pyrogallique ne prennent qu'une coloration rougeâtre, *Dudley*). Si l'on mélange une solution d'acide gallique avec une solution de cyanure

de potassium, il se produit par agitation une coloration rouge, qui disparaît si l'on abandonne le liquide à lui-même, mais que l'on peut reproduire en agitant de nouveau le liquide. Comme différence essentielle d'avec les tannins, il ne reste que la propriété de cristalliser et l'inaptitude à précipiter les solutions de gélatine.

§ 606. **Réactions de l'acide pyrogallique.** — Cet acide ressemble au précédent par la plupart de ses propriétés, mais son action réductrice est beaucoup plus énergique. Avec l'eau de chaux, il se colore en violet et en rouge pourpre; il est coloré en rouge par la solution d'iode en présence de sels indifférents; des solutions des sels de protoxyde de mercure, il précipite immédiatement du mercure métallique, et il réduit rapidement, même en solution alcoolique, le sulfate de peroxyde de fer en sel de protoxyde, qui se sépare à l'état cristallin. Appliqué sur la peau, il produit des taches brunes.

ACIDE SALICYLIQUE, ACIDE BENZOÏQUE, RÉSORCINE ET QUELQUES AUTRES ANTISEPTIQUES

§ 607. **Généralités.** — Depuis que l'*acide salicylique* a été introduit dans la thérapeutique, on a déjà observé plusieurs empoisonnements dus à l'emploi de doses exagérées, etc. Mais cet acide nous intéresse aussi parce que, en présence de l'usage fréquent que l'on en fait, ainsi que de ses sels, on peut le rencontrer dans les recherches chimico-légales. Nous devons aussi attirer ici l'attention sur l'emploi quelquefois abusif que l'on fait de l'acide salicylique pour la conservation des aliments.

L'*acide benzoïque*, la *résorcine*, l'*hydroquinone*, la *pyrocatechine* n'ont pas, jusqu'à présent, causé d'empoisonnements, mais ils sont aussi maintenant employés comme médicaments, et, par leur présence dans les cadavres, ils pourraient compliquer les recherches.

§ 608. **Acide salicylique.** — Administré par la bouche, l'acide salicylique est rapidement résorbé, et il apparaît promptement dans l'urine, soit sous forme de sel sodique, soit sous forme d'acide salicylurique, et, d'après *Byasson*, en partie aussi sous forme d'un corps analogue à la salicine. A

hautes doses il produirait l'albuminurie et même la rétention d'urine, et, chez les chiens, il aurait donné lieu quelquefois à des vomissements de masses sanguinolentes.

La séparation de l'acide salicylique peut être faite d'après la méthode décrite dans le § 161; de la solution aqueuse acidulée on peut quelquefois en enlever des traces par l'éther de pétrole, mais on réussit mieux avec la benzine, le chloroforme, l'alcool amylique et l'éther. Lorsqu'on distille ou qu'on évapore les solutions aqueuses ou alcooliques de l'acide salicylique, de petites quantités de ce dernier peuvent passer dans le distillatum. De la bière il ne passe pas en général dans l'éther de pétrole, que l'on peut employer pour éliminer l'alcool amylique, etc., mais il passe dans la benzine, et, lorsqu'il s'agit de rechercher l'acide salicylique dans la bière et le vin, on n'a pas besoin de traiter ces liquides d'abord par l'alcool, etc., mais on peut, après purification par l'éther de pétrole, effectuer directement l'agitation avec de la benzine.

De ses solutions dans l'éther, etc., l'acide cristallise facilement par évaporation en aiguilles incolores, qui sont difficilement solubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool, et dont la saveur est très acide, ainsi que la réaction. Pour reconnaître l'acide salicylique, on met généralement à profit la coloration bleue qu'en solution aqueuse ou étherée il prend au contact d'une solution de chlorure ferrique (éviter un excès; sensibilité 1/100000). Cette réaction ¹ est beaucoup plus sensible que celle du phénol avec le fer. L'acide salicylique partage du reste aussi avec le phénol la réaction du brome et celle de la solution de mercure.

§ 609. **Acide benzoïque.** — L'acide benzoïque se volatiliserait également en petites quantités pendant l'ébullition de ses solutions aqueuses ou alcooliques. Il peut, du reste, être aussi recherché d'après le § 161, et surtout enlevé par agitation de sa solution acide avec du chloroforme ². Ce dernier

¹ On l'obtient quelquefois directement avec l'urine ne contenant pas plus de 0,002 p. 100 d'acide salicylique. Les acides minéraux diminuent la sensibilité.

² Lors de l'analyse de l'urine, il ne faudra pas oublier la facilité avec laquelle l'acide hippurique se décompose en acide benzoïque et glucose.

l'abandonne à l'état cristallin: il est plus facilement soluble dans l'eau bouillante que l'acide salicylique, il a une saveur moins acide; le chlorure ferrique ne le colore pas en bleu, mais lui communique une couleur isabelle.

§ 110. **Hydroquinone.** — En opérant d'après la méthode indiquée plus haut, l'hydroquinone est enlevée à sa solution acide par la benzine et le chloroforme; elle se colore en brun avec le chlorure ferrique et donne ensuite un précipité cristallin à reflets verts (hydroquinone verte). Cette réaction réussit aussi avec l'azotate d'argent, un peu d'acide chromique, etc., et lorsqu'on chauffe avec des quantités un peu grandes de ce dernier, on perçoit l'odeur de quinine.

§ 611. **Pyrocatechine.** — La pyrocatechine se colore en vert avec la solution de perchlorure de fer, en verdâtre, puis en noir avec les alcalis au contact de l'air; elle réduit les solutions d'or et d'argent et la solution alcaline de cuivre, et donne avec l'acétate de plomb un précipité soluble dans l'acide acétique. En traitant les matières qui la renferment d'après le § 161, on peut l'enlever à sa solution *acide* par la benzine et le chloroforme.

§ 612. **Résorcine.** — La résorcine, qui se colore en violet par le chlorure ferrique, ainsi que par le chlorure de chaux, peut également être colorée dans les mêmes circonstances par les mêmes dissolvants. Avec l'ammoniaque, elle se colore en rouge rose au contact de l'air, et elle réduit la solution ammoniacale d'azotate d'argent.

§ 613. **Action de la résorcine, de la pyrocatechine, etc.** — *Anders, Lichtheim, Köhler* et d'autres ont étudié l'action de la résorcine, de la pyrocatechine et de l'hydroquinone. A la suite de son administration par la bouche (mais non après l'emploi externe ou sous-cutané), la résorcine a pu être retrouvée dans l'urine, mais non dans les selles, la salive, la sueur, etc. Elle paraît se transformer partiellement dans le sang, etc., en éthers et s'éliminer par l'urine, qui est alors colorée en brun noirâtre plus ou moins foncé. *Masing* a aussi observé une élimination partielle de la pyrocatechine par l'urine.

TABLE ALPHABÉTIQUE

A

Absinthe.	467	Acide pyrophosphorique.	715
Absinthiine.	200-455-464-467	— salicylique.	199-201-734
Acétone.	35-49	— styphnique.	729
Acide.	700	— sulfhydrique.	107
— acétique.	35-38-92-716	— sulfureux.	110
— arsénieux.	498-534	— sulfurique.	706
— arsénique.	498-542	— — réactif.	182
— azotique.	708	— tartrique.	717
— — réactif.	182-188	— xanthoprotéique.	51
— — taches d'.	711	Aconit.	298
— cacodylique.	498	Aconelline.	306
— benzoïque.	199-735	Aconitine.	208-298
— cambogéique.	455	Alcalimétrie.	695
— carbonique.	93-94	Alcaloïdes.	149
— chlorhydrique.	37-711	— action.	150
— chrysammique.	203-729	— des aconits.	298
— chrysophanique.	729	— caractères chimiques.	149-
— citrique.	720	— — — — —	152
— crésylique.	72	— cadavériques.	215
— cyanhydrique.	73	— de la chélidoine.	364
— fluorhydrique.	92	— des delphinium.	312
— formique.	38-92	— dosage.	222
— gallique.	732	— extraction.	196
— hydrofluosilicique.	92	— de l'opium.	329
— hypoazotique.	93	— des quinquinas.	262
— hypochloreux.	38	— recherche.	151
— hypophosphoreux.	146	— réactifs des.	164
— méconique.	330-360-725	— séparation.	153
— métaphosphorique.	715	— des strychnées.	223
— métatungstique (réactif).	166	— des vératrum.	315
— minéraux.	701	— volatils.	306
— oxalique.	722	Alcool.	35-45
— oxypicrique.	729	— amylique.	37-52
— phénique.	37-71-199	— de betteraves.	53
— phosphomolybdique (réactif).	164	— butylique.	52
— phosphoreux.	146	— de grains.	53
— phosphorique.	713	— méthylique.	35-54
— picrique.	198-202-470-726	— de pommes de terre.	53
— — réactif.	178	— propylique.	52
— prussique.	37-73-86	— de vin.	53
— pyrogallique.	732	Allumettes.	149
		Aloès.	453-469
		Aloétine.	202-459
		Aloïne.	459

Aluminium	672	Bleu de Turnbull.	81-84
— combinaisons.	672-673-678	Bois de couleuvre.	223
— dosage.	676	Brome.	38-110-121
— dans l'économie.	676	Bromure d'iode.	122
Alun.	672-678	Bromures.	120
— dans le pain.	674	— de potassium.	121
Amandes amères.	74	— de zinc et de cadmium.	121
Amines.	32	Brucine.	206-208-211-222-241
Ammoniaque.	24-31	Bryonine.	463
— combinée.	28		
— gazeuse.	29	C	
— libre.	26	Cadmium.	638
Amygdaline.	73-74	— combinaisons.	638-639
Anémone.	201-439-449-450	— dosage.	655
Anémoneol.	203-439-448	Caféine.	201-272-275
Anneau d'antimoine.	552	Calabarine.	323
— arsenical.	530	Calcium.	687
Anesthésiques.	38	— dosage.	696
Aniline.	210-366-383	Camphre.	60-199
Anis étoilé.	463	— du Japon.	37
Antiarine.	258	— du ledum.	37
Antimoine.	547	Canicamine.	214-253
— combinaisons.	547-544	Cannabine.	362
— dosage.	559	Cannabinine.	362
Antipyrine.	211-391	Cantharides.	439
Apomorphine.	363	— poudre.	447
Argent.	593-601	— teinture.	447
— combinaisons.	593-598-601	Cantharidine.	201-439
— dosage.	601	Capsicine.	199-382-455
— taches d'.	595	Capsicum annum.	382
Arnica.	453	Capsules de pavot.	361
Arome de l'arac.	37	Carbonates alcalins.	690-698
— du cognac.	37	— d'ammonium.	31
— du rhum.	37	Cardol.	199-439-451
Arséniates.	498	Caryophylline.	201-237-337
Arsenic.	497-534	Cascarilline.	202-455
— combinaisons.	535	Césium.	693
— dosage.	455	Chanvre indien.	362
Arsénites.	498	Cévadille.	315
Arum.	448	Chaux.	696-698
Aspidospermine.	205-208-247	Chélidoine.	364
Atropine.	210-288-291	Chloral.	43
Azotate de potassium.	688	Chlorate de potassium.	688
— de sodium.	690	Chlore.	38-112
		Chloroforme.	35-39-40
B		Chlorure de brome.	122
Badiane.	463	— d'élaile.	35-42
Baryum.	682	— d'éthylidène.	35-42
— combinaisons.	682-683-686	— d'iode.	122
— dosage.	687	— d'iridium, réactif.	177
Baume de copahu.	57	— d'or, réactif.	173
Belladone.	288-296	Chromate.	667-669
Benzine.	36-49	Chrome.	667
Berbérine.	213-280	— combinaisons.	667-669-670
Bichromate de potassium(réactif).	178	— dosage.	671
Bière; essai.	463	Ciguë.	367-378
Bioxyde d'azote.	93	Cinchonidine.	260-270
Bismuth.	633	Cinchonine.	204-211-213-260-267
— combinaisons.	633-636	Clous de girofle.	337-411
— dosage.	638	Cnicine.	464
Bleu de Prusse.	81-84-88	Cobalt.	650
		— combinaisons.	650-653

Cobalt, dosage.	655	Duboisine.	288
Cocaine.	211-298	Dulcamarine.	399
Codéine.	211-329-345-348	Dynamite.	61
Cognac.	53		
Colchicéine.	202-398	E	
Colchicine.	236-394	Eau d'amandes amères.	73-75
Colchique.	394-468	— de chlore.	112-115
Colocynthéine.	202-461	— de Javelle.	112
Colocynthine.	202-206-455-461	— de Labarraque.	112-116
Coloquinte.	453-469	— de laurier-cerise.	73-85
Conhydrine.	208-367-377	— de Prunus padus.	73
Conicine.	209-366-369-373	Ecorce de quillaya.	426
Contre-expertise.	3	Elatérme.	202-455-461
Convallamarine.	205-213-427	Elléboréine.	423
Convallarine.	421	Elléborine.	205-423
Convolvuline.	456	Emétine.	208-284
Coque du Levant.	468	Ergotinine.	381
Couleurs d'aniline.	405	Ericoline.	60-404-468
— de goudron.	405	Erythroscélératine.	472
Crème de tartre.	719	Esérine.	213-323
Créosote.	37-67-72	Essais préliminaires.	14
Crocine.	456	Essence d'absinthe.	467
Cryptonine.	330	— d'ail.	37
Cubébine.	201-277-279	— d'amandes amères.	36-66
Cuivre.	618-629	— d'anis.	57
— dans les cendres.	625	— de l'arac.	37
— combinaisons.	618-623-629	— de citron.	57
— dosage.	631	— de cognac.	37
— dans l'eau-de-vie.	627	— de copahu.	58
— normal.	627	— de cubèbe.	58
— dans le pain.	626	— de cumin.	56
— des réactifs.	627	— de génévrier.	57
Curare.	253	— de girofle.	57
Curarine.	214-253	— de ledum.	50-467
Cyanogène.	73	— de menthe.	57-58
Cyanures.	81-82-84	— de moutarde.	37-91
— alcalins.	81	— de romarin.	57
— d'argent.	81-84-87	— de rhum.	37
— d'argent et de potassium.	173	— de rue.	36
— de cuivre et de potassium.	173	— de sabine.	36-58
— de mercure.	81-85-86	— de succin.	36
— d'or.	81-84-88	— de térébenthine.	36-56
— de potassium.	84-86	Etain.	560-565
— de zinc.	81-84-86	— alliages.	566
— de zinc et de fer.	81	— combinaisons.	560-565
Cynoglossine.	258	— dosage.	568
Cytisine.	327	Ether.	35-45-47
		Ether acétique.	50
D		— d'Aran.	35-42
Daphnine.	464	— azotique.	39
Datura.	288-296	— chlorhydrique.	49
Daturine.	288	— de pétrole.	49
Delphinine.	208-312	Ethylamine.	32
Delphinoidine.	212-312	Ethyleonicine.	367-377
Dialyse.	18	Ethylstrychnine.	210
Digitale.	414	Euphorbe.	449
Digitaléine.	205-414-418	Evonymine.	424
Digitaline.	202-414-418	Exhumations.	4
Digitonine.	414-418	Experts.	2
Digitoxine.	414-418		
		F	
		Fausse angusture.	223

Fer.	655-661	Iodure de mercure et de potassium.	167
— combinaisons.	655-659-661	— d'or et de potassium.	175
— dosage.	663	— de platine et de potassium.	175
Ferrieyanure de potassium.	84-89-173	— de plomb.	131
Ferrocyanure de potassium.	84-88-173	— de potassium.	130
— de zinc.	89	— — ioduré.	180
Fève de Saint-Ignace.	223	— de sodium.	122-130
Fluorescence.	194	— de soufre.	130
Fluorure de silicium.	92	— de zinc.	122-131
Fousel.	37	— de zinc et de potassium.	171
G		J	
Garou.	449	Jaborandi.	328
Gaz des égouts.	107	Jaborine.	328
Géissospermine.	202-206-247	Jalap.	453
Gelsémine.	208-237	Jalapine.	456
Gelsemium sempervirens.	237	Jervine.	315-322
Gentiane.	464-469	Jusquiame.	288-296-381
Githagine.	475	K	
Glucosides.	195	Kairine.	208-390
Gomme-gutte.	455	L	
Gratiolétine.	428	Lactucarium.	362
Gratioline.	202-428	Laudanine.	330
Gratiolurétine.	428	Laudanausine.	330
Gunjah.	362	Laurocératine.	73
H		Ledum palustre.	467
Hachisch.	362	Lithium, sels de.	695
Huiles essentielles.	55	Lobéline.	209-379
Huiles grasses.	61	Lupinidine.	367
— de pommes de terre.	52	Lupinotoxine.	367
Hydrastine.	204-280-282	Lycæonitine.	205-212-308
Hydrate de chloral.	37-42	Lycæotonine.	311
Hydrocotarnine.	330	M	
Hydrogène phosphoré.	141-147	Manganèse.	664
— sulfuré.	36-107	— combinaisons.	666
Hydroquinone.	201-776	— dosage.	666
Hyoscyamine.	210-288-297	— normal.	664
Hypochlorites.	115	— réactions.	665
— de chaux.	112-115	Manioc.	74
— de soude.	112-116	Matières organiques; destruction.	477
Hypophosphites.	147	— suspectes; conservation.	2
I		Méconine.	360
Iode.	38-122-129	Mélampyre.	474
— normal.	124	Ménispermine.	429
Iodoforme.	44	Ményanthine.	464-468
Iodures.	128	Ményanthol.	468
— d'amidon.	122-130	Mercure.	512-587
— d'ammonium.	122-130	— combinaisons.	572-580-587
— de cadmium et de potassium.	122-131	— dosage.	591
— de cadmium.	171	— recherche électrolytique.	584
— de bismuth et de potassium.	169	Mercurialine.	32
— de fer.	131	Métalloïdes halogènes.	112
— d'arsenic.	498	Métaux alcalins.	680-687
— de magnésium.	130	— alcalino-terreux.	680
— de mercure.	122-131		

Métaux, précipitation	491	Piment.	337-377-455
Méthylamine.	32	Pilocarpine.	212-328
Méthylconicine.	209-367-377	Pipérine.	199-201-277-278-455
Méthylstrychnine.	210	Platine.	572
Molybdène.	572	Platino-cyanure de potassium.	172
Morphine.	213-329-333-335-342	Poisons métalliques.	475
Muscarine.	323	Poivre cubèbe.	277
Myoconine.	205-212-309	— d'Espagne.	455
Myrrhe.	453	Populine.	202
N		Potasse, sels de.	691
Napelline.	306	— dosage.	692
Narcéine.	204-213-329-356-359	Plomb.	602-615
Narcotine.	211-329-342-345	— combinaisons.	606-610-615
Népaline.	208-212-307	— dosage.	617
Nériodoréine.	424	— dans l'eau.	612
Nériodorine.	424	— dans le vernis.	613
Nickel.	650	— dans le vin.	613
— alliages.	650	Procès-verbal.	3
— combinaisons.	651	Prussiate de potasse.	81-88-89
— dosage.	655	Ptomaines.	215
Nicotine.	209-366-369-370	Pyrocatechine.	201-736
Nitrite d'amyle.	52	Q	
Nitrobenzine.	36-63	Quassia.	468
Nitroglycérine.	61	Quassine.	464-468
Nitroprussiate de sodium.	89-173	Québrachine.	206-208-247
Noix vomique.	223-252	Quinidine.	210-260-266
O		Quinine.	207-210-260-263
Opium.	329-360	Quinoïdine.	271
Or.	569	Quinoline.	209-210-389
— combinaisons.	568	R	
— dosage.	571	Rapport.	3
Organes à examiner.	4	Réactifs.	13
Orpiment.	498-544	— des alcaloïdes.	164
Oxyacanthine.	208-280-284	— de Fröhde.	185
Oxydes alcalins.	691	Réalgar.	498-544
Oxyde de carbone.	93-100	Renonculol.	203
P		Résine d'aloès.	454
Palladium.	572	— de jalap.	453
Papavérine.	204-213-329-351-355	— de myrrhe.	454
Papiers arsenicaux.	506	— de scammonée.	454
— à filtres.	14	Résorcine.	201-736
Paraconicine.	373	Rhœadine.	360
Paraménispermine.	429	Rhinanthe.	473
Parilline.	427	Rhum.	53
Pâte phosphorée.	132	Rhue.	448
Péérine.	206-208-247	Rubidium.	693
Pétrole.	36	S	
Phosphore.	38-131	Sabadilline.	208-211-215
— du commerce.	146	Safran.	456
— ordinaire.	147	Sabatrine.	212-305
— rouge.	148	Salamandrine.	259
Phosphures.	147	Salicine.	214-277-469
Physostigmine.	323-325	Saligénine.	277
Pinipicine.	60	Saliréthine.	277
Picoline.	210-393	Salsepareille.	428
Picrotoxine.	429-430-432	Sanguinarine.	206-364
Pièces de conviction.	3	Santonine.	201-434

Saponine.	205-214-424	Taches d'acide azotique.	711
Sarracenia purpurea.	382	— argentiques.	525
Sarracénine.	209	— d'iode.	129
Scammonée.	453	Tannin.	730
Scille.	422-448	— réactif.	179
Scillaine.	422	Tapisseries, essai.	539
Scillipicrine.	422	Taxine.	211-393
Scillitoxine.	424	Teinture d'iode.	122-180
Scopolia.	399-401	Tétanocannabine.	362
Seigle ergoté.	381-471	Têtes de pavot.	211-329-348
Sel d'oseille.	722	Thalline.	208-392
Semen-contrà.	432	Thallium.	679
Sénégame.	205-214-427	Thebaine.	211-329-348-355
Serpents de Pharaon.	90-91	Théobromine.	204-272-276
Shikinine.	464	Thymol.	59
Silicates alcalins.	690-699	Titane.	572
Smilacine.	205-427	Tungstène.	572
Sodium, dosage.	693	Triméthylamine.	32-209-381-471
— (sels de).	693	Trisulfocarbonates alcalins.	51
Solanidine.	400-402-404		
Solanine.	213-399	U	
Spartéine.	209-380	Upas tieuté.	223
Staphisagrine.	312	Uranium.	671
Strontium (sels de).	685	Urari.	253
Strychnine.	207-210-223-229		
Sublimé corrosif, réactif.	177	V	
Sulfate d'indigo.	707	Vanadate d'ammonium.	487
Sulfites.	112	Vanadium.	572
Sullocyanure d'allyle.	91	Vératrine.	208-212-315
— d'ammonium.	90	Vératroidine.	313-322
— de mercure.	90-91	Vert de Scheele.	498-506
— de potassium.	90-172	— de Schweinfurt.	498-506
Sulfures alcalins.	700	Vésicants.	439
— d'arsenic.	498-544		
— de calcium.	700	Z	
— de carbone.	35-60	Zinc.	644-644
— d'iode.	122	— combinaisons.	641-645-647
Syringine.	206	— dosage.	649
Sulfo-antimoniade de sodium et d'anti- moine.	182	— normal.	647
		— dans le pain et le caoutchouc.	646
T			
Tabac.	376		

ERRATA

Page 204, ligne 2 en haut :

Au lieu de : Sa solution sulfurique, lisez : Sa solution dans l'acide sulfurique très étendu (1 : 50).

Même page, ligne 27 en haut : Même rectification.

Même page, lignes 4 et suiv. α , β , γ , δ , etc., il s'agit ici de solution dans l'acide sulfurique concentré.

Page 205, ligne 29 en haut :

Au lieu de : Il n'est pas alcaloïdique, lisez : Il est alcaloïdique.

Page 207, ligne 30 en haut :

Au lieu de : le résidu, lisez : la solution dans l'acide sulfurique.

Même page, ligne 2 en bas :

Au lieu de : l'acide sulfurique, lisez : l'acide azotique.

Page 208, ligne 17 en haut :

Mettez : après incolore.

Page 209, ligne 30 en haut :

Au lieu de : *cc* mettez *bb*.

Page 210, ligne 24 en haut :

Au lieu de : un peu d'acide fumant, lisez : un peu d'acide azotique fumant.

