

Précis de chimie légale :
guide pour la recherche des
poisons, l'examen des armes
à feu, l'analyse des cendres,
[...]

Naquet, Alfred (1834-1916). Auteur du texte. Précis de chimie légale : guide pour la recherche des poisons, l'examen des armes à feu, l'analyse des cendres, l'altération des écritures, des monnaies, des alliages, des denrées et la détermination des taches dans les expertises chimico-légales, à l'usage des médecins, pharmaciens, chimistes, experts, avocats, etc. / par A. Naquet,.... 1873.

1/ Les contenus accessibles sur le site Gallica sont pour la plupart des reproductions numériques d'oeuvres tombées dans le domaine public provenant des collections de la BnF. Leur réutilisation s'inscrit dans le cadre de la loi n°78-753 du 17 juillet 1978 :

- La réutilisation non commerciale de ces contenus est libre et gratuite dans le respect de la législation en vigueur et notamment du maintien de la mention de source.
- La réutilisation commerciale de ces contenus est payante et fait l'objet d'une licence. Est entendue par réutilisation commerciale la revente de contenus sous forme de produits élaborés ou de fourniture de service.

[CLIQUER ICI POUR ACCÉDER AUX TARIFS ET À LA LICENCE](#)

2/ Les contenus de Gallica sont la propriété de la BnF au sens de l'article L.2112-1 du code général de la propriété des personnes publiques.

3/ Quelques contenus sont soumis à un régime de réutilisation particulier. Il s'agit :

- des reproductions de documents protégés par un droit d'auteur appartenant à un tiers. Ces documents ne peuvent être réutilisés, sauf dans le cadre de la copie privée, sans l'autorisation préalable du titulaire des droits.
- des reproductions de documents conservés dans les bibliothèques ou autres institutions partenaires. Ceux-ci sont signalés par la mention Source gallica.BnF.fr / Bibliothèque municipale de ... (ou autre partenaire). L'utilisateur est invité à s'informer auprès de ces bibliothèques de leurs conditions de réutilisation.

4/ Gallica constitue une base de données, dont la BnF est le producteur, protégée au sens des articles L341-1 et suivants du code de la propriété intellectuelle.

5/ Les présentes conditions d'utilisation des contenus de Gallica sont régies par la loi française. En cas de réutilisation prévue dans un autre pays, il appartient à chaque utilisateur de vérifier la conformité de son projet avec le droit de ce pays.

6/ L'utilisateur s'engage à respecter les présentes conditions d'utilisation ainsi que la législation en vigueur, notamment en matière de propriété intellectuelle. En cas de non respect de ces dispositions, il est notamment passible d'une amende prévue par la loi du 17 juillet 1978.

7/ Pour obtenir un document de Gallica en haute définition, contacter utilisation.commerciale@bnf.fr.

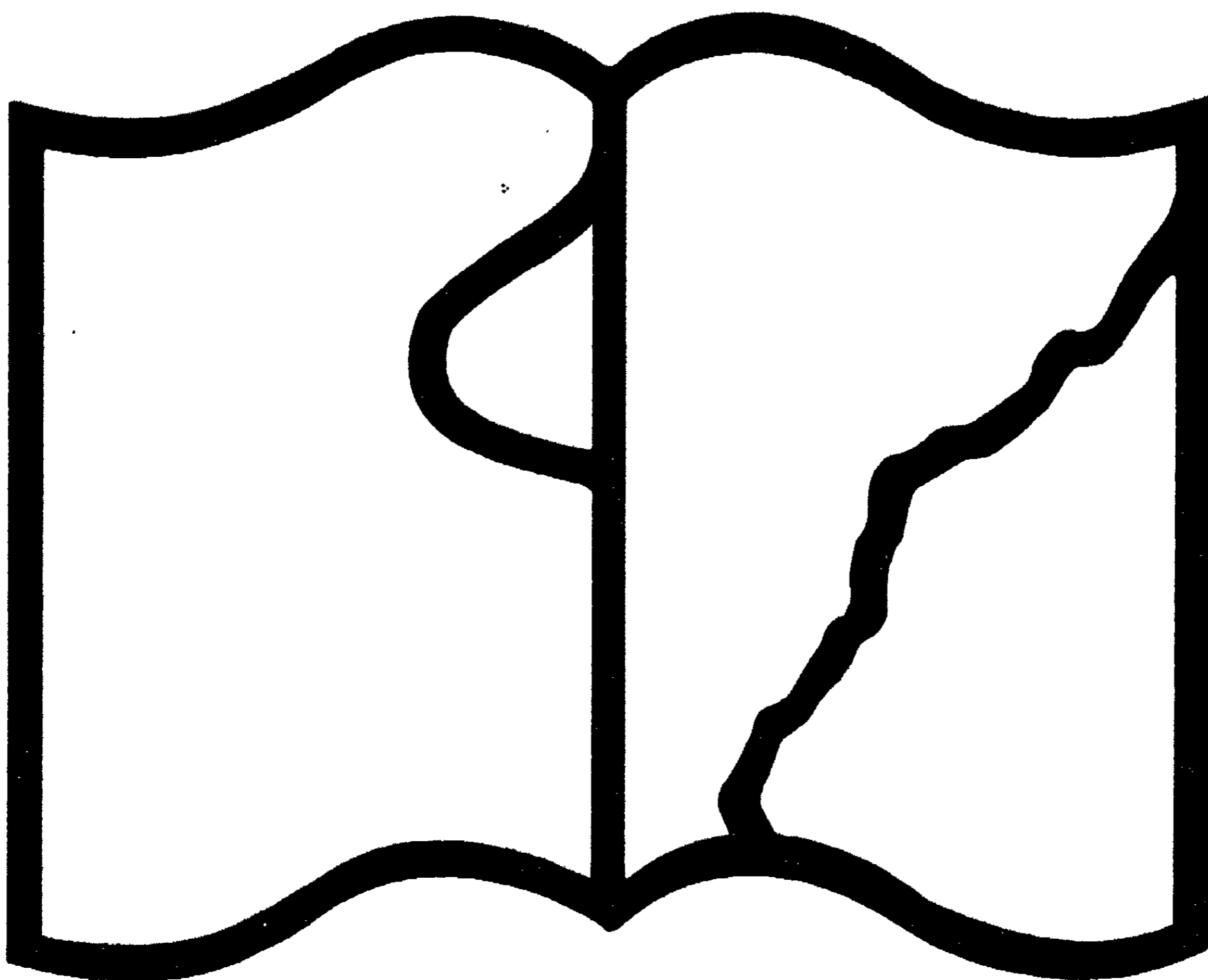
NAQUET, ALFRED

Précis de chimie légale

”
“

F. Savy

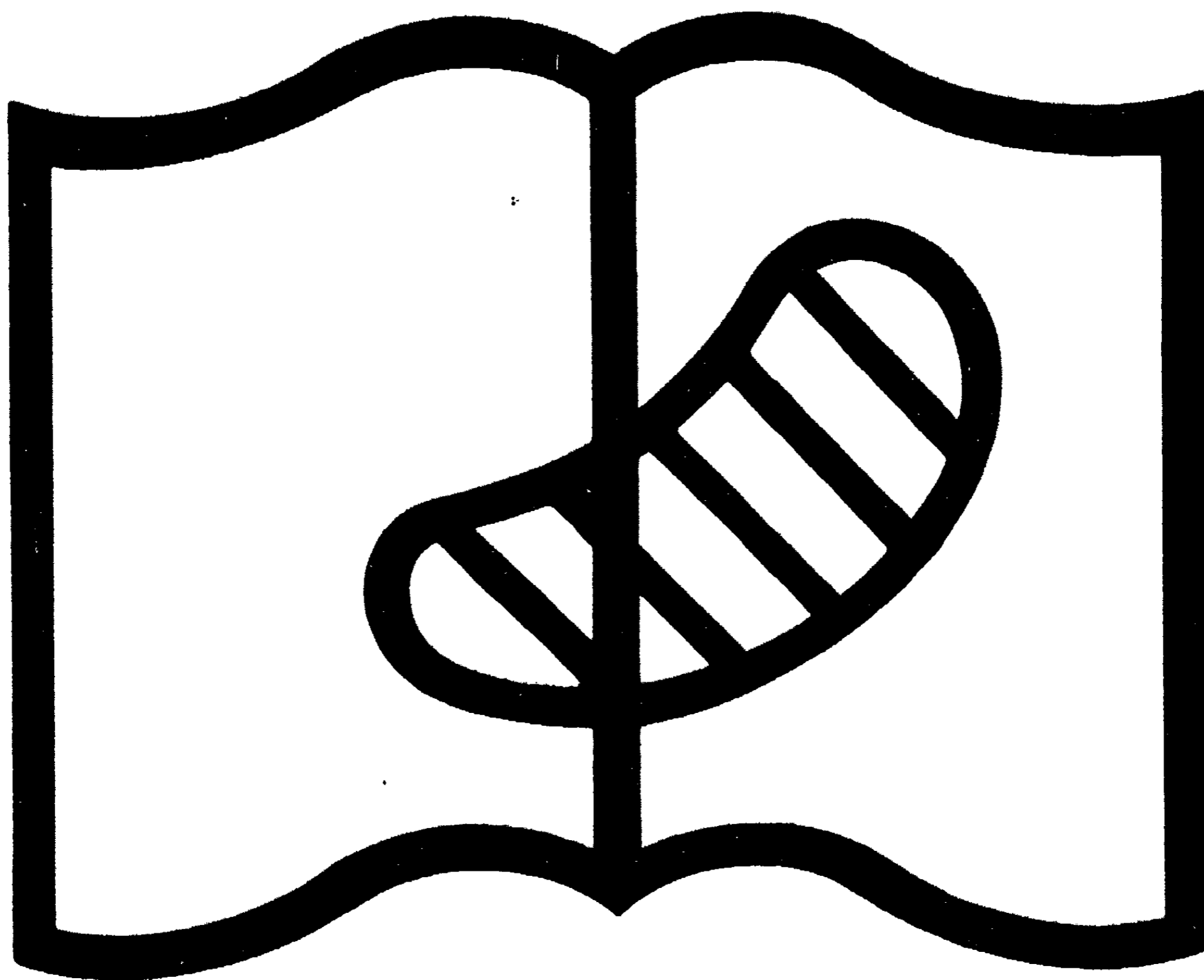
Paris 1873



**Symbole applicable
pour tout, ou partie
des documents microfilmés**

Texte détérioré — reliure défectueuse

NF Z 43-120-11



**Symbole applicable
pour tout, ou partie
des documents microfilmés**

Original illisible

NF Z 43-120-10

PRÉCIS

DE

CHIMIE LÉGALE

DU MÊME AUTEUR

PRINCIPES DE CHIMIE

FONDÉE SUR LES THÉORIES MODERNES

DEUXIÈME ÉDITION

Revue et considérablement augmentée

2 vol. in-18 de 1,100 pages, avec figures dans le texte . . . 10 fr.

Une première édition épuisée en dix-huit mois, des traductions en anglais, en allemand, témoignent de l'opportunité du livre de M. Naquet et de la faveur avec laquelle il a été accueilli.

COURS DE CHIMIE PRATIQUE, ANALYTIQUE TOXICOLOGIQUE, ANIMALE

À l'usage des médecins, pharmaciens, étudiants en médecine et en pharmacie, chimistes

PAR W. ODLING

TRADUIT DE L'ANGLAIS SUR LA 3^e ÉDITION, PAR A. NAQUET

1 vol. in-18 avec 71 figures dans le texte. . . . 4 fr. 50

Depuis plusieurs années déjà, les étudiants sont exercés aux manipulations chimiques, et ces manipulations paraissent même devoir prendre une extension considérable. En présence de ce fait nouveau dans l'enseignement, nous avons pensé qu'un livre renfermant tout ce que les étudiants ont besoin d'apprendre dans leurs manipulations et rien de plus; qu'un livre capable de servir de guide de laboratoire répondait à un besoin réel. Nous ne pouvions mieux le faire que de traduire en français pour cet usage, le *Cours de chimie pratique* de M. Odling. L'auteur possède en effet une clarté, une méthode que l'on pourrait atteindre, mais que certainement on ne saurait dépasser.

DES SUCRES

Brochure in-8 de 82 p. 1 fr. 50

FRESENIUS (Remigius)

Professeur de chimie à l'Université de Wiesbaden.

TRAITÉ D'ANALYSE CHIMIQUE QUALITATIVE

Des opérations chimiques, des réactifs et de leur action sur les corps les plus répandus, essais au chalumeau, analyse des eaux potables, des eaux minérales, du sol, des engrais, etc. Recherches chimico-légales, analyse spectrale, traduit de l'allemand sur la 15^e édition, par M. Fontroux, professeur de chimie à la Faculté des sciences de Nancy, Paris, 1871. 1 vol. grand in-18, avec figures dans le texte, et un spectroscope colorié 6 fr.

Je regarde ce précieux ouvrage comme très-utile pour l'enseignement dans les diverses Facultés, pour les médecins et les pharmaciens. Je recommande ce livre à tous, étudiants et chimistes, même à ceux qui possèdent déjà des traités plus complets d'analyse. J. L. R. DRO.

TRAITÉ D'ANALYSE CHIMIQUE QUANTITATIVE

Traité du dosage et de la séparation des corps simples et composés les plus usités en pharmacie, dans les arts et en agriculture, analyse par les liqueurs titrées, analyse des eaux minérales, des cendres végétales, des sols, des engrais, des minerais métalliques, des fontes, dosage des sucres, alcalimétrie, chlorométrie, etc., traduit sur la 6^e édition allemande, par M. Fontroux, professeur de chimie à la faculté des sciences de Nancy, Paris, 1875. 1 vol. petit in-8 de 1,000 pages, avec 250 figures dans le texte. 15 fr.

PARIS. — IMP. SIMON RAÇON ET COMP., RUE D'ESPÉRANTH, 4

PRÉCIS *Cm 5417*

DE

CHIMIE LÉGALE

GUIDE POUR LA RECHERCHE DES POISSONS
L'EXAMEN DES ARMES A FEU, L'ANALYSE DES CENDRES
L'ALTÉRATION DES ÉCRITURES, DES MONNAIES, DES ALLIAGES
DES DENRÉES ET LA DÉTERMINATION DES TACHES

DANS LES EXPERTISES CHIMICO-LÉGALES

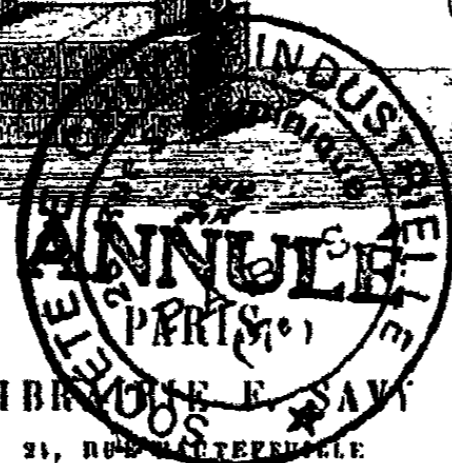
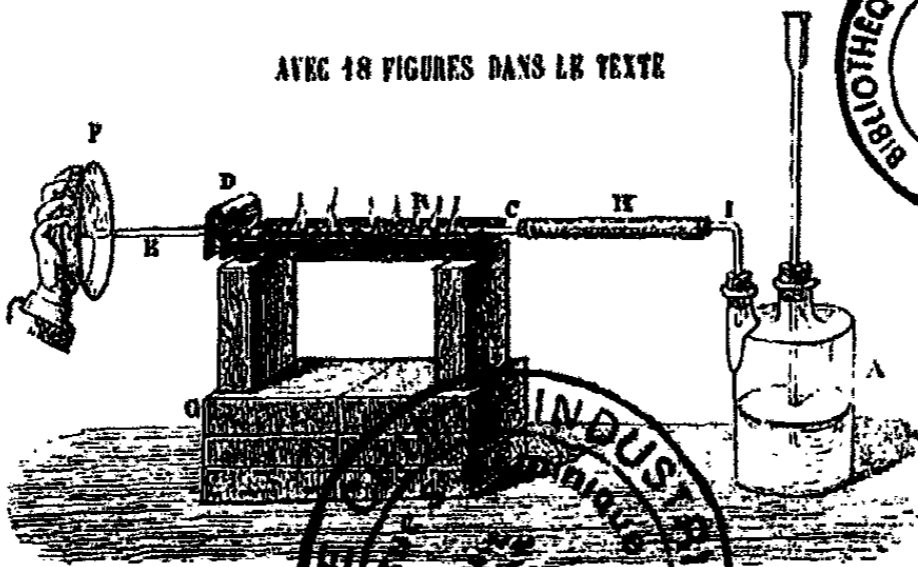
A L'USAGE DES MÉDECINS, PHARMACIENS, CHIMISTES, EXPERTS, AVOCATS, ETC.

PAR

A. NAQUET

Professeur agrégé de la Faculté de médecine de Paris

AVEC 18 FIGURES DANS LE TEXTE



1873

ANNULE droits réservés

PRÉFACE

Dans le livre que nous offrons aujourd'hui au public, nous nous sommes moins attaché à décrire en détail, minutieusement, les méthodes spéciales auxquelles doit recourir l'expert dans tel ou tel cas déterminé, qu'à indiquer une méthode générale, pouvant diriger le chimiste lorsqu'il ne possède aucune donnée capable de le guider, de l'éclairer dans ses recherches.

Cette méthode générale fait en effet complètement défaut jusqu'à ce jour. Les ouvrages de chimie légale que nous possédons se perdent dans les détails relatifs à chaque cas particulier, et laissent un vide absolu dans l'esprit de l'élève qui se demande comment procéderait le chimiste si des circonstances étrangères à la chimie ne venaient pas le diriger dans ses expériences.

PRÉFACE.

C'est pour combler cette lacune que nous nous sommes décidé à publier ce précis de chimie légale.

Nous n'avons d'ailleurs point négligé les détails particuliers à chaque poison, à chaque question spéciale. Nous en avons dit assez sur chacun de ces points pour que notre livre puisse suffire aussi bien au chimiste qui est chargé d'une expertise qu'à l'étudiant qui prépare un examen. Nous avons élagué l'inutile... voilà tout.

Au public de juger si notre œuvre était opportune!...

Septembre 1872.

PRÉCIS
DE
CHIMIE LÉGALE

On donne le nom de chimie légale à un ensemble de connaissances chimiques qui permettent de résoudre les questions posées par la justice. Les problèmes que l'expert chimiste a le plus souvent à résoudre ont trait aux empoisonnements. Lorsqu'il s'agit de constater les symptômes ou les lésions anatomiques déterminées par l'ingestion d'un poison, c'est au médecin légiste que l'on s'adresse. Mais lorsqu'il s'agit de découvrir des substances toxiques dans les organes d'un cadavre, dans les vomissements d'un malade, ou même partout ailleurs, c'est au chimiste légiste que l'on doit avoir recours. Ces recherches exigent en effet une grande habitude des manipula-

tions, et si bien décrites que soient dans les ouvrages les méthodes analytiques, on courrait le risque de voir commettre de graves erreurs si l'on confiait l'analyse à des personnes inexpérimentées.

La recherche des poisons, quoique étant la plus importante de celles que l'on peut poser à un chimiste légiste, n'est point cependant la seule, et il serait même difficile de prévoir, *a priori*, toutes celles qui peuvent se présenter. En dehors de celles qui sont relatives aux empoisonnements, les questions les plus ordinaires sont :

- 1° L'examen des armes à feu ;
- 2° L'analyse des cendres d'un foyer dans le but de découvrir si l'on y a brûlé un cadavre ;
- 3° L'altération des écritures, des monnaies, des alliages précieux ;
- 4° L'analyse des denrées alimentaires ;
- 5° L'examen des taches de sperme et de sang.

Il est évident que chacune de ces questions exigerait un long développement que les limites de cet ouvrage ne nous permettent pas de lui donner. Nous traiterons chacune d'elles le plus brièvement possible, mais de manière cependant à donner une idée très-exacte des méthodes employées, et en laissant à l'expert le soin d'approprier ces méthodes aux divers cas qui peuvent se présenter à lui. Nous commencerons par l'étude de la recherche des substances toxiques.

Les poisons peuvent quelquefois être rencontrés en nature soit dans l'estomac ou dans les intestins, soit aussi dans des fioles trouvées dans l'appartement de la victime ou de l'assassin. Dans ce cas on n'a qu'à identifier ces substances, en se rappelant, leurs caractères chimiques, qui sont décrits dans tous les traités de chimie générale, ou leurs caractères botaniques ou zoologiques, si c'est à des substances végétales ou à des animaux, comme la cantharide, je suppose, que l'assassin a eu recours. Le problème est alors des plus simples : s'il y a lieu de faire une analyse, cette analyse, bornée à l'examen d'un petit nombre de réactions, ne présente aucune difficulté sérieuse. Nous ne nous en occuperons pas ici, d'autant que les méthodes analytiques sont identiquement les mêmes que celles que l'on emploie dans les cas plus compliqués, à cette différence près, qu'au lieu d'extraire la substance vénéneuse des organes au moyen d'opérations longues et minutieuses, pour les identifier ensuite, on peut passer immédiatement à cette identification. Ce que nous dirons des cas compliqués s'applique donc aux cas les plus simples.

S'il s'agit de découvrir un poison mélangé avec les substances organiques que l'on rencontre dans l'estomac, ou même absorbé et intimement uni aux tissus des divers organes, le problème devient plus difficile. Cependant, lorsqu'on a des données étrangères à la chimie qui mettent sur la voie du poison, lorsque les recherches doivent se borner à constater si une substance déterminée existe ou n'existe pas dans les

organes d'un cadavre, on a des méthodes sûres qui permettent d'arriver assez rapidement au résultat.

Mais lorsque l'expert chimiste n'est guidé par aucune donnée étrangère; lorsqu'on lui pose simplement cette question: — Ya-t-il eu empoisonnement? — sans rien spécifier relativement à la nature du poison, la difficulté devient extrême. Jusqu'ici la plupart des ouvrages de toxicologie donnent, en effet, d'excellentes méthodes particulières pour rechercher un poison spécial; mais aucun ne donne une bonne méthode générale que puisse suivre l'expert chimiste avec certitude de ne rien omettre. Ils abandonnent la solution du problème à l'habileté, j'allais presque dire à l'intuition de l'expert qui peut, après tout, faire défaut bien souvent.

Frappé de cette lacune, nous proposâmes, en 1859, une méthode générale dans une thèse inaugurale présentée à la Faculté de médecine. C'est cette méthode que nous reproduisons aujourd'hui, après lui avoir fait subir de très-légères modifications. Avant d'exposer la méthode générale, nous exposerons toutefois les méthodes spéciales qui permettent de trouver les divers poisons en particulier.

Lorsque les poisons ont été mélangés avec des substances organiques, il faut avant tout les en séparer, parce que ces substances pourraient masquer leurs réactions. Lorsque le poison est lui-même organique, on emploie pour effectuer cette séparation des procédés variés suivant les cas. Mais lorsque la substance est minérale, lorsqu'il s'agit, par exemple,

de retrouver un métal, le moyen de séparation le plus simple consiste à détruire la substance organique. C'est par l'exposition des divers procédés propres à détruire les matières organiques que nous commencerons.

**PROCÉDÉS DE DESTRUCTION DES MATIÈRES
ORGANIQUES****PROCÉDÉ DE DESTRUCTION PAR L'ACIDE AZOTIQUE.**

Pour détruire les organes par ce procédé, on commence par chauffer, dans une capsule de porcelaine, une quantité d'acide azotique égale à peu près à une fois et demie le poids de l'organe à détruire, à moins que celui-ci ne soit un foie ou un cerveau, auquel cas le poids de l'acide azotique doit s'élever à quatre et jusqu'à six fois ce poids.

Quand l'acide est chaud on y ajoute, par petites portions, l'organe que l'on veut détruire, et que l'on a préalablement coupé en morceaux. Celui-ci ne tarde pas à entrer en dissolution, pendant qu'il se dégage des vapeurs rutilantes. Quand toute la matière organique est dissoute, on achève d'évaporer, et l'on décante le charbon obtenu, que l'on reprend ensuite, selon la matière que l'on recherche, soit par l'eau, soit par de l'eau aiguisée d'acide azotique.

De nombreux reproches ont été adressés à ce procédé ; mais celui qui est assurément le plus mérité, c'est que le charbon imbibé d'acide azotique prend feu facilement, et risque de déflager et d'être projeté hors de la cornue. C'est là un véritable inconvénient, que l'on ne saurait toujours éviter en agitant continuellement la matière. Il est vrai que M. Filhol dit le prévenir en ajoutant quelques gouttes (de 10 à 15) d'acide sulfurique à l'acide azotique dont on fait usage. Je ne me prononcerai pas sur ce point, ne l'ayant point expérimenté. S'il était réel, le procédé de destruction dont nous parlons deviendrait un des bons procédés, parce qu'il s'appliquerait à la recherche de tous les poisons minéraux, et non pas seulement à celle de quelques corps.

DESTRUCTION PAR L'ACIDE SULFURIQUE.

On traite les matières solides qu'il s'agit de décomposer par un cinquième de leur poids d'acide sulfurique concentré, et l'on chauffe : tout devient liquide ; on chasse l'excès d'acide par la chaleur, et il reste un charbon spongieux que l'on traite différemment, selon le métal dont il s'agit de constater la présence. Si celui-ci est de ceux dont le sulfate est fixe et soluble, on reprend immédiatement par l'eau ; si au contraire il y a lieu de penser que le sulfate a été décomposé ; on reprend par l'acide azotique étendu ; enfin si c'est l'arsenic que l'on recherche, on asperge le charbon d'acide azotique, que l'on évapore ensuite afin de faire

passer ce métalloïde à l'état d'acide arsénique, puis on traite le résidu bien pulvérisé par l'eau distillée bouillante.

On a fait à ce procédé une objection sérieuse dans la recherche de l'arsenic, c'est que le charbon sulfurique retient presque constamment de l'acide sulfurique, reconnaissable au moyen du permanganate de potasse. Or cet acide, réduit par l'hydrogène, peut donner naissance à du sulfure d'arsenic insoluble et empêcher ainsi le poison de se révéler à l'appareil de Marsh, s'il n'en existe que de faibles quantités. Vainement M. Gaultier de Claubry répond-il à cela qu'il n'a jamais trouvé d'acide sulfurique : une expérience affirmative vaut dans ces cas vingt expériences négatives. Ce n'est pas tout : les matières que l'on désorganise contiennent presque toujours des chlorures qui, en présence de l'acide sulfurique et d'un composé arsenical, peuvent donner du chlorure d'arsenic volatil qu'on s'expose à perdre. Sans doute cet inconvénient est moins sérieux que le précédent, puisqu'on peut opérer en vase clos et recueillir les vapeurs qui se dégagent en les condensant dans un récipient ; mais dans tous les cas il allonge l'opération.

Enfin nous reprochons surtout à ce procédé de n'être pas assez général et d'avoir un usage presque restreint au cas d'un empoisonnement par l'arsenic, puisque, dans les autres circonstances, on ne peut l'employer qu'en le faisant suivre d'un traitement nouveau pour redissoudre le métal dont le sulfate s'est décomposé.

DESTRUCTION PAR L'AZOTATE DE POTASSE.

Au début de l'emploi de cette méthode, on faisait fondre de l'azotate de potasse dans un creuset, et l'on projetait petit à petit sur la masse en fusion la substance qu'il s'agissait de brûler, et qui devenait ainsi complètement blanche; mais on ne tarda pas à s'apercevoir que, par suite du mélange imparfait de la substance organique avec le nitre destiné à en opérer la combustion, on était obligé d'employer une quantité trop considérable de ce dernier; et Orfila, pour remédier à cet inconvénient, corrigea le procédé comme il suit :

Il proposa de placer l'organe dans une capsule avec 0,10 de potasse caustique, et une quantité d'eau variable suivant le poids de l'organe, puis d'ajouter une quantité d'azotate de potasse égale environ à deux fois le poids de l'objet que l'on veut brûler, et enfin d'évaporer à siccité. Le résidu de cette évaporation est ensuite projeté par pincées dans un creuset de Hesse chauffé au rouge et l'on attend que la portion que l'on vient d'y verser soit devenue complètement blanche avant d'en remettre une nouvelle portion.

Qu'on ait opéré la destruction de l'une ou de l'autre manière, on verse la masse fondue dans une capsule de porcelaine qu'on a eu le soin de chauffer pour l'empêcher de casser. On détache ce qui reste dans le creuset avec un peu d'eau distillée qu'on y fait bouillir; on ajoute cette liqueur à ce que l'on a versé dans

la capsule, puis on traite le tout par l'acide sulfurique, et l'on chauffe jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses. Ces vapeurs, en effet, pourraient, dans la recherche de l'arsenic par la méthode de Marsh, occasionner une explosion.

Lorsque tout l'acide azotique est expulsé, on laisse refroidir la liqueur, et la majeure partie du sulfate de potasse cristallise; on filtre et on lave le sel qui reste sur le filtre, d'abord avec un peu d'eau distillée, puis avec de l'alcool concentré, qu'on chasse ensuite par ébullition de la liqueur filtrée.

Ce procédé n'est guère applicable qu'à la recherche de l'arsenic, parce que, dans les autres circonstances, cette masse de sel potassique que l'on introduirait dans la liqueur ne pourrait que nuire à la netteté des réactions. Quant à la recherche de l'arsenic, elle n'en réclame pas impérieusement l'emploi; bien au contraire, puisqu'on est obligé de séparer par le filtre le sulfate de potasse, qui sans cela formerait un sel double zincico-potassique, lequel, en se déposant sur le zinc de l'appareil de Marsh, empêcherait le dégagement d'hydrogène. Or tout chimiste sait trop combien il est difficile de bien laver un précipité pour ne pas craindre de perdre de l'arsenic par ce moyen.

DESTRUCTION PAR LA POTASSE ET L'AZOTATE DE CHAUX.

Dans cette méthode, on commence par chauffer les substances organiques avec de l'eau et 10 à 15 pour 100 de leur poids de potasse caustique. Quand elles

sont désagrégées, on y ajoute de l'azotate de chaux et l'on évapore à siccité; on approche ensuite un charbon incandescent du charbon obtenu; celui-ci brûle alors complètement, et le résidu, parfaitement blanc, repris par l'acide chlorhydrique, donne une liqueur claire, sur laquelle on peut rechercher les poisons. Ce procédé présente l'incontestable avantage de détruire parfaitement les substances organiques, et de ne pas donner lieu à cette quantité de sulfate de potasse dont on était obligé de se débarrasser dans le procédé précédent, mais il présente l'inconvénient d'introduire une foule de substances étrangères dans la matière à analyser, ce qui est toujours un danger. La pureté *absolue* des réactifs est un idéal qu'on ne peut pas être toujours sûr d'atteindre, et par suite moins nombreux et plus aisément purifiables sont les réactifs dont on fait usage, plus sûrs sont les résultats de l'analyse.

DESTRUCTION PAR LA POTASSE ET L'ACIDE AZOTIQUE.

On avait proposé, au lieu d'employer de l'azotate de potasse, de dissoudre les substances organiques dans la potasse et de saturer ensuite par l'acide azotique. Il est évident que ce procédé est plus compliqué que la destruction pure et simple par l'azotate de potasse, sur lequel il ne présente d'ailleurs aucun avantage.

DESTRUCTION PAR LE CHLORATE DE POTASSE.

On mêle la substance avec son poids environ d'acide chlorhydrique pur, puis on ajoute de l'eau de manière

à avoir une bouillie claire; cela fait, on verse dans le mélange, de cinq en cinq minutes, 2 grammes environ de chlorate de potasse. Lorsque l'opération est achevée, on jette le tout sur un filtre, on lave ce qu'il retient jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus acides; on évapore la liqueur filtrée, on y ajoute une quantité d'acide sulfureux dissous dans l'eau telle, que l'odeur de ce dernier corps soit persistante; puis on fait bouillir pendant une heure pour chasser tout l'excès d'acide sulfureux. La liqueur que l'on obtient ainsi est propre à la recherche de l'arsenic comme à celle des autres métaux. Ce procédé est un des meilleurs que l'on puisse mettre en œuvre pour opérer la destruction des substances organiques. Le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique sont en effet des réactifs que l'on peut obtenir très-purs l'un et l'autre. Il présente cependant l'inconvénient de donner l'argent et le plomb à l'état insoluble.

DESTRUCTION PAR LE CHLORE.

M. Jacquelin a proposé, dans la recherche de l'arsenic, de détruire les matières organiques par un courant de chlore. Voici comment il conseille d'opérer.

On broie ces matières dans un mortier, on les met ensuite en suspension dans de l'eau, et l'on place cette bouillie dans un flacon que l'on fait traverser par un courant de chlore gazeux; on continue l'action de ce gaz jusqu'à ce que toute la matière organique se

soit déposée dans le fond du ballon en flocons incolores ; on arrête alors le courant gazeux, et l'on bouche bien le flacon. La liqueur, abandonnée à elle-même pendant vingt-quatre heures, doit encore posséder une forte odeur de chlore ; on la filtre, on la concentre dans un récipient, afin de ne pas perdre de chlorure d'arsenic, et elle est propre aux recherches qui doivent faire découvrir le poison.

Ce procédé n'a point le degré de généralité que nous désirerions, et, de plus, il présente l'inconvénient grave d'être d'une pratique assez longue.

DESTRUCTION PAR L'EAU RÉGALE.

Cette méthode est très-simple : on place de l'eau régale dans une cornue tubulée munie de son récipient, et l'on y ajoute la matière que l'on veut détruire après l'avoir coupée par petits morceaux ; l'action commence aussitôt ; si on ne la trouve pas assez vive, on l'active en plaçant quelques charbons au-dessous de la cornue ; il se produit alors une vive effervescence, et bientôt tout ce qui n'était pas substance grasse est détruit : ces dernières seules résistent à l'action de l'eau régale, qui ne les attaquerait qu'à la condition de se prolonger pendant longtemps.

Quand on a fini, on enlève le feu, on démonte l'appareil, on ajoute les liqueurs condensées dans le récipient à celles qui sont restées dans la cornue, et on les fait refroidir dans un vase ouvert ; les substances grasses viennent alors se prendre en une croûte solide au-

dessus de la liqueur ; on les enlève, on les lave à l'eau distillée ; on mêle les eaux de lavage au reste du liquide suspect, et l'on peut sur celui-ci faire toutes les recherches propres à déceler les divers poisons métalliques. Pour les cas où l'on veut rechercher l'arsenic, M. Gaultier de Claubry conseille de saturer la liqueur, et de la faire ensuite bouillir avec de l'acide sulfurique jusqu'à expulsion complète des acides azotique et chlorhydrique.

[DIALYSE.]

La dialyse est une méthode qui a été introduite dans la science par M. Graham. Elle permet de distinguer toute une classe de corps, les cristalloïdes, d'une autre classe de corps, les colloïdes. Le type des corps colloïdes est l'albumine, la gélatine et les substances analogues ; les substances cristalloïdes sont, au contraire, des corps susceptibles de cristalliser soit directement, soit dans leurs composés, ou tout au moins, quand ce sont des corps liquides, qui jouiraient de ces propriétés s'ils étaient solides. M. Graham a découvert que, si l'on met une solution aqueuse contenant un mélange de corps colloïdes et de corps cristalloïdes dans un vase dont une des parois est formée par du papier parchemin ou par une membrane animale, et qu'on plonge ce premier vase dans un second vase plein d'eau pure, toutes les substances cristalloïdes contenues dans le premier vase passent

à travers la membrane poreuse, et se retrouvent, au bout de vingt-quatre heures, dans l'eau du second, tandis que les substances colloïdes restent en totalité au-dessus de la membrane.

Les matières animales qu'il s'agit d'éliminer dans les recherches toxicologiques étant colloïdes, et les substances toxiques étant d'ordinaire cristalloïdes, il est évident que la dialyse peut servir à les séparer. Voici comment on opère.

On prend un cylindre en bois, ou mieux en gutta-percha (fig. 1), de 5 centimètres de hauteur, et de 20 à 25 centimètres de diamètre. On applique sur l'une des ouvertures du cylindre un morceau de

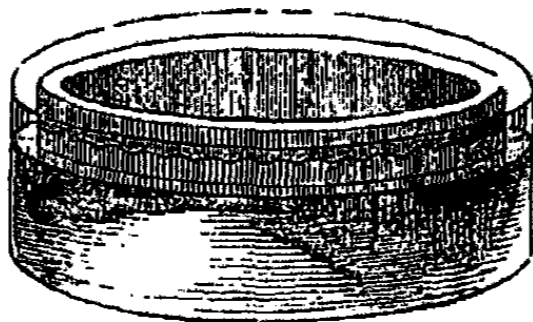
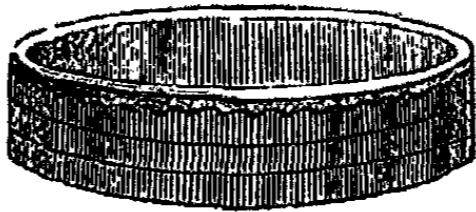


Fig. 1.

papier parchemin mouillé qu'on attache fortement, et qui, après s'être resserré en se desséchant, ferme complètement cette ouverture. Si l'on remarquait des solutions de continuité, il faudrait les boucher avec du blanc d'œuf que l'on coagulerait par la chaleur.

Cela fait, on verse dans cet appareil, auquel on donne le nom de dialyseur, les organes coupés en mor-

ceaux, les matières trouvées dans les intestins, etc., après les avoir laissés séjourner dans l'eau pendant vingt-quatre heures à 32 degrés, ou même après les avoir fait digérer dans un acide étendu, si l'on y soupçonne la présence des alcaloïdes. Le tout doit former une couche de 2 centimètres au plus. Le dialyseur est ensuite placé dans un vase plein d'eau pure. Après vingt-quatre heures, les trois quarts des substances

crystalloïdes sont passés dans l'eau extérieure. On concentre celle-ci au bain-marie et l'on en fait l'analyse.

Les matières restées dans le dialyseur sont ensuite détruites par l'un des procédés précédemment décrits, pour servir à la recherche des composés métalliques insolubles.

Au lieu de l'appareil ci-dessus, on peut employer celui qui est représenté figure 2. On place alors le liquide à dialyser dans un vase en forme de cloche ou-



Fig. 2.

vert en haut et fermé en bas avec du parchemin, qui plonge lui-même dans l'eau que contient un vase plus grand, au milieu duquel il est suspendu. L'opération s'exécute d'ailleurs de la même manière qu'avec l'appareil représenté dans la figure 1.

II

RECHERCHE DES POISONS DONT ON SOUPÇONNE L'EXISTENCE

RECHERCHE DE L'ARSENIC.

On a souvent, en médecine légale, à constater la présence de l'arsenic dans les organes de cadavres qu'on croit avoir succombé à un empoisonnement. Comme il se trouve mélangé, dans ces cas, à une foule de substances qui en masquent les réactions, il est indispensable de l'en séparer pour constater sur lui, après l'avoir isolé, toutes les propriétés qui le caractérisent. Nous allons passer en revue les différentes méthodes dont on peut faire usage pour arriver à ce résultat.

Elles sont au nombre de trois : l'une antérieure au procédé de Marsh, le procédé de Marsh, et une troisième enfin qui est postérieure à ce procédé et que nous devons à M. Raspail.

MÉTHODE ANTÉRIEURE AU PROCÉDÉ DE MARSH.

Les matières que l'on soupçonnait de contenir de l'arsenic étaient bouillies avec de l'eau aiguisée de potasse très-pure ; puis on filtrait, on sursaturait la liqueur par de l'acide chlorhydrique, et l'on y faisait passer un courant d'hydrogène sulfuré. Si la matière contenait de l'arsenic, celui-ci ne tardait pas à se déposer à l'état de sulfure jaune ; quelquefois, lorsque les liqueurs étaient trop étendues, ce précipité ne se formait pas, et la dissolution se colorait simplement en jaune, mais il suffisait toujours d'une courte ébullition pour que le sulfure se déposât ; on le recueillait sur un filtre, on le lavait bien à l'eau bouillante, puis on le détachait du filtre, s'il était assez abondant pour que cela fût possible ; sinon on le dissolvait dans de l'ammoniaque, que l'on évaporait ensuite sur un verre de montre. Le sulfure d'arsenic ainsi recueilli était projeté dans un tube fermé par une de ses extrémités, et contenant de l'azotate de potasse en fusion, qui transformait le composé arsenical en un mélange de sulfate et d'arséniate de potasse. Lorsque la transformation était complète (au bout d'un quart d'heure environ), on dissolvait la matière dans l'eau, et l'on versait dans cette liqueur de l'eau de chaux, qui précipitait l'arsenic à l'état d'arséniate de chaux ; ce précipité était à son tour recueilli, puis placé dans un second tube, après avoir été mélangé avec du charbon. On recouvrait le mélange de quel-

ques morceaux de charbon, et l'on chauffait au rouge la partie du tube qui contenait ces derniers; on portait ensuite la flamme sous la partie où se trouvait le composé arsenical; l'acide arsénique était réduit, et il ne tardait pas à se déposer sur les parties froides du tube un anneau miroitant d'arsenic métalloïdique, sur lequel on pouvait constater toutes les propriétés de ce corps.

Cette méthode, telle que nous venons de la décrire, n'est plus employée, mais souvent encore, surtout lorsqu'on suppose l'arsenic mélangé avec d'autres métaux, on a recours à la précipitation des composés arsenicaux par l'hydrogène sulfuré. Seulement on détruit la matière organique par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique, avant d'opérer la précipitation. Celle-ci exige, pour être complète, que l'on fasse passer le courant de gaz sulfhydrique pendant douze heures, à travers la liqueur maintenue à 70 degrés, et que l'on abandonne ensuite le liquide à une douce chaleur, jusqu'à ce que l'odeur d'acide sulfhydrique ait disparu, la fiole étant bouchée avec du papier seulement. On débarrasse le précipité des autres métaux, comme il sera dit à l'analyse générale, on le recueille sur un filtre et on le dissout dans l'ammoniaque. Le liquide est évaporé, comme précédemment, dans une petite capsule, et on réduit enfin le résidu de sulfure pour en extraire l'arsenic métallique.

Cette réduction s'exécute d'une manière un peu différente de celle que nous avons décrite ci-dessus. On

fond le précipité avec un mélange de carbonate de soude et de cyanure de potassium dans un courant

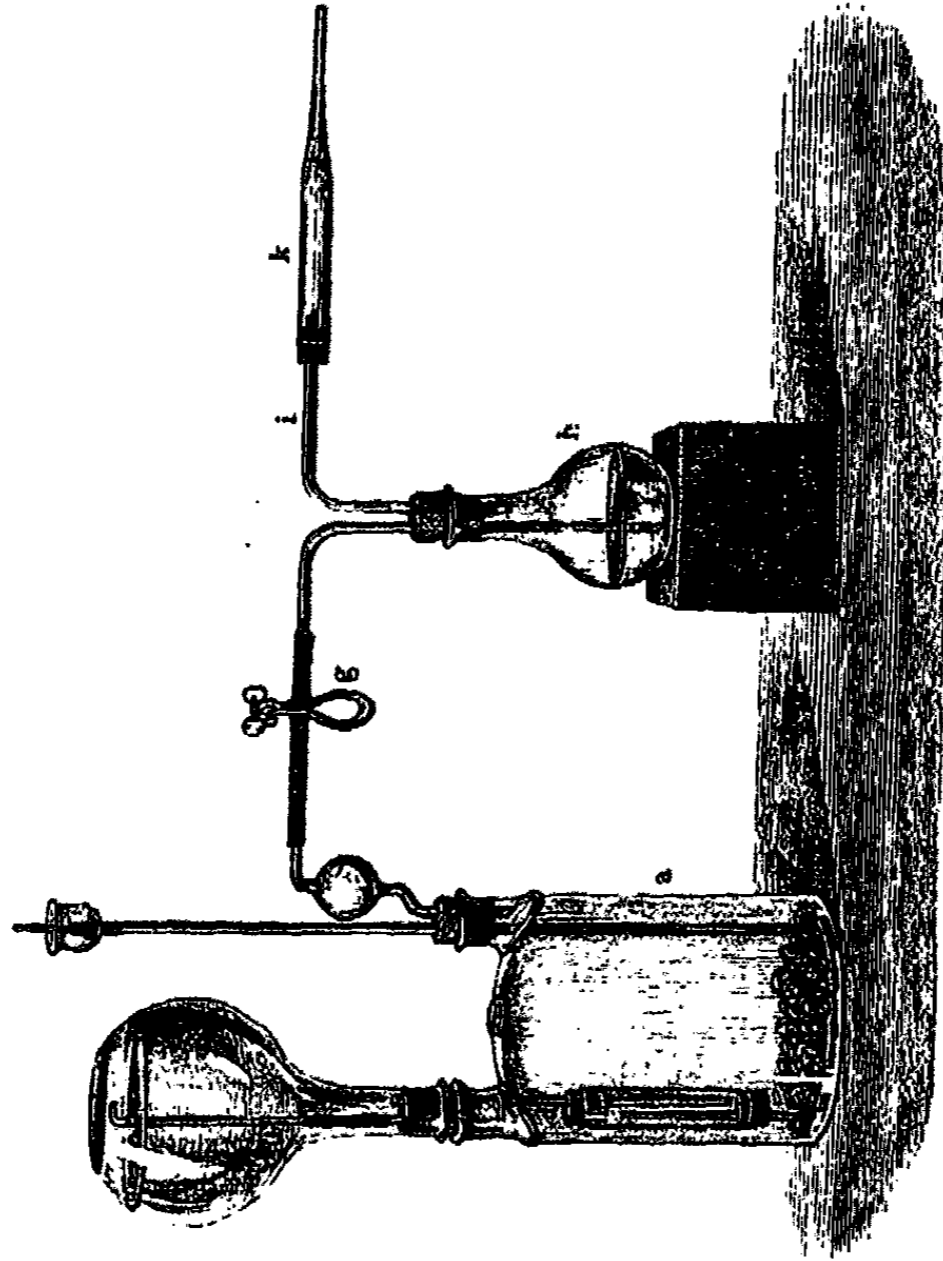


Fig. 3.

d'anhydride carbonique. L'appareil dont on fait usage est représenté figure 3; *a* est un appareil continu

à anhydride carbonique. Le gaz qui en sort, lorsqu'on ouvre la pince de Mohr *g*, passe dans la fiole *h*, qui renferme de l'acide sulfurique, et s'y dessèche. Il arrive ensuite par le tube *i* dans le tube à réduction *k*, que nous représentons en demi-grandeur dans la figure 4, et auquel on donne un diamètre intérieur de 8 millimètres.

Pour opérer, on broie dans un petit mortier chaud le sulfure d'arsenic avec 12 parties d'un mélange composé de 3 parties de carbonate de soude et d'une partie de cyanure potassique, tous deux bien secs. On place la poudre ainsi obtenue sur un morceau de papier qu'on roule en gouttière et qu'on introduit dans le tube, puis on fait faire un demi-tour au tube autour de son axe, le mélange tombe de cette façon en *de*, sans salir le tube. On retire la bande de papier, on achève de monter l'appareil, on fait dégager le gaz carbonique, et l'on chauffe fortement le mélange avec une lampe à gaz ou à alcool. Il se forme un anneau miroitant d'arsenic qui vient se déposer en *h*. Si cet anneau était trop peu considérable, on pourrait, en chauffant, le ramasser dans la partie effilée du tube, de manière à le rendre plus visible, en le condensant sur un plus petit espace.



Fig. 4.

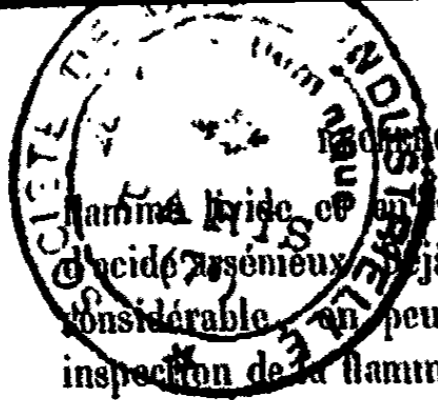
Cette méthode a l'avantage de ne pouvoir faire con-

fondre l'arsenic avec aucun autre corps. En outre, elle permet de doser l'arsenic, il suffit pour cela de tarer la petite capsule où l'on doit déposer la solution ammoniacale de sulfure d'arsenic, et de la peser ensuite, après l'évaporation de cette liqueur. Le poids du sulfure, multiplié par 0,8049 donne le poids d'anhydride arsénieux, et multiplié par 0,6098, le poids de l'arsenic qui lui correspond.

Méthode de Marsh.

La méthode de Marsh est basée sur la propriété que possèdent l'anhydride arsénieux et l'acide arsénique d'être réduits par l'hydrogène naissant, et d'être transformés par lui en eau et en hydrogène arsénié, dont on peut retirer l'arsenic, ainsi que nous allons le dire.

Lorsqu'on produit de l'hydrogène pur dans un flacon à deux tubulures, dont l'une est fermée par un bouchon dans lequel est scellé un tube de sûreté, et l'autre par un bouchon qui maintient un tube recourbé à angle droit et effilé à son extrémité libre, dès que l'air est expulsé de l'appareil, on peut allumer le gaz qui brûle avec une flamme peu éclairante. Si l'on fait arriver cette flamme sur une soucoupe de porcelaine refroidie, il ne s'y dépose que des gouttes d'eau. Mais si, par le tube de sûreté, on fait alors pénétrer dans le flacon une petite quantité d'anhydride arsénieux ou d'acide arsénique, celui-ci se transforme en hydrogène arsénié, qui vient brûler avec une



flamme liquide et en répandant d'abondantes fumées d'acide arsénieux. Déjà, si la quantité de poison est considérable, on peut le reconnaître à la simple inspection de la flamme et en inclinant sur elle un tube de verre, sur lequel se condense une partie de l'anhydride arsénieux; mais, s'il y en a très-peu, cela ne suffit plus, et l'on doit se baser sur d'autres propriétés de l'hydrogène arsénié.

1° Ce gaz se décompose à une haute température en ses deux éléments constituants.

2° Comme il est composé de deux parties différemment combustibles, celle qui l'est le moins, l'arsenic, ne commence à brûler que lorsque l'hydrogène a été complètement comburé.

Or la flamme (fig. 5) se compose d'une partie obscure O, et d'une partie lumineuse I, qui enveloppe la première. C'est en O, à la limite de ces deux



Fig. 5.

parties, que se produit le maximum de température; de plus, l'oxygène y étant moins abondant, l'arsenic ne peut y être brûlé, et si l'on coupe cette portion de la flamme par une surface froide AB, il se dépose sur celle-ci une tache brune d'arsenic qui possède l'éclat métallique, et qui provient de la décomposition par la chaleur et de la combustion incomplète de l'hydrogène arsénié. Lorsque la tache est peu volumineuse, elle ne présente plus l'aspect métal-

lique ; mais, en lui faisant subir des réactions convenables, un chimiste expérimenté ne saurait être induit en erreur. Quoi qu'il en soit, on obtient quelquefois des taches bien que la liqueur ne contienne pas la moindre trace d'arsenic ; ces taches peuvent être produites ou par de l'antimoine ou par une portion du sel de zinc que le courant gazeux aurait entraînée. On remédie à ce second inconvénient en donnant à l'appareil la forme indiquée (fig. 6).

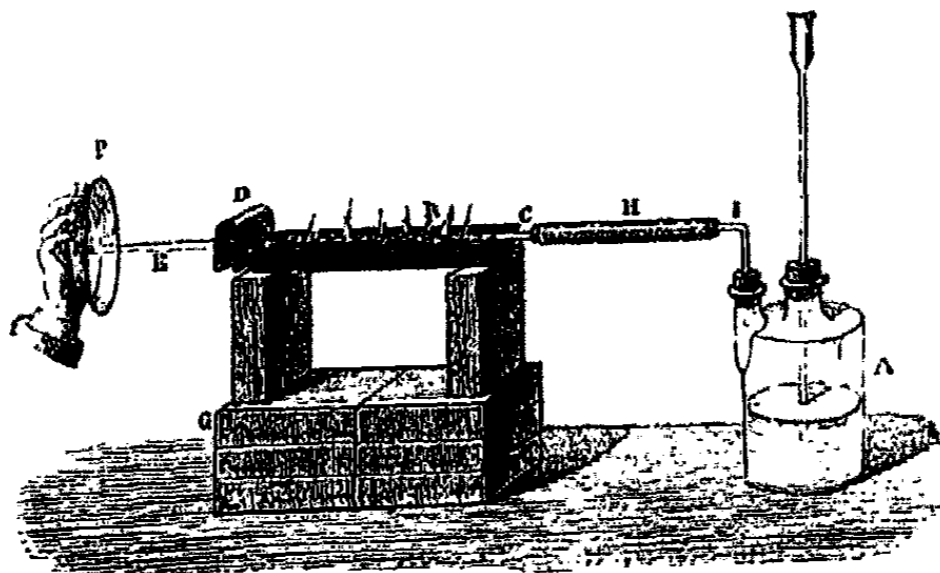


Fig. 6.

A représente le flacon où se dégage le gaz qui sort ensuite par un tube I ; celui-ci communique avec un deuxième tube plus grand et plein d'amiante ou de coton H ; à son tour le tube H se continue à l'aide d'un bouchon avec un troisième tube C peu fusible, très-long, effilé à son extrémité libre et entouré de clinquant. Ce tube traverse un fourneau en tôle R placé sur un support G. Immédiatement après le

fourneau, se trouve un écran D destiné à empêcher la partie DE du tube C de s'échauffer ; enfin le gaz vient brûler en E, où l'on recueille la flamme sur une capsule de porcelaine P que l'on tient à la main. L'acide arsénieux étant introduit dans le flacon A, ainsi que le zinc, l'eau et l'acide sulfurique, le gaz commence à se dégager. Dans le tube H, il se débarrasse de toutes les portions de liquide qu'il pourrait avoir entraînées, puis il traverse la partie CD du tube C que l'on chauffe avec quelques charbons. La majeure partie de l'hydrogène arsénié se décompose là, et l'arsenic vient former un anneau miroitant sur la partie froide du tube ; enfin la faible quantité de gaz qui a échappé à la décomposition vient brûler en E, et permet d'obtenir des taches sur la capsule P. Voici maintenant quels sont les essais que l'on doit faire subir à ces taches pour s'assurer qu'elles sont bien arsenicales, et pour n'être pas induit en erreur par l'antimoine.

1° On doit se laisser guider par la couleur des taches : les taches d'arsenic sont brunes, tandis que celles d'antimoine sont noires surtout près des bords ; mais ce caractère ne donne même plus des probabilités dès que les taches acquièrent un certain volume.

2° Les taches d'arsenic obtenues dans le tube peuvent se volatiliser facilement d'un bout du tube à l'autre, si l'on a soin d'y entretenir un courant d'hydrogène ou d'anhydride carbonique ; les taches d'antimoine sont bien moins volatiles.

3° Si l'on chauffe le tube au point où se trouve la

tache, en le laissant ouvert à ses deux extrémités et en le tenant incliné de manière à y déterminer un courant d'air, l'arsenic s'oxyde, et il vient se sublimer plus haut un anneau d'anhydride arsénieux sur lequel on peut reconnaître à la loupe la forme octaédrique des cristaux. Cet anneau peut être soumis aux essais suivants:

a. On le dissout dans une goutte d'acide chlorhydrique, et l'on traite la solution par l'hydrogène sulfuré; il se forme un précipité de sulfure jaune d'arsenic soluble dans l'ammoniaque et les sulfures alcalins, et insoluble dans l'acide chlorhydrique.

b. Il se dissout dans l'eau pure, et donne alors, avec le sulfate de cuivre ammoniacal, un précipité d'un beau vert (vert de Scheele) composé d'arsénite de cuivre.

4° Les taches arsenicales, traitées par l'acide azotique concentré, s'y dissolvent. Si l'on évapore ensuite à siccité la liqueur, il reste un résidu d'acide arsénique très-soluble dans l'eau, et dont la dissolution aqueuse est précipitée en rouge brique par l'azotate d'argent ammoniacal. Soumis à un traitement semblable, l'antimoine laisse un résidu d'oxyde intermédiaire insoluble dans l'eau.

5° Si l'on dépose sur une des taches une goutte de sulfhydrate d'ammoniaque, le métalloïde se sulfure, et l'on peut constater sur le composé produit les propriétés énumérées plus haut du sulfure d'arsenic. Nous ajouterons, comme caractère distinctif, que le sulfure d'antimoine est très-soluble dans l'acide chlor-

hydrique, et qu'il affecte la couleur rouge, tandis que le sulfure d'arsenic est jaune.

6° Les taches métalliques traitées par une dissolution d'hypochlorite de soude (obtenue en faisant agir le chlore gazeux sur une dissolution de carbonate de soude) disparaissent aussitôt si elles sont arsenicales; elles persistent au contraire sans altération, si elles sont constituées par de l'antimoine.

Tels sont les caractères fournis par les composés arsenicaux solubles lorsqu'on les traite par l'appareil de Marsh. Pour employer cet appareil aux recherches chimico-légales, il faut prendre quelques précautions que nous allons indiquer.

1° Si l'on trouve dans l'estomac ou dans les intestins de petites masses blanches que l'on puisse prendre pour de l'anhydride arsénieux, on les introduit immédiatement dans l'appareil de Marsh; sinon, il est nécessaire d'opérer la destruction des substances organiques, alors même qu'au lieu d'opérer sur les organes, c'est sur les aliments trouvés dans le tube digestif qu'on porte ses investigations. Dans ce dernier cas, on sépare, à l'aide d'un filtre, les parties solides des parties liquides, on évapore à siccité ces dernières, on réunit le résidu aux parties solides, et l'on achève l'opération par un des procédés que nous avons décrits. Dans le cas spécial de l'arsenic, on peut aussi séparer le poison des matières organiques par un procédé dont nous n'avons pas parlé, et qui est de nature à rendre des services. Ce procédé consiste à distiller les matières suspectes avec de l'acide sulfurique concentré et du sel

marin. L'arsenic passe à l'état de chlorure qui distille. Ce chlorure traité par l'eau se transforme en anhydride arsénieux et en acide chlorhydrique. Le poison se trouve ainsi séparé des substances organiques sans grandes difficultés. En ce qui nous concerne, nous donnons cependant la préférence à la méthode dans laquelle on fait usage du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique.

2° Lorsqu'on a obtenu la liqueur qu'il s'agit d'examiner, on doit commencer par faire marcher l'appareil de Marsh à blanc jusqu'à ce que tout l'air en ait été chassé, et c'est alors seulement qu'on y introduit la liqueur suspecte ; sans cela, on s'exposerait à perdre les premières quantités de poison qui se dégageraient, puisqu'on ne peut chauffer le gaz, tant qu'il reste de l'air dans le flacon, sans avoir une explosion.

3° Il est indispensable, à côté de l'appareil où l'on traite les substances suspectes, d'en avoir un autre où l'on n'a rien mis que les réactifs mêmes qui servent à dégager de l'hydrogène ; on voit ainsi si l'on n'obtient pas de taches avec ce second appareil, et l'on est par cela même assuré, dans ce cas, que l'arsenic trouvé ne provient pas des réactifs.

4° Je ferai observer cependant qu'il n'est pas impossible qu'une lame de zinc soit arsenicale en un point sans l'être sur un autre ; que, du reste, les lamelles de ce métal, que l'on achète pour l'usage des laboratoires, sont prises au tas dans de grandes boîtes où elles sont préparées d'avance, et que par cela même elles peu-

vent provenir de plusieurs lames différentes. Or, si cela est vrai, rien ne s'oppose à ce que les morceaux de zinc dont on fait usage dans l'appareil qui marche à blanc ne soient pas arsenicaux, tandis que ceux qui sont dans le flacon où l'on introduit les matières suspectes le seraient, et il résulte de ces considérations qu'en prenant toutes les précautions précédemment indiquées, on risque encore de trouver de l'arsenic, avec la meilleure foi du monde, dans des matières qui n'en contiendraient pas de traces. C'est à cet inconvénient incontestablement grave, puisqu'il peut mettre en jeu la vie d'un homme, que j'ai essayé de remédier par la modification suivante :

Je me procure du mercure bien pur, que je distille moi-même et dont je constate la pureté ; or il est évident que, si l'on reconnaît qu'une partie de la masse est pure, toute l'est, puisque le métal est liquide et partout homogène.

1° Je prends du sodium que je fonds sous l'huile de naphte pour en bien mêler toutes les parties. Je reconnais sur une portion de la masse refroidie qu'il n'y a pas trace d'arsenic, puis, unissant ce sodium au mercure, j'obtiens un amalgame qui donne facilement un courant d'hydrogène très-pur, éminemment propre aux recherches chimico-légales ; il suffit en effet, pour cela, de le mettre dans l'eau, que, pour rendre ce dégagement gazeux plus énergique, on maintient acide, à l'aide d'une petite quantité d'acide sulfurique.

Une autre remarque importante est qu'on ne doit introduire dans l'appareil de Marsh que des liqueurs

bien débarrassées de matières organiques, et qu'il faut avoir soin, si l'on détruit ces matières par l'acide azotique, de ne pas laisser de traces de cet acide. L'acide sulfurique dont on fait usage doit être aussi très-bien privé de vapeurs nitreuses. D'après M. Blondeau, en effet, l'hydrogène naissant en présence des composés nitreux, transforme les acides de l'arsenic, non en hydrogène arsénié ASH^2 , mais en arséniure d'hydrogène solide AS^2H^2 , et cet arséniure sur lequel l'hydrogène naissant pur est sans action, se transforme en hydrogène arsénié gazeux sous l'influence simultanée de l'hydrogène naissant et des substances organiques. Ces faits sont d'une haute importance ; car ils pourraient faire perdre de l'arsenic dans les cas où il y en a, et en faire trouver là où il n'y en a pas.

La première de ces propositions est évidente : si l'on a laissé de l'acide azotique dans la matière à essayer, l'arsenic passera à l'état d'arséniure solide et ne pourra plus être trouvé.

La seconde est évidente aussi. Si l'on fait marcher l'appareil à blanc avec du zinc arsénifère et de l'acide sulfurique nitreux, il ne se produira pas d'hydrogène arsénié, mais de l'arséniure d'hydrogène solide, et l'on ne sera pas averti de la présence de l'arsenic. Qu'ensuite on introduise les matières suspectes dans l'appareil, et que, par accident, les substances organiques soient incomplètement détruites, l'arséniure solide se transformera en hydrogène arsénié gazeux, et l'on trouvera de l'arsenic alors même que les substances incriminées n'en contiendraient pas.

Procédé de M. Raspail.

Raspail prend une rondelle de cuivre jaune dont il soumet la surface à la lime. Ainsi préparée, cette rondelle représente à ses yeux un assemblage d'une quantité innombrable d'éléments voltaïques formés par la juxta-position, molécule à molécule, du zinc et du cuivre. D'un autre côté, il fait bouillir, avec de la potasse caustique, les matières suspectes, et il dépose sur la lame de cuivre jaune une goutte de cette liqueur, après l'avoir filtrée; il ne lui reste plus alors qu'à ajouter une goutte d'eau chlorée sur la goutte de liqueur suspecte, et à abandonner l'opération à elle-même pendant un instant. Quand la matière contient de l'arsenic, celui-ci ne tarde pas à se déposer sur le cuivre, où il forme une tache miroitante. Toutefois, comme cette tache pourrait être confondue avec d'autres, M. Raspail conseille de prendre, non plus une lame, mais des grenailles de cuivre jaune, que l'on trempe successivement dans la liqueur suspecte et dans l'eau chlorée. Ces grenailles entraînent avec elles, par adhésion, une certaine quantité de liquide, et se recouvrent, sous l'influence du chlore, d'une couche d'arsenic. Si on les place, alors qu'elles sont sèches, dans un tube fermé par un bout, et qu'on les y chauffe avec une lampe à alcool, l'arsenic se volatilise et vient se condenser, sur la partie froide du tube, en un anneau que l'on peut soumettre aux divers essais décrits plus haut.

Le procédé de M. Raspail ne saurait être très-sensible, puisqu'il ne retire le poison que d'une très-petite portion de la liqueur qui le contient. Je ne l'ai jamais expérimenté.

RECHERCHE DE L'ANTIMOINE.

A proprement parler, les sels d'antimoine sont plutôt un médicament qu'un poison. En effet, ils agissent le plus ordinairement en déterminant le vomissement, et lorsqu'ils sont tolérés, on peut en prendre de très-fortes doses sans amener de résultats fâcheux. Cependant il est des cas où ils deviennent vraiment toxiques, et il peut devenir indispensable de les rechercher sur le cadavre. Notons en passant que le foie et la rate sont les organes où ces composés se fixent, par une espèce de prédilection, lorsqu'ils ont été absorbés, et que, par cela même, c'est là surtout qu'on devra les rechercher de préférence, à moins qu'on ne puisse examiner les liquides du tube digestif, ce qui n'est pas toujours possible si l'on arrive trop tard.

Ce que nous avons dit, dans l'article qui précède, des caractères distinctifs de l'arsenic et de l'antimoine, nous évitera de nous répéter. Dans ces deux analyses, on se sert en effet également de l'appareil de Marsh. Nous nous bornerons donc à indiquer ici une modification apportée à l'appareil de Marsh par MM. Flandin et Danger, afin de séparer l'arsenic de l'antimoine, si, par cas, il y avait mélange de ces deux poisons. Nous parlerons aussi d'un procédé par lequel nous arrivons

au même résultat d'une manière plus sûre et avec un appareil bien moins dispendieux ; mais avant, nous examinerons quel est le procédé de destruction des substances organiques auquel on doit donner la préférence.

Si l'on carbonisait la matière par l'acide sulfurique, on produirait du sulfate d'antimoine, sel peu soluble dans l'eau, qui ne pourrait pas être traité avec avantage par l'hydrogène naissant. Pour avoir une combinaison facilement soluble, on cherche à obtenir le tartrate double d'antimoine et de soude. Voici comment on y parvient :

1° On fait à froid un mélange d'azotate de soude, d'acide sulfurique et de matière suspecte, dans la proportion de 25 grammes d'azotate pour 39 grammes d'acide sulfurique et 100 grammes de chair. Quand le mélange est achevé, on le chauffe, on l'évapore à siccité ; en un mot, on en achève la carbonisation comme à l'ordinaire. Le charbon obtenu est pulvérisé, puis bouilli avec une dissolution d'acide tartrique. L'antimoniate de soude qu'il contient se transforme alors en tartrate double de soude et d'antimoine qui se dissout facilement dans l'eau ; on filtre, et l'on introduit la liqueur dans l'appareil de Marsh.

2° On peut aussi chauffer pendant six heures sur un bain de sable, mais sans faire bouillir, un mélange de la matière suspecte avec la moitié de son poids d'acide chlorhydrique. Lorsque ce laps de temps est écoulé, on élève la température, afin de porter le tout à l'ébullition ; puis on ajoute, par petites portions

15 à 16 grammes de chlorate de potasse par 100 grammes de matière, en ayant soin de faire durer cette opération environ un quart d'heure. Quand on a terminé, on filtre; il reste sur le papier une substance résinoïde qu'on lave bien à l'eau distillée, après quoi l'on réunit les eaux de lavage à la liqueur. On plonge enfin dans celle-ci une lame d'étain décapée. Si l'antimoine est abondant, l'étain se recouvre bientôt d'une couche noire; sinon, à peine aperçoit-on quelques points noirâtres. Après vingt-quatre heures d'immersion, on retire l'étain et on le place dans un flacon, avec une quantité d'acide chlorhydrique suffisante pour le dissoudre à froid. Si, après plusieurs heures, on voit encore nager quelques particules noires dans la liqueur, on les dissout à l'aide de quelques gouttes d'eau régale. Le liquide ainsi obtenu peut être immédiatement porté dans l'appareil de Marsh.

Appareil de Flandin et Danger.

L'appareil consiste en un flacon à large goulot A, dans lequel s'opère le dégagement de gaz (fig. 7). Ce goulot porte un bouchon percé de deux trous. Dans l'un de ces trous passe à frottement un tube de sûreté S, terminé en pointe en bas et en entonnoir en haut. Dans l'autre ouverture du bouchon passe un petit tube B, ouvert à ses deux extrémités et effilé en haut, c'est le tube de dégagement. Il est percé sur le côté afin que les projections de liquide n'arrivent pas jusque dans la flamme.

La seconde pièce de l'appareil est un condensateur C, de 0,03 de diamètre, sur 0,25 de longueur, qui se termine en bas par un cône dont le sommet est ouvert sur un de ses côtés, et qui, dans sa portion inférieure, est muni d'un tube T, un peu oblique en bas. Enfin, dans

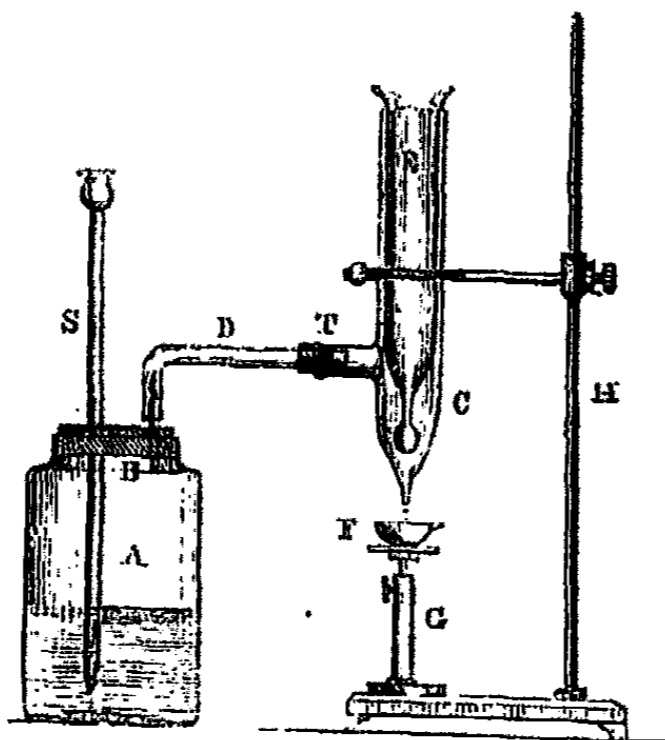


Fig. 7.

son intérieur, se trouve un réfrigérant E, dont la partie inférieure vient s'appuyer sur les côtés de l'ouverture O. Dans la tubulure O s'adapte, à l'aide d'un bouchon, un tube à combustion D, de 0,01 de diamètre, recourbé à angle droit, et qui vient recouvrir la partie inférieure du tube B, de manière à ce que le gaz qui se dégage brûle dans son intérieur. Sous l'ouverture O est placée une capsule F.

L'appareil étant ainsi disposé, s'il se dégage de l'hydrogène arsénié, celui-ci, en brûlant dans le tube à combustion, produit de l'eau et de l'anhydride arsénieux ; une partie de cet anhydride reste dans le tube D, l'autre est entraînée avec l'eau qui vient se condenser en C et tombe avec elle dans la capsule F. On peut le soumettre ensuite à toutes les réactions nécessaires pour le reconnaître, comme celui qui reste dans le tube D. Si le gaz qui brûle contient de l'hydrogène antimonié, celui-ci donne naissance à de l'eau et à de l'oxyde intermédiaire d'antimoine qui reste en totalité dans le tube D et se sépare d'une grande partie de l'anhydride arsénieux, en supposant qu'il y en ait. Cet oxyde d'antimoine peut être dissous dans un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide tartrique ; il donne ainsi une liqueur sur laquelle on peut constater les diverses réactions de l'antimoine, et que l'on peut soumettre à l'appareil de Marsh.

Appareil de M. Naquet.

Danger et Flandin, en se servant de l'appareil précédent, avaient eu surtout pour but de séparer l'arsenic de l'antimoine, et il est aisé de voir que ce but ils ne l'ont pas atteint, puisque en même temps que l'oxyde intermédiaire d'antimoine, une petite quantité d'anhydride arsénieux reste dans le tube D. Voici une méthode à l'aide de laquelle nous parvenons à opérer cette séparation d'une manière complète : dans un

flacon à deux tubulures A (fig. 8), nous introduisons l'alliage de sodium et de mercure, dont nous avons déjà parlé; une des tubulures de ce flacon porte un bouchon que traverse un tube B terminé par un entonnoir à sa partie supérieure, et qui sert à intro-

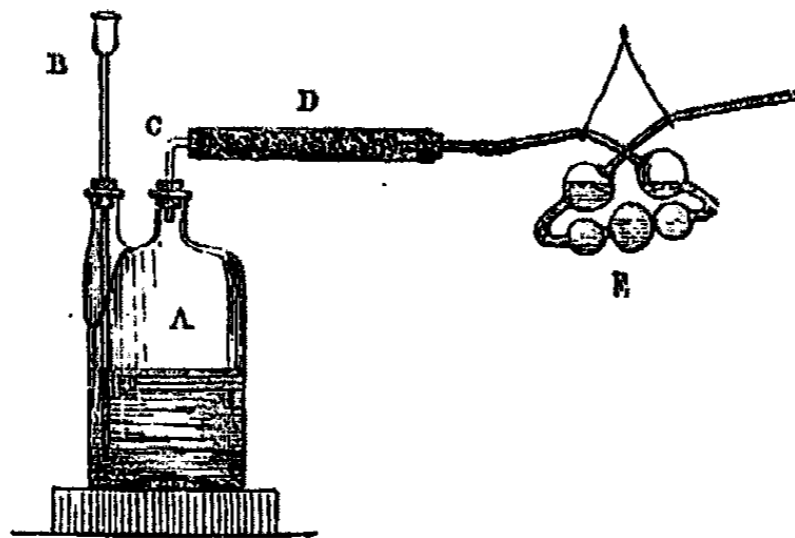


Fig. 8.

duire la liqueur suspecte dans le flacon. La seconde tubulure est fermée par un bouchon que traverse un petit tube C courbé à l'angle droit; celui-ci, par son extrémité opposée, et à l'aide d'un bouchon de liège, communique avec un tube d'un plus grand diamètre rempli de coton ou d'amiante, à l'autre extrémité duquel se fixe un tube à boules de Liebig plein d'une dissolution d'azotate d'argent. Lorsque l'appareil est monté, on introduit par le tube B la liqueur suspecte légèrement acide; aussitôt le dégagement du gaz commence. Si cette matière contient de l'antimoine et de l'arsenic, il se forme de l'hydrogène arsénié et de l'hy-

drogène antimonié. En traversant la dissolution d'azotate d'argent, ces deux gaz se décomposent : l'un précipite de l'argent et laisse de l'acide arsénique dans la liqueur; l'autre donne lieu à un dépôt d'antimoniure d'argent insoluble. Lorsqu'on a continué l'opération pendant plusieurs heures, on démonte l'appareil, on verse le contenu du tube à boules sur un filtre et on lave bien le précipité. Dans la liqueur filtrée, on verse un excès d'acide chlorhydrique, on sépare de nouveau par le filtre le précipité que l'on obtient; on le lave et on réunit les eaux de lavage à la liqueur que l'on peut ensuite introduire dans l'appareil de Marsh pour y rechercher l'arsenic.

Quant au précipité métallique qui contient l'antimoniure d'argent, on le calcine dans un creuset de porcelaine avec un mélange de carbonate et d'azotate de potasse pendant trois quarts d'heure environ. On retire ensuite du feu le creuset; on traite la masse refroidie par l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que la liqueur acide filtrée qui provient de ce traitement ne laisse plus de résidu appréciable, lorsqu'on en évapore une goutte sur une lame de verre; on fait passer à travers cette liqueur de l'anhydride sulfureux gazeux jusqu'à ce qu'elle en conserve l'odeur; on la fait alors bouillir pendant une heure pour chasser l'excès de cet acide, et on l'introduit dans l'appareil de Marsh pour y rechercher l'antimoine.

RECHERCHE DU MERCURE.

Quand on a les matières extraites du tube digestif ou rendues, soit par les selles, soit par le vomissement, et que le sel mercuriel y existe en quantité suffisante, on parvient à l'isoler en traitant ces matières par l'eau, filtrant, évaporant à siccité, reprenant le résidu par l'alcool, filtrant et évaporant une seconde fois, et traitant le second résidu par l'éther. Si l'on filtre et qu'on évapore une dernière fois, le résidu dissous dans l'eau donne une liqueur sur laquelle on peut déceler le mercure par les procédés ordinaires.

Mais si le sel mercuriel n'existe qu'en faible quantité ou qu'il faille rechercher celui qui a été absorbé, l'opération devient plus difficile ; il faut alors faire usage soit de la pile de Smithson, soit de l'appareil de MM. Flandin et Danger.

Pile de Smithson.

La pile de Smithson consiste en une lame de cuivre autour de laquelle on a enroulé une petite lame d'or bien mince. On la plonge dans le liquide soupçonné de contenir du mercure, après avoir acidulé ce dernier. S'il en contient, la lame de cuivre blanchit et reprend sa couleur naturelle lorsqu'on l'expose à la flamme d'une lampe à alcool. Toutefois, l'étain donnerait la même réaction, ce métal se déposant sur la lame de cuivre dans les conditions où nous nous plaçons, et pénétrant cette lame sous l'action de la cha-

leur, de manière à ce que celle-ci puisse reprendre sa couleur primitive.

Pour éviter l'erreur qui pourrait résulter de ce fait, on place la lame de cuivre dans un tube fermé par un bout, qu'on recourbe ensuite sur lui-même à angle droit, et dont on effile l'extrémité libre qu'on fait plonger dans l'eau d'un second tube également fermé par un bout; puis on porte sous la lame de cuivre la flamme d'une lampe à alcool. Si c'est au mercure qu'elle doit sa couleur blanche, en même temps qu'elle la perd, il se condense, dans l'extrémité effilée du tube, du mercure dont on peut reconnaître les globules soit à l'œil nu, soit à la loupe, et qui blanchit une petite lame d'or avec laquelle on essuie le verre où le métal est déposé.

Lorsqu'on veut faire usage de la pile de Smithson, le meilleur procédé de destruction dont on puisse se servir consiste dans l'emploi du chlore. Autant que possible, il est bon d'opérer sur des quantités de liquides assez faibles pour qu'on ne soit pas obligé d'évaporer; car, vu la volatilité du bichlorure de mercure, on en perd toujours un peu lorsqu'on évapore des dissolutions aqueuses, alcooliques et même étherées de ce sel, ce qui pourrait empêcher qu'on ne le découvre s'il y en avait déjà fort peu.

Appareil de Flandin et Danger.

L'appareil de Flandin et Danger (fig. 9) se compose d'un support S, lequel soutient un ballon A qui sert de

réservoir au liquide, et un entonnoir B dans lequel vient plonger le col du ballon. Cet entonnoir est recourbé à angle droit et effilé à son extrémité inférieure, au-dessous de laquelle est placée immédiatement une capsule C destinée à recueillir le liquide qui s'écoule. Par l'ouverture inférieure de l'entonnoir passe un fil très-mince d'or pur qui forme l'électrode positif d'un élément de Bunsen, et qui, par son extrémité libre, vient presque se mettre en contact avec un fil identique plongeant dans l'entonnoir par l'ouverture supérieure, et en rapport avec le pôle positif de la pile.

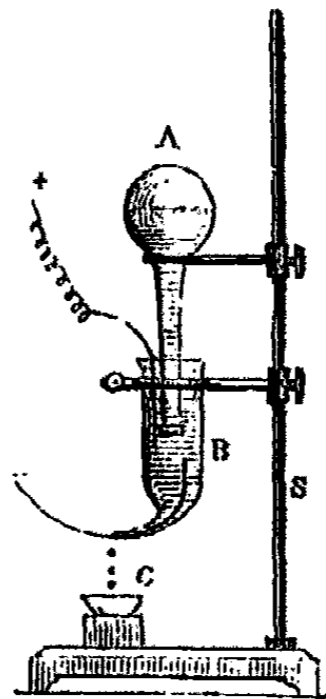


Fig. 9.

Si l'on renverse dans l'entonnoir B le ballon plein de liquide, le col de ce dernier se trouve bientôt immergé ; mais l'écoulement se faisant par la partie effilée de l'entonnoir, le niveau baisse et le col du ballon finit par être à découvert ; une bulle d'air vient alors en chasser une goutte de liquide et ce phénomène se reproduisant à des intervalles très-courts, on obtient un écoulement sensiblement constant, dont il est facile de guider la vitesse en relevant ou en abaissant le ballon, de manière à élever ou à abaisser le niveau du liquide.

L'appareil étant ainsi disposé, un dégagement de gaz s'opère, et, si le liquide contient du mercure, ce

métal se dépose sur le fil d'or négatif. Quand l'opération est terminée, on retire celui-ci, on le lave avec de l'éther, on le fait sécher, puis on l'introduit dans un petit tube dans lequel on volatilise le mercure au moyen du chalumeau. Ce métal vient se condenser dans un renflement du tube sous forme de gouttelettes qu'il est impossible de méconnaître ; on peut du reste les redissoudre dans l'acide azotique et constater sur la dissolution les propriétés des sels mercuriels.

Pour préparer les liqueurs qui doivent être soumises à l'action de l'appareil, on opère comme il suit :

On liquéfie la substance organique incriminée dans de l'acide sulfurique froid et marquant 66°, puis on ajoute de l'hypochlorite de chaux et de l'eau distillée, voire même de l'acide sulfurique, pour hâter le dégagement du chlore. Quand la liqueur est devenue claire, on la filtre, on la concentre, et on la soumet aux opérations que nous venons d'indiquer ; tout le mercure se trouve ainsi ramené à l'état de deutochlorure, sel soluble dans l'eau, et éminemment propre à ce genre de traitement.

Je pense qu'il serait utile de substituer au petit ballon de l'appareil Danger un ballon de 2 litres environ de capacité, afin de n'être point obligé de concentrer la liqueur, ce qui cause toujours une perte de substance. Ainsi modifié, cet appareil deviendrait le plus sensible qu'on pût employer pour la recherche du mercure.

RECHERCHE DU PHOSPHORE.

Procédé d'Orfila.

Orfila recommande de séparer d'abord, à l'aide d'un linge, les substances solides trouvées dans le tube digestif des liquides avec lesquels elles sont mêlées, puis d'examiner les premières à l'aide d'une loupe, d'en séparer mécaniquement les morceaux de phosphore que l'on pourrait y retrouver, et de conserver ceux-ci sous l'eau.

Si l'on ne trouve plus de morceaux de phosphore, il pense qu'on peut apercevoir des vapeurs phosphorescentes dans l'obscurité, et qu'en tout cas, on peut déceler la présence du phosphore en mettant du nitrate d'argent sur une portion des matières suspectes qui passent alors au roux, puis au noir, et en chauffant une autre portion de ces matières préalablement étalées sur une pelle à feu, afin de constater sur divers points la flamme blanche qui accompagne la combustion du phosphore. Ce procédé est très-imparfait.

Procédé de Mitscherlich.

Mitscherlich, voulant mettre à profit la phosphorescence des vapeurs de phosphore, conseille de placer les matières suspectes, après les avoir mêlées à de l'acide sulfurique étendu, dans un ballon qu'on fait communiquer avec un serpentín en verre, re-

froidi dans un réfrigérant de même substance, puis de chauffer le ballon. Alors, dit-il, si l'on a eu soin de se placer dans l'obscurité, et si la matière suspecte contient du phosphore, on ne tarde pas à apercevoir des vapeurs lumineuses dans le ballon et le récipient. De plus, si le poison est assez abondant, on peut recueillir de l'acide phosphoreux pour en examiner les propriétés.

Procédé de M. Dusart, modifié par Blondlot.

M. Dusart, se basant sur la facilité avec laquelle l'hydrogène se combine au phosphore, propose de renfermer les substances à analyser dans un tube effilé par un bout, et entre deux tampons d'amiante, et de faire traverser ce tube par un courant d'hydrogène pur. Le gaz acquiert ainsi la propriété de brûler avec une flamme verte, et de déposer des taches rouges sur une assiette de porcelaine. Blondlot préfère introduire la matière suspecte dans le flacon où l'hydrogène se produit. Il se sert de l'appareil (fig. 10), *a* est un flacon à hydrogène, *b* un tube en U rempli de pierre ponce imbibée d'une dissolution concentrée de potasse, *C* une pince de Mohr, *D* une pince à vis, *e* un ajutage en platine tout à fait nécessaire pour éviter la coloration jaune de la flamme due à la soude du verre. On fait marcher d'abord l'appareil à blanc, pour s'assurer qu'il ne donne pas de flamme verte et qu'il ne dépose aucune tache rouge lorsqu'on coupe la flamme avec un corps froid, puis serrant la pince à vis, on

fait remonter le liquide dans le vase *f*, et l'on verse la

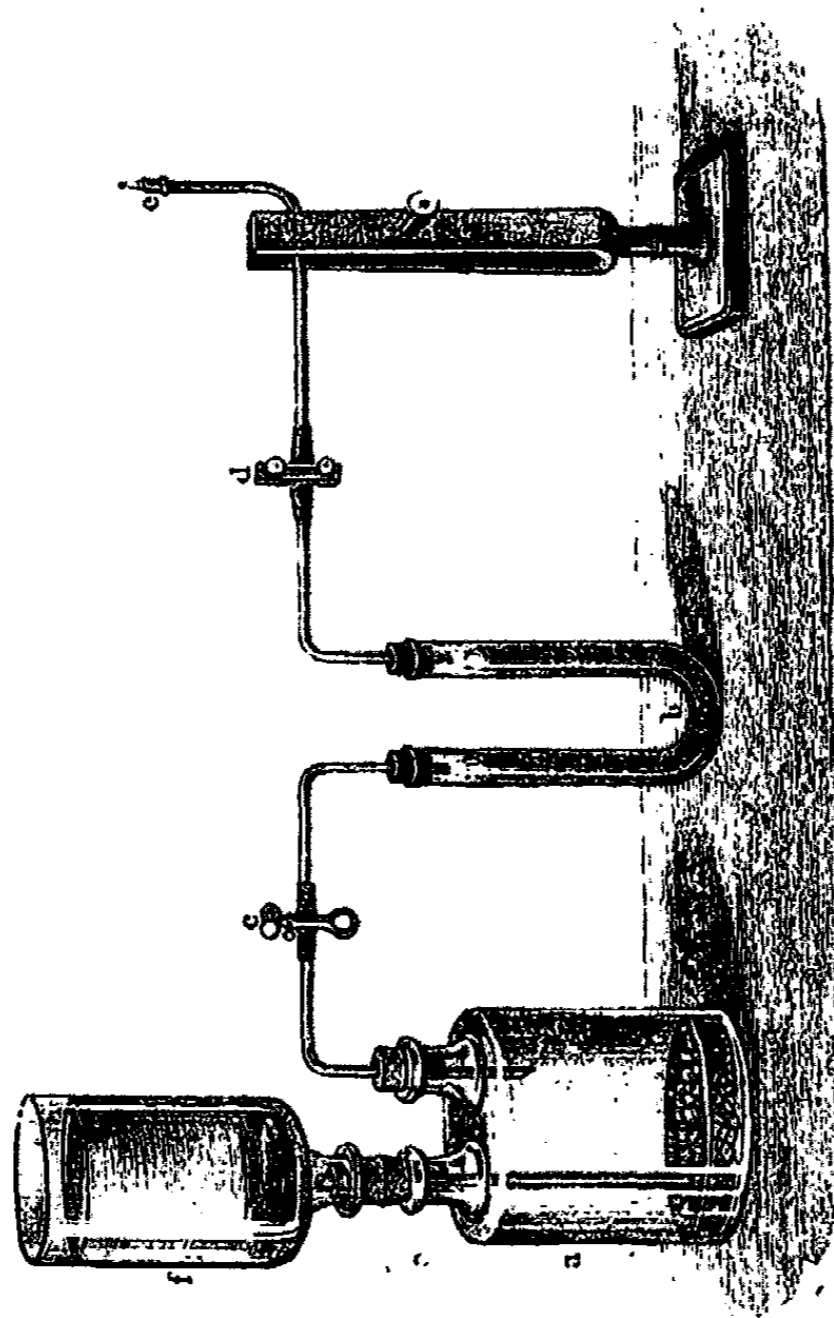


Fig. 10.

matière suspecte dans le liquide. Lorsqu'on ouvre ensuite la pince, le liquide redescend de *f* en *a*, et le

dégagement gazeux recommence. On allume alors le gaz qui présente les caractères indiqués si la matière contient du phosphore.

Méthode de MMS. Fresenius et Neubauer.

Ces chimistes mettent les matières suspectes dans un ballon avec de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique, et, le ballon étant maintenu au bain-marie, ils y dirigent un courant de gaz carbonique pendant au moins deux heures. Le gaz en sortant du ballon est reçu dans une dissolution d'azotate d'argent; s'il ne se produit aucun précipité dans la solution argentique, on est sûr de l'absence du phosphore libre, car celui-ci se serait évaporé, et aurait donné lieu à un précipité de phosphure d'argent. Mais, si le précipité se produit, il n'est pas nécessairement dû à la présence du phosphore. Pour mettre celle-ci hors de doute, on recueille ce précipité sur un filtre, et on l'identifie par le moyen de la méthode de MM. Dusart et Blondlot. Ce procédé a donné des résultats, dans des cas où celui de Mistcherlich ne donnait rien. Il a d'ailleurs, sur ce dernier, l'avantage qu'aucun corps n'empêche ses indications d'être sûres, tandis qu'avec le procédé de Mistcherlich la phosphorescence met un certain temps à se produire si les matières renferment de l'éther ou de l'alcool, et ne se produit plus du tout si elles renferment de l'essence de térébenthine.

RECHERCHE DU PHOSPHORE PAR LE SULFURE
DE CARBONE.

D'un rapport qui a été lu en 1856 à l'Académie des sciences, et qui a entraîné la nomination d'une commission d'examen, dont MM. Dumas, Pelouze et Claude Bernard ont été rapporteurs, il résulte :

Que quinze jours après la mort, le phosphore se retrouve encore en nature dans les organes, et que, par conséquent, il devient on ne peut plus facile de l'isoler. Il suffit, en effet, pour cela, de faire digérer dans du sulfure de carbone, l'estomac et les intestins hachés, ainsi que les aliments qu'ils renferment. Si l'on filtre, le sulfure de carbone contient tout le phosphore en dissolution, et l'on reconnaît la présence de ce corps : 1° à la flamme très-éclairante avec laquelle brûle alors le liquide ; 2° à ce que celui-ci, en s'évaporant spontanément (les substances organiques empêchent le phosphore de prendre feu par l'évaporation spontanée du sulfure de carbone, dans lequel il est dissous [Naquet]), laisse un résidu inflammable, et qui se dissout dans l'acide azotique monohydraté bouillant, en fournissant une liqueur qui précipite les sels de baryte, après avoir été saturée par l'ammoniaque, mais qui donne en ce cas un précipité soluble dans les acides. Cette liqueur cesse de précipiter la baryte lorsqu'on la mêle à du perchlorure de fer, et qu'on élimine le sesquioxyde de ce métal par l'ammoniaque; elle est susceptible de se colorer en jaune lorsqu'on la fait bouillir avec du molybdate d'ammoniaque.

A ces caractères, nous ajouterons, d'après nos propres expériences, qu'on peut faire usage, pour reconnaître le phosphore dissous dans le sulfure de carbone, de l'appareil que Flandin et Danger consacrent à la recherche de l'arsenic. Pour cela, on mêle la dissolu-

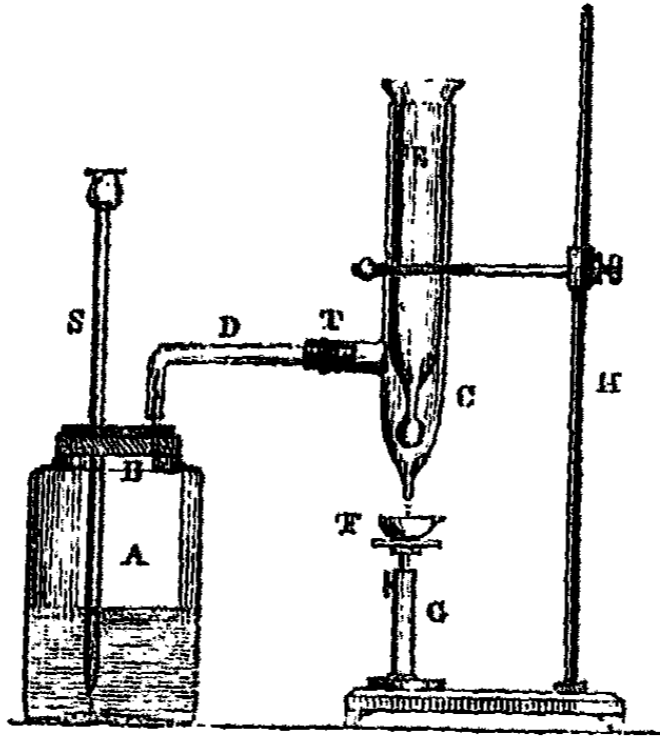


Fig. 11.

tion de phosphore à de l'alcool bien pur, qui est destiné à fournir de l'eau par sa combustion; on introduit ce mélange dans une petite lampe à alcool, dont la mèche est en amiante et est très-déliée. On reçoit la flamme qui s'en échappe dans le tube à combustion D de cet appareil (fig. 11); il se produit alors de l'anhydride sulfureux, de l'anhydride carbonique, de l'eau et de l'acide phosphoreux. L'eau se condense dans

le tube C, et entraîne avec elle, dans la capsule placée au-dessous, l'anhydride sulfureux et l'acide phosphoreux; on évapore à siccité le liquide acide que l'on recueille de cette manière; on y ajoute de l'acide azotique monohydraté, on l'évapore de nouveau, et, après l'avoir redissous dans l'eau ammoniacale, on constate sur cette dissolution les propriétés de l'acide phosphorique. Ce procédé a l'avantage que le phosphore que l'on trouve provient sûrement du phosphore en nature, et non point des phosphates qui, à la faveur des matières organiques, pourraient avoir été entraînés dans le sulfure de carbone. Mais, comme d'autre part il pourrait peut-être induire en erreur si l'individu qu'on croit empoisonné avait mangé avant sa mort de la substance cérébrale ou des œufs, toutes substances qui contiennent de l'acide phosphoglycérique, il sera toujours bon de confronter les résultats obtenus par cette méthode avec ceux que donnent les autres procédés.

Recherche de l'acide phosphoreux.

Quand on n'a pas trouvé de phosphore en nature, il faut encore rechercher l'acide phosphoreux. A cet effet, on prend le résidu qui est resté dans le ballon, soit dans la méthode de Mistcherlich, soit dans celle de Fresenius et Neubauer, et on l'introduit dans l'appareil de Dusard et Blondlot. Si l'on obtient alors les caractères du phosphore, le but est atteint. Mais si on ne les obtient pas, comme cela peut être dû à la pré-

sence des matières organiques, on reçoit le gaz dans une solution neutre d'azotate d'argent. Lorsqu'il y a de l'acide phosphoreux dans les matières suspectes, il se forme alors un précipité de phosphure d'argent, qu'on recueille et qu'on lave. Ce précipité est ensuite identifié par le même appareil Dusart et Blondlot, qui cette fois, donne des indications exactes, le phosphore n'étant plus mêlé à des substances organiques.

Dosage du phosphore.

Le meilleur procédé consiste à opérer, comme le recommandent Fresenius et Neubauer, en continuant le courant gazeux assez longtemps pour qu'une dissolution fraîche d'azotate d'argent ne soit plus précipitée par les vapeurs que le gaz entraîne. On filtre, on lave le précipité, on le dissout dans l'acide azotique, on précipite l'argent par l'acide chlorhydrique, on filtre de nouveau sur un filtre lavé, on évapore dans une capsule en porcelaine, et l'on dose l'acide phosphorique qui s'est produit à l'état de pyrophosphate de magnésie. A cet effet, on le précipite par le sulfate de magnésie ammoniacal, et on pèse le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien, après l'avoir au préalable bien lavé et chauffé au rouge pour le transformer en pyrophosphate de magnésie.

RECHERCHE DES ACIDES.

Les acides ne peuvent être recherchés que sur le tube digestif ou son contenu ; ils n'auraient pu, en

effet, pénétrer dans les autres organes que par l'intermédiaire du sang, après absorption préalable, et, comme alors ils seraient nécessairement saturés par les bases que le sang renferme, il ne serait plus possible de rien affirmer, puisqu'on trouve normalement dans l'économie à l'état de sels, les divers acides qu'on pourrait avoir à rechercher.

Pour rechercher les acides, on commence toujours par faire bouillir le tube digestif et son contenu avec de l'eau, que l'on renouvelle jusqu'à ce qu'elle cesse de rougir le tournesol; puis on filtre et l'on verse de l'alcool dans le liquide filtré pour en précipiter certaines substances organiques. On filtre ensuite la liqueur une seconde fois, et on y décèle les divers acides comme nous allons le dire.

Acide chlorhydrique.

On place la liqueur dans une cornue munie d'un récipient, et l'on distille jusqu'à ce que le liquide de la cornue devienne pâteux; on arrête alors l'opération, et l'on constate: 1° que le produit de la distillation est acide; 2° qu'il est précipité en blanc, par l'azotate d'argent; 3° que ce précipité se dissout très-facilement dans l'ammoniaque; 4° qu'il ne se dissout pas dans l'acide azotique; en un mot qu'il possède tous les caractères du chlorure d'argent.

Acide azotique.

On sature le produit de la distillation par la potasse ou la soude; on l'évapore à siccité; on recueille le ré-

sidu; on mélange ce dernier avec de la limaille de cuivre; on place le mélange dans un tube de verre fermé par un bout, et qui porte à son autre extrémité un bouchon traversé par un tube abducteur; on ajoute de l'acide sulfurique dans le tube fermé; on bouche celui-ci; on le chauffe et l'on recueille les gaz qui se dégagent, d'abord dans du sulfate de protoxyde de fer, qui doit alors prendre une coloration brune susceptible de virer au violet par l'addition de l'acide sulfurique, et ensuite dans le sulfate de narcotine qui doit se colorer en beau rouge.

Une autre partie du résidu de l'évaporation du liquide recueilli à la distillation et préalablement saturé par un alcali, doit fuser lorsqu'on le projette sur des charbons ardents.

Acide sulfurique.

Pour rechercher cet acide, on ne distille pas la liqueur que l'on a obtenue en faisant bouillir les organes avec de l'eau distillée, mais on la réduit au $\frac{1}{2}$ de son volume, puis on l'agite avec de l'éther pendant dix minutes. L'éther se charge alors d'acide sulfurique libre. Si l'on en prolongeait l'action il pourrait dissoudre aussi des sulfates acides. Après dix minutes de contact, on décante l'éther, on le fait évaporer spontanément, et l'on reprend par l'eau le résidu qu'il laisse et qui contient de l'acide sulfurique et des matières grasses. L'eau ne dissout que l'acide sulfurique, et l'on constate qu'elle en contient en traitant une

portion de la liqueur par l'azotate de baryte. Il se forme un précipité blanc, insoluble dans les acides, qui, chauffé au chalumeau avec du charbon, puis placé sur une lame d'argent et mouillé avec de l'acide chlorhydrique, noircit le métal ; on mêle l'autre partie du liquide avec du cuivre, puis on l'évapore dans un tube fermé par un bout. A la fin de l'opération il se dégage de l'acide sulfureux, reconnaissable à la propriété qu'a ce gaz de colorer en bleu un papier imbibé d'un mélange d'acide iodique et d'amidon et de faire ensuite disparaître cette coloration en transformant en acide iodhydrique l'iode qu'il avait mis en liberté, pourvu qu'il soit assez abondant pour cela. (Avec de l'acide sulfurique très-étendu je n'ai jamais obtenu ce dégagement d'acide sulfureux qu'Orfila affirme s'obtenir si facilement, même lorsque j'ai chauffé la matière jusqu'à siccité complète.)

Acide phosphorique.

On évapore à sec la liqueur, on reprend le résidu par l'alcool à 44°, on évapore de nouveau pour reprendre le résidu par l'eau, et l'on constate que la liqueur ainsi obtenue précipite en blanc l'acétate de plomb. Le précipité plombique, lavé, mis en suspension dans l'eau et décomposé par un courant d'acide sulfhydrique, donne une liqueur qui, filtrée et bouillie jusqu'à expulsion de l'excès d'acide sulfhydrique, jouit des caractères de l'acide phosphorique.

Le meilleur de ces caractères est le suivant ; mais

il ne se manifeste que si l'acide est suffisamment abondant.

On mêle la liqueur avec du charbon en poudre, on évapore à sec, et on place le résidu dans un creuset de Hesse chauffé au rouge. Il se dégage alors du phosphore qu'on voit brûler à la partie supérieure du creuset. A défaut de ce caractère, on doit se contenter de constater que la substance donne, avec les sels de baryte, un précipité blanc soluble dans l'acide azotique ; avec le sulfate de magnésie ammoniacal un précipité blanc cristallin, et, lorsqu'on la chauffe avec une solution de molybdate d'ammoniaque acidifiée par l'acide azotique, un précipité ou tout au moins une coloration jaune.

Acide oxalique.

On opère comme pour l'acide phosphorique ; seulement, au lieu de verser de l'acétate de plomb dans l'eau avec laquelle on a repris le résidu laissé par l'alcool, on divise la solution en deux parts, que l'on traite séparément.

Dans l'une on verse un sel de chaux, et l'on constate : 1° qu'il se forme un précipité ; 2° que ce précipité est insoluble dans l'acide acétique et le chlorhydrate d'ammoniaque ; 3° que, calciné légèrement, il acquiert la propriété de faire effervescence avec l'acide chlorhydrique.

Dans l'autre, on verse de l'azotate d'argent, et l'on constate : 1° qu'il se forme un précipité ; 2° que ce précipité, recueilli, desséché et placé dans un tube

fermé par une de ses extrémités, détone lorsqu'on le chauffe.

Acide acétique.

On distille les eaux de lavage du tube digestif, comme pour la recherche des acides chlorhydrique et azotique, puis l'on constate : 1° que le produit de la distillation est acide ; 2° qu'il a l'odeur du vinaigre ; 3° qu'il ne rougit pas les persels de fer ; 4° qu'il acquiert la propriété de les rougir si on le sature préalablement par une base ; 5° qu'il leur communique alors la propriété d'être précipités en noir par l'acide sulfhydrique ; 6° que le liquide acide non encore saturé, bouilli avec une petite quantité d'amidon, ne fait pas perdre à ce réactif la faculté d'être coloré par l'iode ; 7° que, chauffée avec un excès de litharge, la liqueur acide donne un sel basique qui bleuit le tournesol.

Acide cyanhydrique.

La recherche de l'acide cyanhydrique exige des précautions spéciales : on place les matières suspectes, additionnées d'eau si elles sont solides, dans une cornue munie d'un tube abducteur qui plonge dans une dissolution d'azotate d'argent, et l'on chauffe au bain-marie. Si les vapeurs qui se dégagent produisent un précipité dans la dissolution du sel d'argent, on continue l'action de la chaleur jusqu'à ce qu'en changeant la solution argentique il ne s'y produise plus de précipité ; on interrompt alors l'opération, on introduit de l'acide chlorhydrique dans la

cornue et l'on recommence à chauffer; s'il se forme un nouveau précipité et que ce précipité soit du cyanure d'argent, il indique la présence d'un cyanure dans les matières suspectes, tandis que celui qu'on a obtenu par la simple action de la chaleur, accuse la présence de l'acide cyanhydrique libre ou combiné à l'ammoniaque; s'il était dû à du cyanhydrate d'ammoniaque, il est évident qu'on retrouverait de l'ammoniaque dans la liqueur où il se serait déposé.

Pour mettre en évidence le cyanogène dans ce précipité, on le recueille sur un petit filtre, on le lave, on le dessèche, puis on le fait tomber dans un tube de verre assez long, fermé par un bout, et dans le fond duquel on a déjà déposé de l'iode. Au-dessus du précipité, on met une colonne de bicarbonate de soude, destiné à retenir l'excès d'iode. En chauffant l'extrémité inférieure du tube, on voit se former des vapeurs blanches qui viennent se condenser sur la partie froide de l'appareil en aiguilles d'iodure de cyanogène, dont à la loupe on reconnaît nettement la forme. Ces aiguilles sont incolores et se déplacent facilement par l'action de la chaleur.

On retire du tube l'iodure de cyanogène, on le mêle avec de la potasse et de l'eau et avec le précipité que fait naître l'ammoniaque dans le sulfate ferreux, précipité que l'on doit avoir bien lavé et laissé verdir à l'air; on évapore à siccité, on reprend le résidu par l'eau et l'on acidule par l'acide chlorhydrique la liqueur filtrée; celle-ci précipite alors en bleu les persels de fer, et en rouge les sels de cuivre.

Une autre partie du précipité argentique étant chauffée avec du soufre, puis bouillie avec du chlorure de sodium dissous dans l'eau, abandonnée à ce liquide du sulfocyanate de sodium qui colore en rouge intense le sesquichlorure de fer.

Il est évident que si la liqueur où l'on recherche l'acide cyanhydrique contenait un autre acide, on ne pourrait plus y rechercher les cyanures, mais on pourrait toujours recueillir l'acide cyanhydrique sans se prononcer sur la question de savoir s'il est libre ou combiné; et, comme les acides chlorhydrique et azotique ne s'évaporent pas par la simple exposition des matières suspectes à la température de l'eau bouillante, on pourrait, après avoir recherché l'acide cyanhydrique, rechercher également les autres acides par les procédés dont il vient d'être question.

RECHERCHE DES ALCALIS MINÉRAUX.

Il est très-difficile de retrouver les alcalis à l'état caustique, à cause de la facilité avec laquelle ils se carbonatent; d'autre part, les carbonates de chaux, de baryte et de strontiane, n'étant point toxiques, ne peuvent pas être employés dans le but d'empoisonner, et les carbonates de potasse et de soude sont employés en médecine. Malgré le peu de chances de succès que l'on a, c'est donc l'alcali caustique qu'il faut essayer d'obtenir.

A cet effet, on place les organes à analyser et leur contenu dans une cornue de verre; on y ajoute de

l'eau et on les fait bouillir en recueillant dans un récipient les vapeurs qui se forment. Ce récipient contiendrait alors, après l'opération, de l'ammoniaque, si cet alcali se trouvait dans les substances que l'on examine ; mais, comme la putréfaction en développe, on ne pourrait rien conclure de sa présence.

Si, après une ébullition d'une heure environ, les matières incriminées bleussent encore le tournesol, il y a lieu d'y rechercher la potasse, la soude, la strontiane, la baryte et la chaux. On filtre alors la solution, on l'évapore à siccité et l'on a un résidu A que l'on reprend par l'alcool. Ce liquide dissout la potasse et la soude, et laisse la chaux, la baryte et la strontiane à l'état insoluble¹ ainsi que les carbonates alcalins.

Pour déterminer la potasse et la soude, on évapore la solution alcoolique après l'avoir filtrée, on calcine le résidu dans un creuset d'argent, et, après avoir constaté qu'il réagit encore alcalin, on le dissout dans l'acide sulfurique étendu. Si la liqueur était louche, cela pourrait tenir à des traces de baryte ou de strontiane, et il faudrait la filtrer.

Si la liqueur filtrée additionnée d'acide chlorhydrique précipite en jaune le bichlorure de platine, et si, sans addition préalable d'acide chlorhydrique, elle donne un précipité blanc, grenu, avec l'acide tartrique, et un précipité gélatineux avec l'acide hydro-

¹ La baryte et la strontiane se dissolvent dans l'alcool, mais seulement si elles sont anhydres et si l'alcool est bien absolu, ce qui n'est pas le cas ici.

fluosilicique, la présence de la potasse est démontrée.

Si, aucun de ces caractères n'ayant été constaté, on remarque que la liqueur donne un précipité blanc avec le biméta-antimonié de potasse, c'est la présence de la soude qui est démontrée. Dans les deux cas, il faut corroborer ces résultats par un examen spectroscopique.

Inutile de dire que, pour acquérir une certitude, il faut constater sur de petites portions de liquide, que ni l'acide sulfhydrique, ni le sulfure ammoniac, ni le carbonate de soude ne le précipitent.

Pour rechercher la baryte, la strontiane et la chaux, on dissout, dans l'acide azotique étendu, la partie du résidu A insoluble dans l'alcool, et l'on traite la liqueur ainsi obtenue par le carbonate d'ammoniac. Les trois bases se précipitent à l'état de carbonate. On recueille le précipité sur un filtre, on le lave, et on le dissout, sur le filtre même, dans l'acide chlorhydrique étendu. La liqueur filtrée est divisée en deux parts : l'une d'elles est précipitée par l'acide sulfurique, filtrée, saturée par l'ammoniac et additionnée d'oxalate d'ammonium. Si l'on a de la chaux dont le sulfate, peu soluble il est vrai, est cependant soluble, on obtient ainsi un précipité.

On évapore ensuite la deuxième partie de la liqueur à siccité, et on la traite par l'alcool absolu, qui dissout le chlorure strontique et laisse le chlorure barytique. La liqueur alcoolique évaporée abandonne un résidu qui, repris par l'eau, donne un louche par la

solution de sulfate de chaux, s'il renferme de la strontiane.

Le résidu, insoluble dans l'alcool, est repris par l'eau. S'il renferme de la baryte, il précipite à la fois l'acide sulfurique et l'acide hydrofluosilicique. Ce dernier caractère le distingue encore de la strontiane, que l'acide hydrofluosilicique ne précipite pas.

Si ces expériences n'avaient donné aucun résultat, et que néanmoins on soupçonnât un empoisonnement par la baryte ou la strontiane, ces bases pouvant exister dans les matières du tube digestif à l'état de sulfate insoluble, il faudrait détruire ces matières par l'acide sulfurique, calciner le charbon dans un creuset à une haute température, et reprendre ensuite la masse par l'eau : on obtiendrait du sulfure de baryum ou du sulfure de strontium, et l'on pourrait constater sur ces sels les propriétés de la baryte ou de la strontiane.

RECHERCHE DU CHLORE, DU BROME ET DE L'IODE

Chlore et chlorures décolorants.

Le chlore est très-difficile à retrouver, parce qu'il passe vite à l'état de chlorure ou d'acide chlorhydrique, et que c'est à l'état de liberté qu'il faudrait pouvoir l'isoler : dans tous les cas, s'il en existait de libre dans le tube digestif, on le soupçonnerait à son odeur, et on le reconnaîtrait en faisant bouillir ces matières. Les vapeurs devraient bleuir un papier imbibé d'iodure de potassium et d'empois d'amidon.

Si l'on ne pouvait obtenir ces caractères par la simple ébullition, mais qu'on les obtint après avoir ajouté de l'acide sulfurique aux substances à analyser, tout porterait à penser qu'elles contenaient de l'eau de javelle ou du chlorure de chaux.

Brome.

Quand le brome est encore libre au moment de l'autopsie, il se manifeste par sa couleur rougeâtre et sa mauvaise odeur. On peut l'isoler, en traitant les matières qui le contiennent, par le sulfure de carbone ; ce liquide, en effet, le dissout en se colorant en rouge ; agite-t-on ensuite cette dissolution avec de la potasse, celle-ci s'empare du brome. En évaporant la liqueur décantée, calcinant le résidu et le reprenant par l'eau, on obtient une dissolution de bromure de potassium. Cette dissolution agitée avec de l'eau de chlore et de l'éther donne du brome libre qui se dissout dans l'éther, et, comme l'éther n'est qu'imparfaitement miscible à l'eau, la solution étherée de brome, qui est de couleur brune, vient nager à la surface du liquide aqueux qui reste incolore. Une autre portion de la solution aqueuse peut être précipitée par l'azotate d'argent qui donne du bromure d'argent soluble dans l'ammoniaque.

Si le brome s'était transformé en bromure, il faudrait faire bouillir avec de l'eau le tube digestif et les aliments qu'il renferme, filtrer la liqueur et l'agiter avec de l'éther et du chlore. Le brome mis en liberté se

dissoudrait dans l'éther qu'il colorerait en rouge jaunâtre ; l'éther décanté et traité par la potasse lui abandonnerait le brome qu'on pourrait reconnaître comme dans le cas précédent.

Iode.

La recherche de l'iode s'exécute identiquement par les mêmes procédés que celle du brome ; seulement après avoir isolé l'iode, on constate qu'il colore en bleu l'amidon et en violet le sulfure de carbone.

RECHERCHE DES MÉTAUX.

Nous nous poserons ici le cas le plus compliqué, nous admettrons que plusieurs métaux soient mélangés entre eux et avec de l'arsenic et de l'antimoine.

On commence par détruire les matières organiques par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique. Quand la destruction est aussi complète que possible, et que l'on a chassé l'excès de chlore par l'ébullition, on filtre. Le résidu qui reste sur le filtre doit être conservé, il contiendrait en effet la totalité de l'argent et la majeure partie du plomb, en supposant que l'empoisonnement eût été pratiqué avec l'un de ces métaux. Soit A le précipité et B la liqueur filtrée.

Traitement du précipité A.

On le calcine avec un peu de carbonate de soude et de papier Berzelius destiné à fournir du charbon. Les deux métaux deviennent libres. On reprend le ré-

sidu par l'eau acidulée d'acide azotique et l'on filtre ; on lave la partie insoluble avec de l'eau chaude jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus les sels d'argent, on la dessèche ensuite, on la dissout dans l'acide azotique bouillant, on étend d'eau la liqueur et on la filtre.

Dans la liqueur filtrée on ajoute de l'acide sulfurique. S'il ne se produit aucun précipité, on peut être assuré que le résidu A ne renfermait pas de plomb. Si, au contraire, il se forme un précipité, on le recueille sur un filtre, on le lave, et pour mettre hors de doute qu'il est bien formé de sulfate de plomb, on constate qu'il se dissout dans le tartrate d'ammoniaque en donnant une liqueur où l'hydrogène sulfuré fait naître un précipité noir.

Le liquide que l'acide sulfurique n'a pas précipité ou qui a été séparé par filtration du précipité formé ne peut renfermer que de l'argent. On y ajoute de l'acide chlorhydrique qui précipite ce métal sous la forme d'un précipité blanc cailleboté, soluble dans l'ammoniaque, insoluble dans l'acide azotique même bouillant, et jouissant de la propriété de noircir à la lumière. Ces caractères ne laissent aucun doute sur la présence de l'argent ¹.

¹ Si dans le traitement par l'acide azotique il restait un résidu insoluble, ce résidu pourrait contenir de l'étain; le mieux serait alors de le dissoudre dans l'eau régale, de précipiter le métal par une lame de zinc, de le redissoudre dans l'acide chlorhydrique bouillant, et de constater que la liqueur donne un précipité pourpre avec le chlorure d'or et, avec l'acide sulfhydrique, un précipité brun soluble dans le sulfure d'ammonium.

Nota. — Dans les expériences que nous venons de décrire comme dans celles qui vont suivre on éprouve souvent une difficulté. Les précipités sont si peu abondants qu'on a peine à les séparer du filtre. Lorsqu'on n'a à les reprendre que par des réactifs qui n'altèrent pas le papier, comme l'ammoniaque, le tartrate d'ammoniaque, les acides étendus, on n'a pas à se préoccuper de cette question, on opère la dissolution du précipité sur le filtre même. Mais quand il s'agit de faire usage de réactifs qui attaqueraient le papier, il est préférable de séparer le précipité du filtre. Le mieux pour cela consiste à mêler à la liqueur avant la filtration une petite quantité de silice bien pure obtenue en décomposant le gaz fluorure de silicium par l'eau. Le précipité métallique se trouve alors emprisonné entre les grains de silice et on le détache très-facilement du filtre. Quant à la silice elle-même, elle ne nuit en rien, étant insoluble dans tous les dissolvants dont on fait usage.

Traitement de la liqueur B.

On maintient cette liqueur au bain-marie à la température de 70° et on la fait traverser pendant douze heures par un courant d'acide sulfhydrique. On bouche ensuite avec un morceau de papier la fiole qui la contient et on l'abandonne pendant assez longtemps à une douce température pour que l'odeur de l'hydrogène sulfuré ait disparu. On filtre alors en prenant les précautions indiquées ci-dessus, et on lave aussi

complètement que possible le précipité; soit *a* ce précipité. La liqueur et les eaux de lavage sont de leur côté réunies et convenablement évaporées; nous désignerons le liquide ainsi obtenu par la lettre *b*.

Traitement du précipité *a*.

Ce précipité peut renfermer des substances organiques. Pour les détruire sans perdre aucun métal, on le dessèche complètement, on l'humecte avec de l'acide azotique, on l'évapore au bain-marie, on ajoute au résidu du papier Berzelius, pour fournir du charbon, et de l'acide sulfurique chaud de manière à en bien imprégner toute la masse, puis on chauffe le tout pendant quelques heures à une température de 170° environ, jusqu'à ce qu'en prenant une faible portion de la masse charbonneuse (qu'on remet ensuite dans le mélange) et l'agitant avec l'eau, on obtienne un liquide incolore. On chauffe alors toute la masse avec huit parties d'eau et une partie d'acide chlorhydrique; on filtre, on lave le résidu avec de l'acide chlorhydrique étendu et l'on réunit les eaux de lavage à la liqueur. On a ainsi un résidu insoluble I et une liqueur II qu'on traite séparément.

Résidu I.

Ce résidu peut renfermer du plomb, du mercure, de l'étain, du bismuth et de l'antimoine. On le chauffe assez longtemps avec de l'eau régale, on filtre et on lave le nouveau résidu, s'il y en a un, avec de l'acide

chlorhydrique étendu. Ce nouveau résidu, chauffé avec du cyanure de potassium, abandonne son métal à l'état de liberté. On traite ce dernier par l'acide azotique qui dissout le plomb et laisse l'étain à l'état d'acide métastannique. On sépare l'azotate de plomb soluble de l'acide métastannique insoluble et l'on identifie le plomb et l'étain comme il a été dit au sujet du précipité A.

Quant à la liqueur obtenue par l'action de l'eau régale sur le résidu I, on la précipite par l'acide sulfhydrique. On sépare l'étain et l'antimoine du plomb, du mercure et du bismuth au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque, qui ne dissout que les sulfures des deux premiers de ces métaux, et on les recherche dans la liqueur, comme il sera dit à l'occasion de la liqueur IV, sauf que le traitement destiné à la recherche de l'arsenic est ici inutile. Quant au résidu insoluble dans le sulfure ammonique, on le traite par l'acide azotique qui dissout le plomb, le cuivre et le bismuth et laisse le mercure. On filtre et l'on recherche le mercure sur le résidu comme il a été dit.

La partie dissoute est additionnée d'acide sulfurique. S'il se forme un précipité on le recueille, on le lave et l'on détermine sa nature ainsi que nous l'avons dit en nous occupant du précipité A.

Enfin dans la liqueur filtrée séparée du plomb, on recherche le bismuth et le cuivre par le procédé que nous indiquerons à l'occasion du précipité III.

Liqueur III.

On concentre cette liqueur au bain-marie, puis on en traite une petite portion par un peu de carbonate d'ammoniaque, avec précaution, de manière à voir s'il se forme ou non un précipité. On acidule ensuite l'essai avec un peu d'acide chlorhydrique et on le reverse dans la liqueur à travers laquelle on fait passer de l'acide sulfhydrique, en opérant comme il a été dit à l'occasion de la liqueur B. Il peut alors ou bien se produire un précipité, ou bien ne pas s'en produire. S'il ne s'en produit pas, la liqueur ne renferme aucun métal. S'il s'en produit un que j'appellerai C, il y a lieu au contraire d'y rechercher les métaux précipitables par l'hydrogène sulfuré.

Examen du précipité C.

S'il se forme un précipité et que celui-ci apparaisse sous la forme d'un léger nuage blanc ou jaune, il y a probabilité pour qu'il soit exclusivement formé de soufre. Il est cependant indispensable de le recueillir pour y rechercher l'arsenic, comme nous l'avons indiqué à l'occasion de ce métalloïde.

Si le précipité est d'un jaune pur, on le secoue avec de l'ammoniaque. Se dissout-il entièrement, et le traitement de la liqueur II par le carbonate d'ammoniaque n'a-t-il fourni aucun précipité, il est certain qu'on n'a que de l'arsenic et pas d'autre métal. Dans ce cas, on achève la recherche comme il a été dit à l'occasion de l'arsenic.

Si, au contraire, le précipité est d'une couleur autre que le jaune, ou même si, étant jaune, il est imparfaitement soluble dans l'ammoniaque et si l'on a obtenu un précipité en traitant la liqueur II par le carbonate d'ammoniaque, il y a lieu de rechercher l'étain, l'antimoine, le mercure, le cuivre, le bismuth et le cadmium.

Dans ce cas, on place le précipité dans un petit ballon avec de l'ammoniaque et du sulfhydrate d'ammoniaque, on laisse digérer quelque temps à une douce chaleur et l'on filtre.

Le résidu insoluble que j'appellerai III est lavé, étiqueté et conservé pour être étudié séparément de la liqueur que je désigne par IV.

Traitement de la liqueur IV.

On l'évapore à siccité ainsi que les eaux de lavage qu'on y a réunies ; on reprend le résidu par l'acide azotique pur et fumant ; on évapore avec soin à siccité, puis on sature le résidu par une dissolution de carbonate de soude. On y ajoute encore un mélange de une partie de carbonate de soude et de deux parties d'azotate de soude. On évapore à siccité et l'on soumet le tout à la fusion. La matière refroidie est d'abord épuisée par l'eau froide et, s'il y a un résidu, on lave celui-ci avec un mélange à parties égales d'alcool et d'eau. Les liqueurs filtrées sont évaporées pour chasser l'alcool puis additionnées d'acide sulfurique et chauffées jusqu'à ce qu'il se dégage des vapeurs blanches de cet

acide afin d'être bien sûr que tout l'acide azotique a été chassé. Après le refroidissement on reprend la masse par l'eau et on l'introduit dans l'appareil de Marsh, ou, si l'on veut doser l'arsenic, on la précipite par l'acide sulfhydrique pour opérer ensuite comme il a été dit.

Le résidu insoluble dans l'eau peut renfermer de l'étain, de l'antimoine et des traces de cuivre. On le traite d'abord par l'eau régale qui le dissout complètement. Dans la liqueur, on place une lame de zinc bien pur qui précipite les trois métaux à l'état métallique. On recueille le précipité mêlé au zinc, on le traite par l'acide chlorhydrique étendu pour dissoudre le zinc, et lorsque ce métal est complètement dissous, on fait bouillir le résidu avec le même acide concentré. L'étain se dissout seul. On l'identifie en constatant que la liqueur filtrée précipite en pourpre le chlorure d'or, réduit le bichlorure de mercure avec précipitation de calomel, et donne avec l'hydrogène sulfuré un précipité brun soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

Le résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique est bien lavé et traité par l'acide azotique qui dissout le cuivre. On filtre et l'on constate que la liqueur filtrée bleuit par l'ammoniaque et donne, après saturation par cet alcali, un précipité rouge bien caractérisé avec le prussiate jaune de potasse.

Quant à l'antimoine, il est resté, après le traitement par l'acide azotique, à l'état d'oxyde intermédiaire insoluble. On le redissout dans l'acide chlorhydrique

où il est devenu soluble et on l'introduit dans l'appareil de Marsh.

Traitement du précipité III.

Ce précipité peut renfermer des sulfures de mercure de cuivre, de cadmium et de bismuth. On le traite par l'acide azotique qui dissout tous les sulfures, à l'exception du sulfure mercurique. S'il ne reste aucun résidu, l'absence du mercure est démontrée. Si, au contraire, il en reste un, on le lave bien, on le dissout dans l'eau régale, et l'on recherche le mercure dans la liqueur, soit au moyen de la pile de Schmitson, soit avec l'appareil Flandin et Danger. (Voyez *Recherches du mercure.*)

Qu'il soit resté un dépôt ou non, on ajoute un excès d'ammoniaque à la partie dissoute dans l'acide azotique. S'il se forme un précipité persistant on a du bismuth. Dans ce cas, il faut filtrer pour rechercher le cuivre et le cadmium dans la liqueur alcaline.

A cet effet, on additionne cette liqueur de cyanure de potassium et on la fait traverser par un courant d'acide sulfhydrique. S'il y a du cadmium il se forme un précipité jaune, tandis que le cuivre n'est pas précipité par l'acide sulfhydrique en présence des cyanures alcalins.

On filtre pour séparer le sulfure cadmique s'il s'en est formé, et l'on sature la liqueur par l'acide chlorhydrique. Le cuivre se sépare alors à l'état de sulfure et l'on achève sa précipitation au moyen d'un cou-

rant d'hydrogène sulfuré. Le précipité est recueilli, lavé et dissous dans l'acide azotique pour être identifié comme il a été dit plus haut. S'il est assez abondant, on peut le précipiter à l'état métallique sur une lame de fer. Il est alors cohérent, possède sa couleur naturelle et peut être montré au jury.

Traitement de la liqueur b.

Cette liqueur peut renfermer du cobalt, du nickel, du fer, du manganèse, du chrome, du zinc et de l'aluminium. De tous ces métaux, le chrome et le zinc étant seuls vénéreux, c'est seulement eux qu'il faut rechercher lorsqu'il s'agit de découvrir un empoisonnement. On sature le liquide avec un léger excès d'ammoniaque, puis on y ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque; on laisse reposer le tout pendant quelque temps et l'on recueille le précipité sur un filtre. Ce précipité, qui renferme toujours du sulfure de fer et du phosphate de chaux, peut aussi renfermer du sulfure de zinc et de l'oxyde de chrome. En effet, si les matières suspectes contenaient un chromate, celui-ci, au contact de l'acide chlorhydrique et de l'hydrogène sulfuré, se serait converti en sesquichlorure de chrome que le sulfhydrate d'ammoniaque aurait ensuite décomposé avec formation d'oxyde de chrome.

On lave le précipité avec de l'eau chargée de sulfhydrate d'ammoniaque, on le dessèche, puis on le fond avec quatre fois son poids d'un mélange d'azotate et de carbonate de potasse renfermant parties égales

de ces deux sels. Après avoir maintenu la masse en fusion pendant un quart d'heure, on la reprend par l'eau bouillante à laquelle on ajoute un peu d'alcool pour décomposer le manganate qui se formerait dans le cas où le précipité renfermerait du manganèse. On fait bouillir pendant assez longtemps pour chasser l'alcool, et l'on filtre. Le liquide filtré contient du phosphate de potasse provenant de la décomposition du phosphate de chaux, et du chromate de potasse provenant de l'oxydation du sesquioxyde de chrome. Comme c'est seulement ce dernier corps qu'il s'agit d'y rechercher, on constate : 1° qu'après avoir été rendu acide par l'acide acétique, il donne, avec l'acétate de plomb, un précipité jaune, soluble dans la potasse; 2° qu'additionné d'acide chlorhydrique et soumis à l'action d'un courant de gaz sulfureux ou sulfhydrique, il devient vert et donne ensuite, avec l'ammoniaque, un précipité gris bleuâtre d'hydrate chromique; 3° qu'il précipite en rouge brique l'azotate d'argent.

Le précipité resté sur le filtre peut renfermer du zinc mêlé avec des oxydes de fer, de nickel, de cobalt, d'aluminium et de manganèse. On le dissout dans l'acide chlorhydrique bouillant, on ajoute de l'acétate de soude au liquide, et on le fait bouillir jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. Le fer se trouve ainsi totalement éliminé. On filtre, on lave le précipité et l'on ajoute à la liqueur filtrée un excès de potasse. S'il y avait dans la liqueur, du cobalt, du nickel et du manganèse, ce qui est peu probable, il se for-

merait un précipité persistant qu'on séparerait par le filtre et dont on n'aurait plus à s'occuper, ces trois métaux n'étant pas vénéneux. Quant à la liqueur filtrée, elle peut contenir de l'alumine et du zinc. Pour y découvrir ce dernier métal, on la rend acide au moyen de l'acide acétique et l'on y verse une solution d'hydrogène sulfuré. Le zinc se dépose alors sous la forme d'un précipité blanc.

Dans la précipitation par le sulfhydrate d'ammoniaque, le chrome peut rester dans la liqueur filtrée, les matières organiques s'opposant à sa précipitation. Si donc on n'en a pas trouvé dans le précipité, il faut le rechercher dans la liqueur. Pour cela on évapore à sec le liquide, on fond le résidu avec un mélange d'azotate et de carbonate de soude, on reprend par l'eau, on acidifie la liqueur par l'acide acétique et l'on constate qu'elle donne avec l'acétate de plomb un précipité jaune soluble dans la potasse.

RECHERCHE DES ALCALOÏDES ET DE QUELQUES SUBSTANCES ORGANIQUES MAL DÉFINIES¹.

C'est à M. Stas que revient l'honneur d'avoir trouvé une méthode générale pour la recherche des alcaloïdes.

Depuis la publication de cette méthode, des modifications y ont été introduites par M. Otto et par MM. L. Uslar et J. Erdmann. En outre, quelques autres méthodes ont été conseillées par MM. Rodgers et

¹ Colchicine, picrotoxine, digitaline.

Girdwood, par M. E. Prolius et par MM. Graham et W. Hofmann. Ces dernières méthodes pourraient probablement devenir générales, mais elles n'ont été appliquées jusqu'ici qu'à la recherche de la strychnine. En fin plus récemment on a proposé de séparer les alcaloïdes des matières animales au moyen de la dialyse.

Méthode de M. Stas.

Cette méthode est basée sur ces faits : 1° que les sels acides à base d'alcaloïdes, surtout ceux qui contiennent un excès d'acide tartrique ou d'acide oxalique, sont décomposables par la solution aqueuse des bicarbonates de potasse ou de soude, ainsi que par ces alcalis à l'état caustique ; 2° que mis en liberté dans ces conditions, ils contiennent une certaine quantité d'eau combinée qui leur donne la faculté de se dissoudre dans l'éther, alors même qu'ils ne sont pas solubles dans ce liquide après dessiccation ; 3° que l'éther les enlève par l'agitation à une dissolution aqueuse, s'ils se trouvent dissous dans l'eau.

Ces données étant posées, voici comment opère M. Stas :

Il prend les matières suspectes. Si ce sont des organes, il les hache en petits morceaux, puis les mêle à de l'alcool le plus concentré possible ; il ajoute au mélange de 1/2 à 2 grammes d'acide oxalique ou d'acide tartrique, introduit le tout dans un ballon et chauffe entre 60° et 75°. Il retire ensuite du feu, laisse complètement refroidir, filtre et lave, avec de l'alcool absolu, les substances qui restent sur le filtre.

La dissolution alcoolique est placée sous le récipient d'une machine pneumatique ou simplement soumise à un courant d'air sec, chauffé à 55° au plus, jusqu'à ce qu'elle soit réduite au quart de son volume primitif. On est sûr alors que tout l'alcool est évaporé.

Si le liquide aqueux qui reste retient quelques particules indissoutes en suspension, on le jette sur un filtre mouillé à l'eau distillée, on réunit les eaux de lavage au produit premier de la filtration, et l'on évapore le tout à siccité sous le récipient de la machine pneumatique, ou, si l'on ne possède pas de machine pareille, sous une cloche ordinaire au-dessus d'une capsule pleine d'acide sulfurique concentré.

Quand l'évaporation est achevée, on reprend le résidu par de l'alcool concentré. La liqueur alcoolique est évaporée à l'air libre, et le nouveau résidu est redissous dans la moindre quantité d'eau possible.

Cette solution est placée dans un flacon-éprouvette ; on y ajoute une dissolution concentrée de bicarbonate de soude, puis de l'éther ; on agite fortement ; on laisse reposer le liquide et l'on examine si une petite quantité de l'éther, qui est venue nager à la surface, laisse un résidu en s'évaporant sur un verre de montre. Ce résidu constitue l'alcali cherché. Deux cas peuvent alors se présenter : ou l'alcaloïde est solide, ou bien il est liquide et volatil. On achève l'opération différemment selon ces circonstances.

1° L'ALCALI EST LIQUIDE ET VOLATIL.

On reconnaît que l'on a affaire à un alcali volatil à ce que, après l'évaporation de l'éther, il reste des stries huileuses sur le verre de montre.

Si ces caractères apparaissent, on ajoute dans le flacon-éprouvette une dissolution de potasse caustique, on agite de nouveau, puis on décante l'éther qui surnage dans un flacon, où l'on met également l'éther qui sert à laver le liquide aqueux par deux ou trois traitements semblables au précédent.

Les diverses liqueurs éthérées étant réunies dans un même vase, on les mêle avec deux centimètres cubes d'eau aiguisée du cinquième de son poids d'acide sulfurique. Cet acide s'empare de l'alcaloïde qui se dissout alors dans l'eau à l'état de sulfate acide pur, tandis que les matières animales restent dans l'éther. On décante ce dernier qui peut tout au plus contenir des traces de sulfate de conicine, dont cependant la majeure partie reste dissoute dans l'eau.

Lorsqu'on a obtenu par ce moyen une dissolution aqueuse du sulfate de l'alcaloïde pur, on place celle-ci dans un flacon-éprouvette; on y mêle une dissolution de potasse caustique et l'on agite après avoir ajouté de l'éther au mélange. On décante l'éther, on le laisse évaporer à une basse température et dans un lieu sec, puis on expose la capsule dans laquelle a eu lieu l'évaporation, dans le vide sur de l'acide sulfurique concentré, afin d'en éliminer toute l'ammoniaque qu'elle

pourrait contenir. Le résidu de ces opérations diverses constitue, à l'état de pureté, l'alcali volatil que l'on recherche. Il ne reste plus qu'à en examiner les propriétés pour en reconnaître la nature. On y parvient à l'aide des réactions dont nous parlerons plus loin.

2° L'ALCALI EST FIXE.

Il arrive quelquefois dans ce cas que la liqueur traitée par le bicarbonate de soude ne l'abandonne pas à l'éther. On ajoute alors de la potasse caustique ; on agite, on décante l'éther et l'on recommence le traitement deux ou trois fois, dans le but d'enlever la totalité de l'alcaloïde. On réunit enfin les liqueurs éthérées dans une capsule, et on les laisse évaporer spontanément.

Après l'évaporation de l'éther, il peut rester un corps solide, mais le plus fréquemment il reste un liquide laiteux qui bleuit le tournesol rougi par un acide.

On est sûr, si ce phénomène se produit, d'avoir un alcali végétal. Pour le purifier, on ajoute dans la capsule une très-légère quantité d'eau aiguisée d'acide sulfurique et l'on tourne dans divers sens pour mettre cet acide en contact avec l'alcali sur tous les points ; on obtient ainsi une liqueur incolore et limpide, tandis que des substances grasses s'attachent aux parois du verre. On verse le liquide limpide dans une autre capsule ; on ajoute dans la première une

nouvelle quantité d'eau acidulée afin de la laver, et on renmit cette liqueur à la première; on l'évapore enfin soit sous une cloche, au-dessus de l'acide sulfurique, soit dans le vide, jusqu'à ce qu'elle soit réduite des quatre cinquièmes environ. On y ajoute alors une dissolution concentrée de carbonate neutre de potasse et de l'alcool absolu; l'alcaloïde devenu libre se dissout dans ce liquide, et se sépare ainsi du sulfate de potasse qui s'est formé et de l'excès de carbonate et de potasse. On décante l'alcool, on l'abandonne à l'évaporation dans le vide, ou même à l'air libre; l'alcaloïde cristallise et il ne reste plus qu'à l'identifier.

**Modifications apportées au procédé de M. Stas
par M. Otto.**

Avec le procédé de Stas, on peut aisément perdre la morphine. Si l'on n'agit pas avec l'éther immédiatement après l'addition du bicarbonate de soude, la morphine devient cristalline et ne se dissout plus dans ce menstrue. Si, même ayant agité avec l'éther au moment voulu, on ne décante pas rapidement ce liquide, la morphine s'en sépare après s'y être dissoute. Dans les deux cas, la morphine reste dans le liquide aqueux dont les autres alcaloïdes ont été extraits par l'éther. M. Otto conseille d'ajouter à ce liquide du sel ammoniac et un peu de lessive de soude pour dissoudre la morphine qui aurait pu s'y déposer. La solution, abandonnée à l'air libre, abandonne au bout de quelque temps la morphine cristallisée.

Suivant le même chimiste, il serait également préférable de ne pas faire la distinction que fait M. Stas, entre les bases volatiles et les bases fixes, et d'opérer dans tous les cas comme M. Stas conseille de le faire avec les bases volatiles.

Enfin, M. Otto conseille d'agiter avec de l'éther la liqueur qui renferme les oxalates ou les tartrates d'alcaloïdes, provenant de la première opération, avant d'y ajouter du bicarbonate de soude. On enlève ainsi, outre les substances colorantes, la *colchicine*, la *picrotoxine*, la *digitaline*, des traces d'*atropine* et des impuretés diverses. Lorsque l'éther ne se colore plus par l'agitation avec le liquide, et ne laisse plus de résidu en s'évaporant, on ajoute un alcali à la liqueur, et l'on opère comme à l'ordinaire. L'alcaloïde s'obtient ainsi presque pur du premier coup. Cette dernière modification apportée au procédé de M. Stas nous paraît très-heureuse en ce qu'elle facilite beaucoup la purification du produit.

**Modifications apportées à la méthode de M. Stas
par MM. L. Uslar et J. Erdmann.**

1° On réduit en bouillie claire les matières à essayer, on les fait digérer, pendant environ deux heures, à 60° ou 80°, avec de l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique, on filtre sur un filtre de flanelle mouillé, on lave le résidu avec de l'eau chaude acidulée, et l'on réunit les eaux de lavage à la liqueur principale.

2° On mélange la liqueur avec du sable quartzeux (il vaudrait mieux y ajouter de la silice pure obtenue

au moyen du fluorure de silicium), on la sursature par l'ammoniaque, et on l'évapore à siccité au bain-marie. Le sable a pour effet de rendre le résidu friable.

3° On pulvérise le résidu, on l'épuise par l'alcool amylique bouillant, qui dissout les alcaloïdes, les matières grasses et les matières colorantes, et l'on filtre la dissolution sur un filtre en papier préalablement mouillé avec de l'alcool amylique.

4° On agite vivement le liquide filtré avec 10 à 12 fois son volume d'eau acidulée très-chaude. Les alcaloïdes passent dans l'eau à l'état de chlorhydrates, tandis que les graisses et les matières colorantes restent dissoutes dans la couche huileuse qui surnage. On décante la solution aqueuse, et on l'agite à plusieurs reprises avec de l'alcool amylique chaud, de manière à la décolorer complètement.

5° La solution aqueuse est ensuite concentrée, additionnée d'ammoniaque et fortement agitée à plusieurs reprises avec de l'alcool amylique chaud qui dissout les alcaloïdes. On sépare l'alcool amylique après qu'il s'est réuni à la surface du liquide, et on l'évapore au bain-marie. L'alcaloïde reste alors le plus souvent à un état de pureté suffisant pour qu'on puisse en étudier les réactions immédiatement. Pour s'en assurer, on en prend une trace à laquelle on ajoute de l'acide sulfurique concentré. Cet acide ne doit pas brunir. S'il brunissait, ce serait un indice que l'alcaloïde exige une nouvelle purification. Dans ce cas, on le redissout dans l'acide chlorhydrique étendu, on agite plusieurs fois la liqueur avec de l'alcool amylique, et, après l'avoir

ainsi débarrassée des impuretés qu'elle contenait, on en extrait l'alcaloïde par l'ammoniaque et l'alcool amylique comme précédemment.

Le procédé de MM. L. Uslar et J. Erdmann ne diffère de celui de M. Stas que par la substitution de l'alcool amylique à l'éther, et de l'acide chlorhydrique aux acides oxalique ou tartrique. Il ne présente aucun avantage sur le procédé de M. Stas, lorsque les alcaloïdes que l'on recherche sont solubles dans l'éther; il est même alors moins avantageux parce qu'il est d'une pratique plus longue. Lorsqu'on se propose de rechercher la morphine ou qu'on ne sait pas à quel alcaloïde on a affaire, l'emploi de l'alcool amylique est préférable, il est vrai, à l'emploi de l'éther, mais comme après tout, en bien opérant, on peut se servir aussi de l'éther et que ce mode opératoire facilite beaucoup les recherches dans le cas où, n'ayant aucune donnée sur la nature du poison, on ignore même si l'on a affaire à un alcaloïde, nous préférons la méthode primitive de M. Stas à la méthode modifiée par MM. L. Uslar et J. Erdmann.

Méthode de MM. Rodgers et Girdwood.

Cette méthode, qui n'a été appliquée qu'à la strychnine, est basée sur la solubilité de cet alcaloïde dans le chloroforme. On épuise la substance suspecte par de l'acide chlorhydrique étendu, on filtre, on évapore à siccité au bain-marie, on reprend le résidu par l'alcool, on évapore l'alcool, on reprend le nouveau

résidu par l'eau, et l'on filtre la liqueur ainsi obtenue. Cette liqueur est ensuite sursaturée par l'ammoniaque et agitée avec du chloroforme, qui, décanté avec une pipette et évaporé, laisse l'alcaloïde impur. On verse sur cet alcaloïde de l'acide sulfurique concentré qui ne l'altère pas et qui charbonne les substances étrangères. Au bout de quelques heures, on traite par l'eau, on filtre et l'on extrait la strychnine de la liqueur filtrée par l'ammoniaque et le chloroforme comme précédemment. On répète l'opération que nous venons de décrire, jusqu'à ce que le résidu que laisse le chloroforme ne brunisse plus par l'acide sulfurique.

Méthode de E. Prollius.

E. Prollius fait bouillir deux fois les matières suspectes avec de l'alcool aqueux et de l'acide tartrique, il évapore ensuite à une douce chaleur, puis filtre à travers un filtre mouillé. Il agite la liqueur filtrée avec de l'ammoniaque et du chloroforme, sépare ce dernier, le lave à l'eau pour le débarrasser de toute trace de la liqueur primitive, puis le mêle avec trois parties d'alcool et le fait évaporer. La strychnine se dépose alors en cristaux. Cette méthode ne réussit que si la strychnine se trouve en quantité considérable, sinon la précédente vaut mieux.

Méthode de MM. Graham et W. Hofmann.

Cette méthode a été appliquée par ces chimistes à la recherche de la strychnine dans la bière. Elle re-

pose sur ce fait, qu'une dissolution aqueuse de strychnine abandonne la strychnine au charbon animal, et qu'on peut ensuite séparer l'alcaloïde du charbon en faisant bouillir ce dernier avec de l'alcool.

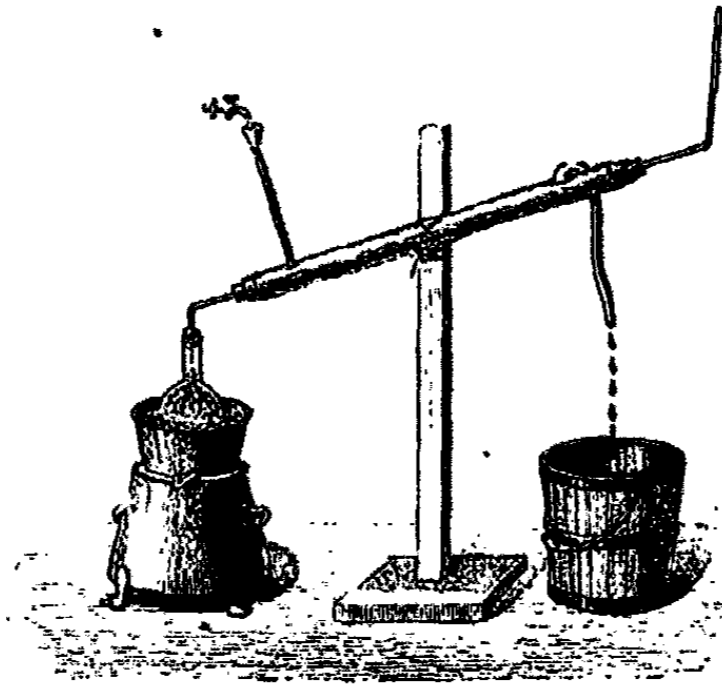


Fig. 12.

Dans le cas de la bière, Graham et Hofmann mélangeaient le liquide avec 50 grammes de noir animal par litre, et abandonnaient ce mélange pendant vingt-quatre heures, en agitant de temps à autre. Ils filtraient ensuite, lavaient le noir animal avec de l'eau, puis le faisaient bouillir avec 4 fois son poids d'alcool à 90° centésimaux, en ayant soin de maintenir l'ébullition pendant une demi-heure. Ils se servaient pour éviter l'évaporation de l'alcool d'un appareil à reflux (fig. 12). L'alcool était ensuite filtré et

évaporé. Au résidu on ajoutait une lessive de potasse, et l'on agitait avec de l'éther; par évaporation spontanée l'éther abandonnait la strychnine suffisamment pure.

M. Macadam a proposé d'employer cette méthode pour rechercher la strychnine dans les matières animales. A cet effet, on fait chauffer d'abord les matières avec une solution d'acide oxalique comme dans la méthode de *M. Stas*, et l'on recherche la strychnine dans la liqueur filtrée par le procédé ci-dessus. Nous ne recommandons pas cette méthode. Excellente lorsqu'il s'agit de concentrer sous un petit volume la strychnine contenue dans une grande quantité de liquide, comme c'est le cas pour la bière, elle est inférieure aux autres méthodes dans tous les autres cas.

Application de la dialyse à la recherche des alcaloïdes.

Pour appliquer la dialyse à la recherche des alcaloïdes, on épuise les matières suspectes par l'acide chlorhydrique, et l'on introduit la solution dans le dialyseur. Les chlorhydrates, qui sont des corps cristalloïdes, traversent la membrane et se trouvent après vingt-quatre heures presque entièrement dans le liquide extérieur. On peut ensuite ou concentrer le liquide et en précipiter directement les alcaloïdes, ou le traiter par une des méthodes indiquées plus haut.

Détermination de l'alcaloïde.

Lorsqu'on a isolé un alcaloïde par l'un des procédés ci-dessus, il s'agit d'en déterminer la nature. C'est là ce qu'il y a de plus difficile, vu le petit nombre de réactions caractéristiques que nous offrent les composés organiques. Deux cas peuvent se présenter : l'alcaloïde est volatil, — l'alcaloïde est fixe.

L'ALCALOÏDE EST VOLATIL.

On peut avoir de la nicotine, de la conicine et de l'aniline. On pourrait avoir aussi d'autres alcaloïdes moins connus (piccoline, etc.). Nous ne parlerons que des trois premiers.

On divise l'alcaloïde sur un certain nombre de verres de montre, puis on fait les essais suivants :

1° On traite une goutte de matière par l'acide azotique, qui rougit ou ne rougit pas. Si cet acide rougit, on fait arriver de l'acide chlorhydrique gazeux sec sur une autre goutte, et l'on constate que celle-ci prend une teinte violette foncée ; on a alors très-probablement de la *conine*.

2° Si l'acide azotique ne rougit pas, on traite une autre goutte par le chlorure de chaux. Si celui-ci donne une teinte violette, et que deux autres gouttes chauffées, l'une avec de l'acide arsénique, l'au-

tre avec du nitrate mercurique, deviennent rouges, on a de *l'aniline.*
ou une base homologue.

3° Si ces diverses réactions manquent, mais que le chlore donne une couleur rouge de sang et que l'acide chlorhydrique ne donne rien à froid et devienne violet foncé par l'ébullition, on a probablement de la *nicotine*

L'ALCALOÏDE EST FIXE.

On en dissout une petite quantité dans le moins possible d'acide chlorhydrique, et l'on ajoute un excès d'ammoniaque. Trois cas peuvent alors se présenter : 1° il se forme un précipité immédiat insoluble dans un excès de réactif ; 2° il se produit un précipité qui se dissout d'abord, mais qui se dépose de nouveau au bout d'une heure ; 3° enfin il ne se produit aucun précipité, ou, s'il s'en forme un, celui-ci se dissout dans un excès de réactif, et ne se dépose pas de nouveau, lorsqu'on abandonne la solution à elle-même.

Il se produit avec l'ammoniaque un précipité permanent.

On verse un peu d'eau de Seltz sur le verre de montre, qui renferme l'alcaloïde, et l'on constate que celui-ci se dissout ou ne se dissout pas. Dans l'un et l'autre cas, on évapore à siccité au bain-marie pour ne pas perdre de matière.

L'acide carbonique ne dissout pas l'alcaloïde. — Après avoir évaporé à siccité, on met de l'éther dans le verre de montre, l'alcaloïde se dissout ou ne se dissout pas. Dans l'un et l'autre cas, on évapore l'éther à la température ordinaire.

L'ÉTHER NE DISSOUT PAS L'ALCALOÏDE. —

On a probablement de la *berberine.*

L'alcaloïde doit être jaune, et son chlorhydrate doit donner un précipité brun rouge avec le sulfure ammonique.

L'ÉTHER DISSOUT L'ALCALOÏDE. — On traite une portion de l'alcaloïde par l'acide azotique. S'il se produit une coloration d'un vert intense, on dissout une autre partie de l'alcaloïde dans l'éther, et l'on ajoute à la dissolution une solution étherée d'acide oxalique. Si le précipité qui s'est formé ne se redissout pas par l'addition d'un peu d'eau, on a probablement de

l'aricine.

Lorsque l'acide azotique n'a produit aucune coloration, on ajoute au mélange de l'alcaloïde et de cet acide un peu d'acide sulfurique. Si alors on a une coloration rouge, il est probable que l'on a de la

narcotine.

Quand les acides azotique et sulfurique réunis ne produisent rien, on dissout l'alcaloïde dans l'éther, on le précipite par une solution étherée d'acide oxalique, et l'on ajoute de l'eau au précipité : s'il se redissout, on a probablement de la

papavérine.

L'acide carbonique dissout l'alcaloïde. —

On traite l'alcaloïde par l'éther, et l'on constate que ce liquide le dissout ou ne le dissout pas. On évapore la solution étherée (ou l'éther mêlé à l'alcaloïde indissous), à la température ordinaire, pour ne pas perdre les plus petites portions de l'alcaloïde.

L'ÉTHER DISSOUT L'ALCALOÏDE. — Si l'acide azotique donne une coloration écarlate, puis jaune, l'acide sulfurique, une coloration d'abord jaune, puis rouge, puis violette, et l'acide chlorhydrique une coloration violette, on a probablement de la *vératrine*.

Lorsque ces colorations ne se produisent pas, on ajoute de l'eau de chlore à une portion de l'alcaloïde et puis de l'ammoniaque, et s'il se produit alors une coloration verte qui devienne violette, puis rouge par l'addition d'une nouvelle quantité de chlore, on a de la *quinine*.

Si aucune de ces réactions ne réussit, mais que l'alcaloïde, dissous dans l'acide sulfurique concentré, donne une liqueur qui, agitée avec une baguette trempée dans l'eau bromée, prenne une teinte rouge violacé, on a de la *delphine*.

L'ÉTHER NE DISSOUT PAS L'ALCALOÏDE. — L'alcaloïde est susceptible d'être sublimé. C'est de la *cinchonine*.

Il se produit avec l'ammoniaque un précipité qui se redissout dans un excès de réactif et qui se dépose de nouveau après une heure.

On traite l'alcaloïde par l'alcool absolu froid et l'on constate qu'il se dissout facilement dans ce liquide ou qu'il s'y dissout à peine. S'il s'y dissout facilement on a probablement de la

brucine.

que l'on identifie plus complètement en constatant : 1° que l'acide azotique la colore en rouge de sang ; 2° que l'acide sulfurique lui communique une teinte rouge qui passe ensuite au jaune et au vert ; 3° que le chlore ne la colore pas de prime abord, mais lui communique, au bout d'un certain temps, une coloration jaune qui finit par virer au rouge ; 4° enfin que le brome lui fait prendre immédiatement une nuance violette.

Quand l'alcaloïde est très-peu soluble dans l'alcool, on a tout lieu de croire que c'est de la

strychnine.

On s'en assure en constatant : 1° qu'un mélange d'acide sulfurique et d'un corps oxydant tel que le bichromate potassique, le bioxyde de manganèse ou le peroxyde de plomb lui communique une coloration violette qui vire ensuite au rouge et finit par arriver au jaune serein ; 2° que le bi-

chlorure de platine précipite son chlorhydrate.

Si cependant, l'alcool froid dissolvant difficilement, on n'obtenait pas les réactions ci-dessus, on pourrait soupçonner la présence de la

solanine.

On devrait constater pour s'en assurer : 1° que l'acide sulfurique concentré lui fait prendre une nuance rose qui passe au bout de quelque temps au violet foncé, puis au brun ; 2° que ses sels réduisent les sels d'argent et d'or ; 3° que l'acide oxalique précipite la solution aqueuse de ces sels, même lorsqu'ils sont acides.

L'ammoniaque en excès ne précipite pas ou redissout le précipité d'une manière permanente.

On examine si l'alcaloïde est ou non soluble dans l'éther. Dans le premier cas, on peut avoir de l'aconitine, de l'atropine ou de la codéine, et dans le second de l'émétine ou de la morphine.

L'alcaloïde est soluble dans l'éther. — Si le perchlorure de platine ne précipite pas son chlorhydrate dans une liqueur neutre et que l'acide sulfurique donne une coloration jaune qui vire ensuite au rouge violacé on a probablement de

l'aconitine.

Si le chlorure de platine précipite et que l'acide sulfurique ne colore pas en

jaune puis en rouge violacé, on peut hésiter entre l'atropine et la codéine. Pour distinguer ces bases on dissout l'alcaloïde dans l'acide chlorique bien pur, et l'on abandonne le tout à l'évaporation spontanée. Si l'alcaloïde se dépose alors de nouveau on a probablement de

l'atropine.

Si il ne se dépose pas, c'est plutôt de la

codéine.

L'alcaloïde est insoluble dans l'éther. — Si l'acétone le dissout, c'est probablement de

l'émétine.

Si l'acétone ne le dissout pas, c'est probablement de la

morphine.

On s'en assure en constatant : 1° que la base est colorée en rouge de sang par l'acide azotique ; 2° que les persels de fer lui communiquent une coloration bleue très-fugace ; 3° que le chlorure d'or se colore en bleu sous son influence ; 4° que l'acide iodique est réduit par elle, ce que l'on reconnaît en ajoutant à cet acide un peu d'amidon qui bleuit dès que l'iode devient libre ; 5° qu'elle verdit le permanganate de potasse en le réduisant.

**DÉTERMINATION DE LA DIGITALINE, DE LA PICROTOXINE
ET DE LA COLCHICINE.**

Nous avons dit plus haut qu'en épuisant par l'éther la première solution acide avant de la neutraliser, c'est-à-dire en opérant d'après le procédé de M. Otto,

la colchicine, alcaloïde faible, la digitaline, mélange mal défini, la picrotoxine, qui paraît jouer le rôle d'acide, et des traces d'atropine passent en dissolution.

On évapore à siccité au bain-marie la dissolution étherée, on épuise le résidu par de l'eau légèrement chauffée et l'on sépare le soluté de la masse résineuse insoluble.

La liqueur aqueuse est rendue légèrement alcaline par une lessive de soude et agitée avec de l'éther jusqu'à ce que ce liquide n'abandonne plus de résidu par l'évaporation. Le liquide étheré, privé d'eau par le chlorure de calcium, laisse pour résidu la *colchicine*, la *digitaline* et des traces d'atropine ou de picrotoxine dont on n'a pas à se préoccuper, parce qu'on retrouve ailleurs ces substances en quantité plus considérable.

La solution alcaline, rendue acide par l'acide chlorhydrique et agitée de nouveau avec de l'éther, abandonne à ce dernier la picrotoxine qui cristallise lorsqu'on évapore le soluté étheré après l'avoir déshydraté par le chlorure de sodium fondu.

Si l'on obtient des cristaux de picrotoxine, leur longueur, leur éclat soyeux, leur disposition rayonnée autour d'un centre ne laissent aucun doute sur la nature du poison. Lorsque les cristaux ne se forment pas tout d'abord, on peut encore en obtenir de très-nets, en reprenant le résidu de l'évaporation de l'éther par l'alcool à une douce température et en abandonnant la solution alcoolique à l'évaporation spontanée soit dans un verre de montre, soit, si la matière est trop peu abondante, sur le porte-objet du microscope.

La forme des cristaux une fois constatée, il faut rechercher si le produit a la saveur franchement amère et s'il présente les réactions de la picrotoxine.

La plus concluante de ces réactions est celle qui se produit quand on dissout les cristaux dans un peu de soude aqueuse, qu'on ajoute quelques gouttes de liqueur de Fehling à la liqueur et qu'on chauffe. Il se forme, comme lorsqu'on opère sur la glucose, un précipité rouge d'oxydure de cuivre.

Que l'on ait ou non trouvé de la picrotoxine, il est bon de rechercher la colchicine et la digitaline dans la solution étherée obtenue par l'agitation avec l'éther de la liqueur alcaline qui a retenu la picrotoxine.

A cet effet, on évapore cette solution, on en reprend le résidu par l'eau et l'on recherche sur la liqueur les caractères de la colchicine et de la digitaline.

1° On goûte le liquide pour voir s'il a la saveur dégoûtante de la digitaline.

2° On constate sur une goutte de la liqueur que le tannin donne un précipité, caractère commun aux deux toxiques ;

3° On essaye deux autres gouttes de liquide, l'une par l'iode, l'autre par le chlorure d'or. Ces réactifs précipitent la colchicine et n'agissent ni sur la digitaline, ni sur les traces de picrotoxine que la liqueur peut renfermer. Malheureusement, la solution peut renfermer aussi de faibles quantités d'atropine, donnant la même réaction, ce qui ne permet pas de rien conclure de définitif ;

4° On évapore le liquide dans plusieurs verres de

montre. On verse ensuite sur le résidu contenu dans l'un de ces verres quelques gouttes d'acide azotique concentré. Si ce résidu renferme de la colchicine, il se manifeste aussitôt une teinte violette fugace, qui passe au jaune clair lorsqu'on ajoute de l'eau au mélange, et au jaune pur ou au rouge orange, lorsqu'on sature la liqueur par un léger excès d'alcali caustique;

5° Une autre portion de résidu est dissoute dans quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, puis agitée avec une baguette trempée dans l'eau bromée. Si la digitaline est présente, il se manifeste une coloration d'un rouge violacé. Cette coloration est d'autant plus pure qu'on a employé moins de digitaline et plus d'acide sulfurique;

6° On peut, si l'on a beaucoup de matière, constater la couleur verte ou brunâtre et l'odeur de digitale qui se produisent, quand on a affaire à la digitaline, lorsqu'on fait bouillir le résidu avec de l'acide chlorhydrique; mais c'est là un caractère peu sensible.

7° Enfin, il est bon, avec la digitaline surtout, qui est une substance mal définie, un mélange, de constater les propriétés physiologiques de ce corps. A cet effet, on en place des traces sur le cœur dénudé d'une grenouille, dont les battements sont aussitôt ralentis et même arrêtés.

Lorsqu'on est arrivé, par la méthode dichotomique que nous avons indiquée, à regarder comme probable l'existence d'un alcaloïde donné ou de l'une des sub-

stances mal définies dont nous venons de parler, on n'a pas cependant encore acquis une certitude, surtout lorsque l'alcaloïde possède très-peu de réactions tranchées. Il faut alors faire cristalliser le corps, si c'est possible, faire cristalliser dans les mêmes conditions une certaine quantité de l'alcaloïde auquel on croit avoir affaire et comparer soigneusement les cristaux au microscope, en supposant qu'ils soient trop petits pour être examinés autrement.

Si l'on était assez heureux pour avoir 20 centigrammes et même 10 centigrammes de matière, on pourrait aussi transformer l'alcaloïde en chlorhydrate, évaporer à siccité la solution de ce sel, peser le résidu, le redissoudre dans l'eau et précipiter la liqueur par le sulfate d'argent. On rechercherait et l'on pèserait avec soin le chlorure d'argent pour déduire de ce poids celui de l'acide chlorhydrique, combiné à l'alcaloïde et, par suite, le poids moléculaire de ce dernier.

Enfin la liqueur précipitée par le sulfate d'argent renfermerait l'alcaloïde à l'état de sulfate, il faudrait l'en extraire. A cet effet, on éliminerait l'excès d'argent par l'acide chlorhydrique, puis on filtrerait et l'on agiterait le liquide avec de la potasse et de l'éther. La solution étherée décantée et évaporée laisserait l'alcaloïde que l'on purifierait en le faisant cristalliser dans l'alcool absolu. On en ferait ensuite l'analyse élémentaire.

Quand ce contrôle sévère est possible et seulement alors, la certitude est complète. Il est à remarquer qu'avec 15 centigrammes on peut exécuter toutes les

opérations que nous venons de passer en revue. Or il n'est pas impossible de trouver quinze centigrammes d'un alcaloïde dans un cadavre. Si l'on ne pouvait disposer que d'un ou de deux centigrammes de matière, on pourrait encore bien affirmer que l'on a un alcaloïde, mais on ne pourrait pas dire sûrement lequel, surtout si l'on avait un alcaloïde liquide, ou amorphe et présentant des réactions peu caractérisées.

**MÉTHODE A SUIVRE LORSQU'ON N'A AUCUNE
DONNÉE SUR LA NATURE DU POISON**

Évidemment, si l'empoisonnement avait été commis avec un mélange de beaucoup de substances, si surtout ces substances étaient de nature très-différente, il deviendrait presque impossible d'établir la présence de chacune d'elles d'une manière incontestable. Heureusement cette circonstance ne se présente pas; c'est ordinairement d'un seul poison ou de deux au plus que les criminels font usage, et dès lors il devient possible de les découvrir.

Il ne faudrait pas s'imaginer cependant que, prenant un organe, on puisse, à l'aide de quelques expériences dirigées dichotomiquement, arriver du premier coup à la découverte du composé toxique d'une manière sûre. Cela est impossible parce que bien souvent, en cherchant un corps qui peut-être n'existe pas, on est obligé, sinon de détruire celui qui existe, tout au moins

de l'engager dans des combinaisons qui ne permettent plus ensuite de se prononcer sur l'état où il se trouvait primitivement.

Pour suivre une marche logique dans ces sortes de recherches, qui ne laissent pas d'ailleurs que d'être toujours fort compliquées, on doit diviser les matières suspectes en trois parties : l'une d'elles est mise de côté pour servir à des expériences physiologiques sur des animaux dans les cas où l'analyse chimique n'aurait rien fait découvrir. Les deux autres servent à diviser en deux temps les recherches chimiques. Sur une première partie des substances incriminées, on exécute une série d'expériences propres à mettre dans tous les cas le chimiste sur la voie du poison vers lequel il doit particulièrement diriger son attention, et qui quelquefois peuvent lui donner des résultats définitifs. Si cette première série d'expériences ne fournit que des indications, on profite de celles-ci pour se diriger dans les expériences que l'on fera sur la seconde partie des matières, et c'est dans celles-ci qu'on s'appliquera à lever tous les doutes.

EXPÉRIENCES INDICATIVES.

Deux cas peuvent se présenter : ou les matières sur lesquelles on va opérer sont alcalines ou neutres, ou bien elles sont acides. Comme on doit modifier un peu, selon que c'est l'une ou l'autre de ces réactions qui se présente, la méthode à suivre, nous examinerons ces deux cas successivement.



La matière est acide.

Quand les substances sont acides, on les chauffe légèrement d'abord au bain-marie dans une cornue munie d'un tube abducteur qui plonge dans l'azotate d'argent; si la substance contient un cyanure, il se dégage de l'acide cyanhydrique, et il se forme un précipité blanc de cyanure d'argent, dont on examine les caractères, comme nous l'avons dit plus haut (page 55).

S'il ne se produit rien de tel, on augmente la quantité d'eau qui est dans la cornue, et l'on fait bouillir ce mélange pendant une heure environ, en ayant soin de recueillir dans un récipient convenablement refroidi, les vapeurs qui s'en dégagent. Quand ce laps de temps est écoulé, on jette sur un filtre les matières qui restent dans la cornue; on réunit le produit de la distillation à la liqueur filtrée, on lave le résidu avec de l'alcool concentré et bouillant, et l'on ajoute ce liquide au liquide aqueux provenant de la première opération; on a ainsi séparé les substances incriminées en une partie dissoute et une partie insoluble, que l'on examine successivement.

PARTIE LIQUIDE.

L'alcool qu'on y a mêlé a coagulé une certaine quantité de substances animales qu'on sépare à l'aide du filtre, après quoi on place la liqueur restante sous une

cloche au-dessus de l'acide sulfurique, de façon à en réduire le volume, si elle est par trop étendue. Cette précaution une fois prise, on a une solution qui peut également contenir des acides minéraux ou organiques, et des bases minérales ou organiques. Pour y déceler les unes ou les autres de ces substances, on agit comme il suit : 1° On fait passer à travers cette dissolution un courant d'acide sulfhydrique. Il ne faut pas s'attendre à ce que ce gaz précipite tous les métaux qu'il précipiterait dans une solution où il n'y aurait pas de substances organiques, celles-ci s'opposant à son action sur plusieurs métaux ; mais enfin il est des métaux qui sont précipités par lui, même dans ces conditions ; et d'ailleurs le liquide peut ne pas contenir d'acide organique : si donc on s'aperçoit qu'il s'est produit un précipité, on le sépare à l'aide d'un filtre, après y avoir ajouté un peu de silice pure au besoin, puis on le redissout en faisant agir sur lui l'acide azotique, et l'eau régale, si l'acide azotique ne suffit pas ; on recherche enfin, sur la solution, par les procédés ordinaires les métaux qu'elle contient.

2° La liqueur que l'hydrogène sulfuré n'a pas précipitée, ou qui a été séparée du précipité formé, est divisée en deux parts : dans l'une on verse une dissolution de potasse et de l'éther, dans l'autre de l'éther et une dissolution de soude, et l'on agite chacune d'elles ; on examine si l'éther s'est emparé de quelque chose ; dans ce cas, on décante celui de chaque éprouvette, on recommence plusieurs fois ce traitement, afin d'enlever tout ce qu'il peut dissoudre, puis on

réunit les liqueurs étherées et l'on y recherche les alcaloïdes, comme nous venons de le dire (pages 75-96).

3° Que les opérations précédentes aient ou n'aient pas donné de résultats, s'il s'est formé un précipité par l'addition de la potasse et de la soude, et que ce précipité ne se soit pas dissous dans l'éther, on le sépare par le filtre, on le lave, on le redissout dans un acide, et, sur la solution que l'on obtient, on fait des expériences propres à faire découvrir la base minérale qu'elle renferme.

4° Si l'on n'a rien trouvé jusqu'ici, on prend une des deux portions de la liqueur, celle par exemple qui a été traitée par la potasse, et l'on recherche les acides qui s'y trouvent à l'état de sels.

Pour y arriver, voici comment on opère :

On divise la liqueur en deux parties que l'on traite séparément et que nous appellerons A et B.

Partie A. On l'évapore à siccité, et l'on fait du résidu quatre parts : sur l'une on recherche l'acide fluorhydrique, sur l'autre l'acide azotique, sur la troisième l'acide oxalique, et sur la quatrième les acides acétique et formique.

Acide fluorhydrique. On chauffe une partie du résidu dans un creuset de platine avec de l'acide sulfurique, et l'on recouvre le creuset d'un verre de montre enduit de cire sur laquelle on a tracé des lignes avec un poinçon. Après avoir chauffé pendant quelques instants le creuset, on retire le verre de montre, on enlève la cire qui le recouvre, et l'on examine s'il reste des lignes blanches correspondant aux traits tra-

cés sur la cire, ce qui indique sûrement la présence d'un fluorure dans la matière analysée.

Acide azotique. Une seconde portion du résidu chauffé avec de l'acide sulfurique et du cuivre doit dégager des vapeurs rutilantes. Ces vapeurs, conduites dans une solution de sulfate de fer ou de sulfate de narcotine déterminent les réactions dont nous avons déjà parlé à l'empoisonnement par l'acide azotique.

Acide oxalique. On chauffe la troisième partie du résidu avec de l'acide sulfurique, et l'on recueille les gaz qui se dégagent ; il faut ensuite analyser ces gaz et constater qu'ils renferment des volumes égaux d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique. Cette réaction ne suffirait cependant pas en présence des acides organiques, et il faudrait constater que le précipité barytique (voy. plus loin) la donne aussi, parce que d'autres substances organiques pourraient fournir de l'oxyde de carbone et du gaz carbonique, ce qui risquerait de faire admettre de l'acide oxalique là où il n'y en aurait pas, et d'empêcher d'en voir là où il y en aurait.

Acides acétique et formique. La quatrième portion du résidu est distillée avec de l'acide sulfurique étendu. On divise en deux le liquide, après avoir constaté sur une faible portion qu'il se colore en rouge par les persels de fer lorsqu'on l'a, au préalable, saturé par une base.

L'une des deux parties est chauffée avec du bichlorure de mercure. S'il y a de l'acide formique, il se forme alors du mercure métallique, et il se dégage

de l'acide carbonique capable de blanchir l'eau de chaux.

L'autre partie du liquide est mise à digérer avec un excès de litharge à chaud. Si elle renferme de l'*acide acétique*, et seulement dans ce cas il se forme un sel de plomb basique soluble dont la solution bleuit le tournesol.

Partie B. On la sature par un léger excès d'acide azotique. On y ajoute ensuite un léger excès d'ammoniaque pour saturer l'acide azotique, et l'on fait chauffer pour chasser l'excès d'ammoniaque. On verse enfin de l'azotate de baryte dans la liqueur. S'il se forme un précipité, on le recueille sur un filtre pour y rechercher les acides sulfurique, phosphorique, oxalique et borique, et l'on conserve la liqueur pour y rechercher les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique.

Acide oxalique. On traite une portion du précipité barytique comme il a été dit ci-dessus du résidu de l'évaporation de la partie A de la liqueur suspecte.

Acide sulfurique. On soumet tout le précipité à l'action de l'acide chlorhydrique étendu. S'il reste un résidu insoluble, celui-ci ne pouvant être que du sulfate de baryte, assure l'existence d'un sulfate dans le liquide analysé.

Acide phosphorique. La portion du précipité redissoute dans l'acide chlorhydrique est additionnée d'un excès d'alun, puis d'ammoniaque. L'alumine entraîne l'acide phosphorique en se précipitant. On la

recueille sur un filtre et l'on met de côté la liqueur pour y rechercher l'acide borique.

Le précipité aluminique est bouilli avec une solution de silicate de potasse. Il se précipite du silicate d'alumine, et du phosphate de potasse prend naissance. On ajoute du chlorhydrate d'ammoniaque à la liqueur pour éliminer l'excès de silice du silicate ; on filtre, et l'on constate que la liqueur filtrée renferme un phosphate au moyen du molybdate ammonique (voy. *Recherche de l'acide phosphorique*, p. 53).

Acide borique. On évapore à siccité la liqueur séparée de l'alumine, on la mélange avec de l'acide sulfurique et de l'alcool, et l'on enflamme ce dernier. Si la substance renferme de l'acide borique, l'alcool brûlera avec une flamme verte.

La liqueur, séparée du précipité obtenu par l'azotate de baryte, peut contenir des acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique. Pour s'en assurer, on constate d'abord qu'elle est précipitée par le nitrate d'argent. Le précipité recueilli avec soin et bien lavé est décomposé par la potasse bouillante. On filtre, on sature par l'acide azotique, et l'on recherche le chlore le brome et l'iode comme il suit :

Acide iodhydrique. On verse dans la liqueur de l'empois d'amidon et de l'acide azotique chargé de vapeurs nitreuses. La présence d'un iodure est immédiatement accusée par la couleur bleue que prend la liqueur.

Acide bromhydrique. S'il n'y a pas d'acide iodhydrique, on verse dans une seconde portion de la li-

queur du chlore et de l'éther, puis on agite. On reconnaît alors le brome à la coloration brune que prend l'éther. S'il y avait de l'iode et qu'on voulût en même temps rechercher le brome, il faudrait acidifier la liqueur par l'acide chlorhydrique, puis l'agiter avec du sulfure de carbone et du chlorure de chaux. L'iode communique, dans ces conditions, au sulfure de carbone, une coloration violette qui disparaît par de nouvelles additions de chlorure de chaux, tandis que s'il y a du brome, même après que la coloration violette due à l'iode a disparu, le sulfure de carbone conserve une coloration orangée persistante.

Acide chlorhydrique. Il est inutile de le chercher, parce que les substances sur lesquelles on opère en renferment toujours ; tout au plus pourrait-on précipiter exactement une portion de liqueur correspondant à une quantité de matière connue, puis dessécher le précipité, le peser, le transformer intégralement en chlorure en le chauffant dans un courant de chlore et le peser de nouveau. On constaterait ainsi la proportion des chlorures trouvés dans les matières suspectes, ce qui pourrait faire présumer un empoisonnement par l'acide chlorhydrique, si cette proportion était très-forte.

Acide sulfhydrique. Si le précipité argentique était noir, on pourrait y soupçonner un sulfure ; on en traiterait une portion par l'hyposulfite de soude, qui dissoudrait tout, excepté le sulfure d'argent ; celui-ci, calciné avec de l'azotate de soude, fournirait un sulfate aisément reconnaissable à sa propriété de donner,

avec les sels de baryte, un précipité insoluble dans les acides.

Cette analyse donne le plus souvent des sulfates, des chlorures, des carbonates, des phosphates; on note avec soin quel est celui de ces genres salins que l'on rencontre en plus grande abondance; si l'on trouve des acides qui ne se rencontrent pas fréquemment comme l'acide oxalique ou l'acide tartrique, on le note également, et la quantité de ces substances, jointe à l'acidité primitive de la liqueur et à l'absence d'autres substances toxiques, sont autant de faits propres à faire présumer l'empoisonnement par un acide, et à indiquer quel est l'acide que l'on doit surtout soupçonner d'avoir servi à l'exécution du crime. Dans les expériences définitives, on peut alors rechercher cette espèce de poison, sans plus avoir à craindre de détruire les autres qui pourraient se trouver dans les matières sur lesquelles on expérimente, puisqu'on en aurait constaté l'absence, ou qu'on aurait déjà mis hors de doute leur existence.

5° Lorsqu'on a achevé la recherche des acides, on évapore à siccité les liqueurs d'où on les a successivement extraits. On détruit par l'acide azotique ce que le résidu peut encore contenir d'organique, et, sur le produit qu'on obtient, on recherche la soude; comme on n'en avait pas introduit dans cette portion de la liqueur, si l'on en trouve en quantité assez considérable pour qu'on ne puisse pas supposer que cela est normal, il y a tout lieu de penser que l'individu a été empoisonné par la soude et qu'on lui a administré

un acide propre à masquer le poison ou à servir d'antidote. Il faudrait rechercher avec le plus grand soin dans ce cas l'acide acétique dans les expériences définitives ; car c'est ordinairement de cet acide qu'on fait usage comme contre-poison des alcalis.

6° Quel qu'ait été le résultat des précédentes recherches, on évapore à siccité la seconde portion de la liqueur, qui avait été traitée par la soude ; on détruit par l'acide azotique ou l'eau régale ce qu'elle contient encore d'organique ; on reprend par l'eau le résidu, et dans la solution aqueuse qui provient de ce traitement on recherche toutes les bases minérales par les procédés ordinaires, et parmi elles la potasse, qui n'a pas été introduite dans cette partie de la liqueur, et qui, par cela même, si l'on en trouve, ne peut pas être le résultat des manipulations.

7° Lorsqu'on a ainsi examiné sous toutes ses faces la partie dissoute des matières incriminées, on passe à celle qui est restée sur le filtre.

PARTIE SOLIDE.

1° On détruit toutes les matières organiques qu'elle renferme au moyen de l'eau régale. On évapore la liqueur acide à siccité ; on en chauffe le résidu jusqu'à ce que tout l'acide azotique en soit expulsé, en ayant soin de recueillir les vapeurs dans un récipient refroidi ; on reprend par l'eau ; on filtre, et l'on ajoute de l'acide sulfurique. Si, par hasard, il se forme alors un précipité de sulfate de chaux, de baryte ou de stron-

tiane, on le recueille avec soin pour en reconnaître la nature, puis on introduit le liquide filtré dans un appareil de Marsh, fonctionnant au moyen de l'amalgame de potassium ou de sodium, et l'on recherche l'arsenic et l'antimoine en faisant usage de la modification que nous avons indiquée plus haut.

2° Que l'on trouve ou non l'un de ces poisons, on retire du flacon la liqueur encore acide; on la fait traverser pendant plusieurs heures par un courant de chlore, puis on y recherche le mercure par le procédé de MM. Danger et Flandin. Si l'on en trouve, il ne peut provenir de celui qui était dans l'appareil de Marsh, puisque ce métal n'est pas attaqué par l'acide sulfurique étendu et froid. Toutefois, pour lever tous les doutes, on recommence l'expérience avec la portion de matière destinée aux recherches définitives.

3° Quel que soit le résultat des précédentes recherches, on examine si la liqueur que l'on a traitée successivement par l'appareil de Marsh et par celui de MM. Flandin et Danger ne contient pas d'autres métaux. On emploie, pour cela, les procédés ordinaires.

Les matières suspectes sont neutres ou alcalines.

On agit identiquement comme dans le cas précédent, si ce n'est qu'on commence par les rendre acides au moyen de l'acide oxalique ou de l'acide tartrique. On détermine aussi avec grand soin, dans ce cas, la potasse, la soude, la chaux, la baryte et la

strontiane, afin de voir à laquelle de ces bases on peut attribuer l'empoisonnement, pour se diriger de ce côté, dans les recherches définitives.

EXPÉRIENCES DÉFINITIVES.

Les expériences que nous avons nommées indicatives peuvent être définitives dans bien des cas. C'est ainsi que, si l'on isole un alcaloïde ou un métal, à moins que celui-ci ne soit du mercure trouvé dans les conditions que nous venons de supposer, il est évident qu'il n'y a aucun doute à conserver. Mais si, ne pouvant déceler ni métal ni alcaloïde, et la liqueur étant primitivement acide, on a trouvé, après l'avoir saturée par la potasse et la soude, des sels de ces bases en abondance; si, la liqueur étant primitivement alcaline, on a trouvé, après l'avoir saturée par un acide, de la potasse ou de la soude, il y a lieu, dans le premier cas, de soupçonner un empoisonnement par un acide, et dans le second, de soupçonner un empoisonnement par les alcalis. Si, la liqueur étant neutre, mais plus ou moins colorée et odorante, on a trouvé des bromures et des iodures, cela autorise à soupçonner un empoisonnement par l'iode ou par le brome, et dans les matières qu'on a mises de côté pour cela, on recherche soit le brome, soit l'iode, soit un ou plusieurs acides, soit les alcalis caustiques, en suivant les méthodes que nous avons données lorsque nous supposions l'expert chimiste sur la voie du poison à rechercher. Rien n'est plus facile, par cette méthode, que

de découvrir la soude et la potasse si elles étaient mélangées, le brome et l'iode s'ils l'étaient également. Il ne nous reste donc plus qu'à exposer la marche à suivre pour la recherche des acides, lorsqu'ayant été conduit à penser que c'est à eux qu'il faut imputer l'empoisonnement, on est en même temps conduit à croire que le crime a été consommé avec un mélange de plusieurs d'entre eux, que par cela même il faut déterminer.

Après avoir fait bouillir les organes et leur contenu avec de l'eau, avoir coagulé les matières animales par l'alcool et avoir filtré, on distille la liqueur jusqu'à ce qu'elle ait une consistance de bouillie. On a ainsi séparé les acides en deux classes: l'une contient tous ceux qui sont assez volatils pour qu'on les retrouve en totalité dans le récipient, ce sont les acides acétique, azotique, chlorhydrique et l'acide sulfurique qui se volatilise en partie; on détermine ces divers acides par les procédés ordinaires dans le produit distillé.

Dans le résidu qui est dans la cornue on verse de l'alcool absolu, on filtre, et l'on ajoute de l'acétate de plomb qui précipite l'acide sulfurique, l'acide phosphorique et l'acide oxalique. En décomposant, par un courant d'acide sulfhydrique, le précipité délayé dans l'eau, on met l'acide en liberté et on peut le déterminer par les réactions qui le caractérisent le mieux, et dont il a déjà été question.

Si l'on avait lieu de croire que le liquide contient à la fois de l'acide sulfurique et de l'acide oxalique, il

ne faudrait pas pousser l'évaporation très-loin. En agitant, avec de l'éther, le liquide moyennement concentré, on dissoudrait ces deux acides dans ce menstrue qui les abandonnerait ensuite par l'évaporation, et l'on découvrirait l'acide oxalique au moyen du sulfate de chaux, et l'acide sulfurique au moyen de l'oxalate de baryte.

Enfin les expériences que nous venons de décrire ne décelant pas le phosphore, il faudrait toujours rechercher spécialement ce dernier sur une portion de matière distincte, si l'on ne trouvait rien autre.

QUESTIONS DIVERSES

**DÉTERMINATION DE LA NATURE ET DE LA COULEUR
DES POILS, DES CHEVEUX OU DE LA BARBE.**

Un coupable, pour ne pas être reconnu, peut changer artificiellement la couleur de ses cheveux et de sa barbe, soit qu'il les noircisse s'ils étaient de couleur claire, soit qu'il les décolore s'ils étaient de couleur foncée. Un expert peut par suite être appelé à constater cette coloration artificielle, et à reconnaître quelle était la couleur véritable.

En outre il arrive quelquefois qu'un instrument qui a servi à commettre un crime, retient au milieu des taches de sang, des poils de barbe ou des cheveux, et dans ce cas l'expert peut être appelé à déterminer si ces cheveux ou ces poils appartiennent à un homme ou à un animal.

**Détermination de la couleur des poils, des cheveux
ou de la barbe.**

Les procédés diffèrent suivant que l'on doit opérer sur des cheveux qui ont été noircis ou sur des cheveux qui ont été décolorés.

Les cheveux ont été noircis.

Comme les méthodes à l'aide desquelles on noircit les cheveux sont variables, il est évident que les procédés au moyen desquels on peut faire reparaître la nuance première varient aussi.

Les procédés les plus communs pour teindre les cheveux sont les suivants :

1° On enduit les cheveux d'une pommade dans laquelle on a incorporé un charbon très-ténu. Cette préparation porte le nom de mélainocome. Elle a l'inconvénient que chez les personnes qui en font usage, les cheveux salissent les doigts et le linge pendant plusieurs jours après son application.

2° On mouille les cheveux avec de l'ammoniaque faible, puis avec une dissolution aussi neutre que possible d'un sel de bismuth (chlorure ou azotate), et finalement on les lave et on les laisse en contact pendant un quart d'heure avec une dissolution d'acide sulfhydrique.

3° On opère de même en remplaçant le sel de bismuth par un sel de plomb.

4° On frotte les cheveux avec un mélange de li-

tharge, de craie et de chaux éteinte; on recouvre la tête d'une coiffure chaude, et, au bout de quelques heures, on lave les cheveux d'abord avec du vinaigre étendu d'eau, puis avec un jaune d'œuf.

5° On dégraisse les cheveux avec un jaune d'œuf, puis on les mouille avec un solutum chaud de plom-bite de chaux.

6° On les mouille avec une dissolution d'azotate d'argent, additionnée d'une quantité d'ammoniaque suffisante pour redissoudre le précipité formé d'abord.

Dans la première de ces méthodes, on applique simplement d'une manière mécanique, une teinture sur les cheveux. Dans les quatre méthodes qui suivent, on détermine la formation d'un sulfure métallique noir, soit qu'on fasse intervenir pour cela l'acide sulfhydrique, soit que le soufre provienne des cheveux mêmes qui en contiennent naturellement.

Enfin, dans le dernier procédé, il est fort possible qu'il se forme du sulfure d'argent, mais la principale action est due à la lumière qui noircit, comme on sait, les composés argentiques.

Pour faire reparaitre la couleur naturelle des cheveux, lorsque ceux-ci ont été teints par du mélanocome, il suffit de les laver d'abord avec de l'éther qui dissout la graisse, puis avec de l'eau qui entraîne le charbon.

Si les cheveux avaient été teints avec du bismuth ou du plomb, c'est-à-dire par un des procédés 2, 3, 4 et 5, on devrait les laisser pendant plusieurs heures

en contact avec de l'acide chlorhydrique faible : le métal se dissoudrait à l'état de chlorure, et les cheveux reprendraient leur nuance première. Il faudrait rechercher dans la liqueur acide le métal dissous, afin de mettre hors de doute la coloration artificielle; on se servirait pour cela de la méthode que nous avons donnée pour la recherche des métaux dans les cas d'empoisonnement.

Enfin, si la coloration était due à de l'azotate d'argent ammoniacal, le mieux serait de laisser séjourner les cheveux dans une solution faible de cyanure d'argent, et de rechercher ensuite l'argent dans la liqueur; dans ce dernier cas, il serait très-difficile de faire reparaître la couleur première des cheveux, si une portion de l'argent était transformée en sulfure, attendu que le sulfure d'argent est un corps très-difficile à attaquer.

Les cheveux ont été décolorés.

Quand les cheveux sont noirs, on peut les blanchir au moyen de l'eau de chlore, et, en prolongeant plus ou moins l'action de ce réactif, on peut s'arrêter à toutes les nuances du blond.

Comme généralement on se débarrasse très-difficilement dans ce cas de l'odeur du chlore, et que d'ailleurs les cheveux sont rarement décolorés d'une manière uniforme, l'expert se trouve sur la voie de la vérité assez facilement. Le mieux pour lui est d'examiner attentivement les cheveux jusqu'à la racine. S'il

s'est écoulé quelques jours depuis le moment où la décoloration a eu lieu, la partie inférieure des cheveux, qui a poussé depuis, conserve sa coloration naturelle et tranche sur le reste.

On n'a d'ailleurs publié aucun procédé qui permette de revenir à la couleur première, lorsque les cheveux ont été décolorés. Peut-être y parviendrait-on en les abandonnant pendant plusieurs jours en contact avec de l'hydrogène naissant. Il faudrait pour cela les mettre dans de l'eau au fond de laquelle on verserait de l'amalgame sodique, et que l'on acidulerait par un peu d'acide acétique.

Détermination de la nature des cheveux et des poils.

La solution de ce problème exige l'emploi du microscope. On doit examiner le cheveu ou le poil entre deux verres en le tenant plongé dans un liquide tel que le sirop de sucre, l'huile ou la glycérine.

Les cheveux de l'homme sont tantôt cylindriques, tantôt aplatis; quelquefois ils présentent un canal central et d'autres fois une série longitudinale de cavités oblongues, contenant une matière colorante huileuse, et ils sont toujours d'un diamètre qui reste le même dans toute l'étendue de leur longueur.

Les poils bruns de barbe ou de favoris ont de 0,15 à 0,15 millimètres de diamètre; des cheveux châtain de grosseur moyenne 0,08 à 0,09; des cheveux de jeune fille blonde 0,06; des poils follets d'homme de 0,015 à 0,022; et tous ces poils ont à leur surface

des écailles peu saillantes à bords sinueux irréguliers, séparés par un espace de 0,01 millimètre environ. Enfin les cheveux sont transparents, quelle que soit leur couleur.

Les poils des ruminants sont courts, roides et renferment des cavités remplies d'air qui les font distinguer de suite; il faut cependant en excepter la laine qui est formée de poils pleins, homogènes en apparence, et formés d'écailles imbriquées qui leur donnent la propriété de se feutrer.

Les poils de cheval, de bœuf et de vache, n'ont jamais plus de 12 millimètres de long, ils sont fusiformes, c'est-à-dire que leur diamètre diminue à mesure qu'on s'éloigne de leur base, ils sont complètement opaques et ne paraissent pas contenir de canal central, leur couleur est roussâtre, enfin ils présentent quelquefois des renflements latéraux, et il arrive même qu'un filament ténu se détache de ces renflements, à angle droit, comme un rameau se détache de la branche qui le supporte.

EXAMEN DES ARMES A FEU.

La question qui peut être soumise à l'expert est celle-ci : l'arme a-t-elle fait feu ? depuis combien de temps ? si elle est chargée, de quelle époque date la charge ? La réponse à cette question exige l'emploi de moyens différents selon que l'on a une arme à bassinet ou un fusil ordinaire à piston, et suivant que l'on s'est servi de poudre ordinaire, de fulmi-coton ou de la poudre

blanche que l'on obtient en mêlant du sucre, du chlorate de potasse et du ferrocyanure potassique.

L'arme est à bassinet et la poudre est de la poudre ordinaire.

On ne peut rien conclure si, depuis la saisie de l'arme, celle-ci a été frottée ou exposée à l'humidité, il faut donc, dès qu'elle est entre les mains de la justice, en plier soigneusement les batteries dans une étoffe de laine et en boucher le canon.

L'expert examine d'abord l'état extérieur de l'arme, s'il y a de la rouille il en détermine aussi exactement que possible l'épaisseur, il regarde le bassinet à la loupe, ainsi que les points correspondants du canon et le dessous des batteries, pour voir s'il n'y trouve pas des traces noires ou grises, humides ou pulvérulentes, telles que celles que produit la combustion de la poudre. Enfin il examine avec soin s'il ne trouve pas quelques cristaux de sulfate de fer. Si l'arme est chargée, il la débouffe, note la couleur de la partie cylindrique des bourres, la grosseur et la couleur de la balle ou des plombs, et la coloration de la poudre.

Ce premier examen terminé, il lave séparément le canon et les bassinets avec de l'eau distillée, filtre le liquide sur du papier lavé à l'acide chlorhydrique pur, puis à l'eau distillée, recueille le produit dans trois tubes, et y recherche: 1° l'acide sulfurique par le chlorure de baryum; 2° le fer, en peroxydant une deuxième partie du liquide au moyen de quelques gouttes d'acide azotique, et faisant un essai avec le ferrocyanure

potassique qui doit donner une coloration ou un précipité bleu ; 3° les sulfures au moyen du sous-acétate de plomb.

Si l'on trouve, sur la batterie et la partie correspondante du canon, une crasse d'un noir bleu, mais qu'il n'y ait ni rouille ni cristaux de sulfate de fer, et si de plus l'eau de lavage un peu jaunâtre prend une couleur chocolat par le sous-acétate de plomb, l'arme est déchargée *depuis deux heures au plus.*

Quand la crasse est moins foncée, que les eaux de lavage renferment des traces de fer, mais qu'on ne trouve encore dans le canon et les bassinets, ni rouille ni cristaux, l'arme a été déchargée *depuis plus de deux heures, mais depuis moins de vingt-quatre heures.*

Si l'on trouve de petits cristaux de sulfate de fer et de la rouille, et que les eaux de lavage contiennent du fer en quantité très-appreciable, l'arme a été tirée depuis vingt-quatre heures au moins, et dix jours au plus.

Enfin si la quantité de rouille est considérable, mais que les réactifs ne donnent plus les caractères des sels de fer, l'arme a été tirée *depuis dix jours au moins et depuis cinquante jours au plus.*

Quand on a rechargé une arme immédiatement après l'avoir tirée, et sans la laver au préalable, la partie des bourres qui touche le canon est d'un noir gris, pendant les quatre premiers jours ; la couleur va ensuite en diminuant ; après quinze jours, elle est grise et se conserve telle. Dans ce cas, les eaux de lavage renferment de l'acide sulfurique. On a objecté à ce

dernier caractère que l'on pourrait trouver de l'acide sulfurique sans que l'arme eût été tirée, si les bourres avaient été faites avec du papier renfermant du plâtre. M. Boutigny s'est assuré qu'il n'en est rien, à moins que de l'eau introduite dans le canon ne soit venue mouiller les bourres. S'il en était ainsi la science serait en défaut.

Si l'arme a été lavée et séchée avant d'être rechargée, les bourres deviennent, dans leur partie cylindrique, d'un jaune d'ocre, après un à deux jours, d'un rouge prononcé les jours suivants, et d'une couleur de rouille franche vers le sixième jour. Dès le cinquième jour la poudre a aussi un reflet rougeâtre due à la rouille qui s'y mêle. Mais on ne trouve pas d'acide sulfurique dans les eaux de lavage.

Si le fusil avait été rechargé immédiatement après le lavage, peu d'heures après, les bourres présenteraient une couleur jaune verdâtre, et prendraient la couleur rouge les jours suivants, comme dans le cas précédent.

Enfin si l'on avait lavé le canon avec de l'eau de chaux trouble la rouille se produirait encore, et les bourres prendraient aussi la couleur indiquée. On observerait en outre les caractères suivants, alors que le canon aurait été séché auprès du feu ou qu'il n'aurait pas été essuyé.

	CANON SÉCHÉ PRÈS DU FEU.	CANON NON ESSUYÉ.
Après 1 jour.	couleur légèrement jaune rougeâtre.	jaune verdâtre.
— 2 ou 3 jours.	un peu plus foncée.	rouge brun.
— 4 jours.	plus rouge.	rouge brun.
— 5 j. et au delà.	rouge de rouille.	rouge de rouille.

L'arme n'est pas à bassinet.

Les armes à bassinet ont maintenant presque absolument disparu pour faire place aux armes à piston, et ces dernières sont à leur tour en voie de disparition, elles tendent à être remplacées par les fusils qui se chargent par la culasse avec des cartouches métalliques ou non.

Il est évident qu'avec les armes à piston tous les caractères tirés de l'examen du bassinet disparaissent, mais que les caractères tirés de l'examen du canon persistent. Quant aux fusils qui se chargent par la culasse avec des cartouches métalliques ou non, ils ne nous offrent plus aucun de ces caractères de coloration, soit de la bourre, soit de la poudre, qui fourniraient des indications utiles. La poudre, en effet, est enfermée d'avance dans des douilles de cuivre ou dans de petits cylindres de papier dans lesquels elle ne s'altère pas, et les bourres sont supprimées.

Ajoutons à ces premières difficultés que le fulmicoton et la poudre au chlorate et au cyanoferrure de potassium, peuvent remplacer la poudre ordinaire dans bien des cas. Or la poudre au chlorate et au cyanoferrure n'oxyde pas les armes, ne produit aucun sel de fer, est tout à fait incolore, et le fulmicoton donne lieu à des phénomènes qui varient suivant qu'il a été plus ou moins bien préparé. Il résulte de ces diverses considérations, que, sauf les cas désormais très-rars où l'on aura fait usage d'un fusil à bassinet

chargé avec de la poudre ordinaire, les moyens proposés par M. Boutigny perdent toute leur valeur, et que, devant ce problème : « depuis quelle époque une arme a-t-elle été tirée ? » la science est encore aujourd'hui sans réponse satisfaisante.

RECHERCHES, DANS LES CENDRES D'UN FOYER, DES RESTES D'UN CADAVRE BRÛLÉ.

C'est surtout dans des cas d'infanticide que l'on a à s'occuper de ce genre d'expertises. Comme l'incinération complète d'un cadavre est chose longue et difficile, il arrive souvent qu'en examinant attentivement les cendres du foyer où la combustion s'est opérée, on retrouve des os incomplètement ou complètement carbonisés, mais ayant conservé leur forme. Lorsqu'il n'en est pas ainsi, lorsque l'incinération et la désagrégation sont complètes, l'analyse chimique seule peut fournir quelques indications. Encore pour qu'on puisse y avoir recours avec quelque confiance, faut-il qu'on ait la certitude que des os d'animaux n'ont pas été brûlés dans ce même foyer, comme cela arrive souvent. Dès que cette certitude manque, aucun caractère ne peut plus avoir de valeur, les réactions des cendres formées par la combustion des os des animaux étant les mêmes que celles des cendres d'un cadavre humain.

Les réactions auxquelles on a recours pour prouver que des matières animales renfermant des os ont été brûlées, sont au nombre de deux.

1° On chauffe une portion de la cendre avec de la potasse dans un creuset d'argent, et l'on reprend par l'eau froide. Si réellement la cendre provient de la combustion d'une matière animale, la liqueur renferme alors du cyanure potassique; pour déceler ce dernier sel, on la rend acide au moyen de l'acide chlorhydrique, et on la précipite par le sulfate ferroso-ferrique. La présence d'un cyanure est alors indiquée par la formation d'un beau précipité bleu.

2° On recherche si les cendres renferment du phosphate de chaux. En effet, la houille, le bois et les matières dont on se sert pour faire du feu en général, n'en renfermant pas ou en renfermant à peine, la présence d'une quantité notable de cette substance annonce que des os ont été brûlés là. Pour rechercher ce sel, on laisse macérer les cendres pendant vingt-quatre heures, avec les trois quarts de leur poids d'acide sulfurique, puis on ajoute de l'eau à la pâte, et l'on filtre. Le phosphate de chaux ainsi transformé en phosphate acide soluble, passe dans la liqueur filtrée. Cette dernière, additionnée d'ammoniaque, donne un précipité de phosphate neutre de chaux, et retient en dissolution du phosphate neutre d'ammoniaque. On filtre et l'on recherche l'acide phosphorique dans la liqueur, en acidulant celle-ci au moyen de l'acide azotique, et en la faisant ensuite bouillir avec du molybdate ammonique acidifié par le même acide; il doit se produire un précipité ou tout au moins une coloration jaune.

On a encore donné, comme caractère propre à faire

découvrir les restes d'un cadavre brûlé, le dégagement d'acide sulfhydrique qui se produit lorsqu'on traite les cendres par l'acide sulfurique. C'est là un caractère sans valeur, parce que les cendres de houille et même certaines cendres végétales fournissent aussi de l'acide sulfhydrique dans les mêmes conditions.

DE L'ALTÉRATION DES ÉCRITURES.

Souvent, dans un but criminel, on altère des écritures, soit que dans un contrat quelconque on fasse disparaître tout ce qui est au-dessus de la signature pour y substituer une rédaction nouvelle, soit qu'on se contente de modifier certaines parties de l'écriture, de manière à changer le sens des phrases. L'expert chimiste peut avoir à déterminer ces altérations.

Celles-ci peuvent être faites de deux manières : par grattage ou par lavage. Le grattage beaucoup plus commode est cependant moins employé, parce qu'il amincit le papier sur plusieurs points et laisse des traces visibles, souvent à l'œil nu. Il est vrai que le faussaire peut rétablir l'épaisseur du papier en y faisant adhérer de la sandaraque ou de l'alun. Mais ces substances se découvrent facilement en ce que leurs propriétés sont différentes de celle du papier, et d'ailleurs on peut les enlever et rendre ainsi l'amincissement du papier manifeste.

Lorsqu'on opère par lavage au moyen du chlore ou des acides, on peut enlever en totalité ou en partie la colle qui empêche le papier de boire et le rendre par

cela même buvard. Il est d'ailleurs très-difficile de remplacer cette colle. Autrefois on collait le papier en le trempant dans une solution de gélatine. Aujourd'hui on fait le plus souvent usage d'un savon de résine ou de cire et d'alumine, et l'on ajoute un peu de fécule; dans ce dernier cas, la matière est plus difficilement enlevée par l'eau que lorsqu'on a du papier collé à la gélatine. Mais aussi si l'on cherche à rétablir le collage, l'opération devient beaucoup plus facile à découvrir, à cause des différences de propriétés de la matière normalement renfermée dans le papier, et de la gélatine dont on ferait usage. La gélatine se colore en effet en jaune par l'iode, et la fécule en bleu violacé.

Lorsqu'un expert est appelé à se prononcer sur une altération d'écriture, voici comment il doit procéder :

1° Il doit examiner le papier à la loupe dans toutes ses parties en le regardant successivement sous toutes les incidences possibles. Il peut découvrir ainsi, soit des points amincis provenant d'un grattage, soit même des restes de lettres d'une ancienne écriture.

2° Il placera son papier sur une lame de verre bien propre et il l'imbibera bien complètement et bien uniformément; puis, relevant le verre, il examinera la feuille de papier par transparence, toujours à la loupe. Si celui-ci a une translucidité égale partout, que l'on n'aperçoive ni opacité ni transparence plus forte sur un point que sur un autre, il y a tout lieu de supposer que la pièce n'a pas été grattée. Si l'on voit des points opaques, il est probable que la pièce a été grattée et recouverte ensuite de sandaraque, sur laquelle

l'eau est sans action, et si l'on aperçoit des points transparents, il y a lieu de croire qu'un grattage a eu lieu et que l'on a laissé intacts les points grattés, ou qu'on les a recouverts d'une substance soluble dans l'eau comme l'alun.

3° On laisse ensuite sécher la feuille de papier et l'on répète le même traitement avec de l'alcool à 87 degrés centésimaux. Ce liquide fait quelquefois apparaître des détails qui n'apparaîtraient pas avec l'eau, ou confirme ceux qu'on avait déjà remarqués avec elle. Ainsi l'alcool dissolvant la sandaraque détermine la transparence des points dont l'eau déterminait l'opacité.

4° On dessèche le papier, on le place sous une feuille de papier de soie très-mince et l'on promène dessus un fer à repasser chauffé comme s'il s'agissait de repasser du linge. Il n'est pas rare que l'on voie, après cette opération, des traces d'une écriture ancienne qui n'étaient pas apparentes avant cela. On peut aussi, comme l'a proposé M. Lassaigue, exposer le papier à l'action de la vapeur d'iode. S'il n'a pas été altéré, il prend alors une teinte uniforme, jaune quand il est collé à la gélatine, violacée lorsqu'il est collé au mélange de savon, de résine et de fécule. Si, au contraire, il a subi un second collage destiné à masquer la fraude, et que ce second collage ait été fait avec de la gélatine le premier l'ayant été avec le mélange ordinaire, il devient violacé sur certains points et jaune sur d'autres.

5° On examine si le papier est acide. En effet le pa-

pier lavé au moyen du chlore, qui développe de l'acide chlorhydrique, ou au moyen d'un acide quelconque, conserve une acidité prononcée. La présence de l'alun servant à masquer les points grattés lui communique aussi des propriétés acides. Cette acidité par elle-même n'a pas grande importance, parce que dans les fabriques on blanchit la pâte-papier avec du chlore et qu'on ne la lave pas toujours ensuite aussi complètement qu'il serait nécessaire pour faire disparaître toute trace d'humidité. Mais si l'on trouvait le papier acide sur certains points déterminés et si même les parties qui rougissent le tournesol avaient la forme de lettres, l'indication serait précieuse. Pour constater s'il en est ainsi, le mieux est, avant même d'avoir mouillé la feuille, d'étendre dessus une feuille de papier bleu de tournesol humide et de presser légèrement. Tous les points acides laissent une trace rouge sur le papier de tournesol.

6° On étend de nouveau la pièce suspecte sur une lame de verre et, au moyen d'un blaireau on passe au-dessus une dissolution de tannin, ou mieux une dissolution de cyanure de potassium contenant 1 pour 100 de ce sel et acidulée par de l'acide acétique. Si rien n'apparaît d'abord, il ne faut pas se décourager, parce que quelquefois ce n'est qu'après avoir appliqué le même réactif un grand nombre de fois que l'on voit reparaître des restes d'ancienne écriture. Il a fallu dans certains cas plusieurs mois pour cela. L'action du cyanoferrure donne une coloration bleue dans les points où une écriture a existé, si cette écriture a été

faite avec l'encre ordinaire qui a pour base un tannate de fer. En effet, pour peu que le lavage ait été imparfait, il reste de l'oxyde de fer avec lequel ce réactif donne du bleu de Prusse.

Si dans cette opération on craignait d'altérer la pièce, il faudrait, d'abord, s'adresser aux magistrats pour en faire faire une copie authentique de manière à pouvoir ensuite continuer les recherches.

7° Quelquefois le papier devient friable. Ce caractère présente quelque intérêt parce qu'il peut faire présumer un lavage à l'acide sulfurique. Comme cependant cette altération du papier peut tenir à d'autres causes, à l'humidité par exemple, il faut constater dans ce cas qu'il y a réellement de l'acide sulfurique. Il suffit pour cela de laver à l'eau distillée et de voir si les eaux de lavage précipitent le chlorure de baryum. Le précipité doit être sensible : s'il n'y avait qu'un louche imperceptible, il pourrait être dû aux sulfates de l'eau commune dont on s'est servi pour faire la pâte à papier. S'il y a de l'acide sulfurique, il n'est d'ailleurs pas impossible que, par une élévation de température convenable, on le rende assez concentré pour charbonner le papier.

8° Il est aussi très-important, dans le cas où l'on soupçonne un lavage par l'acide sulfurique, d'examiner avec soin à la loupe si la nuance n'a pas un caractère spécial. Il arrive en effet que cet acide, en décomposant les carbonates contenus dans l'eau employée à la fabrication du papier, donne naissance à du gaz carbonique qui soulève les filaments pour s'échapper.

9° L'encre ancienne est plus difficile à faire disparaître que l'encre nouvelle. Cela donne quelquefois le moyen de faire reparaître d'anciens caractères placés au-dessous de caractères plus récents. A cet effet, on prend une dissolution d'acide oxalique au cinquantième, et l'on en passe sur le point voulu au moyen d'un blaireau fin. Aussitôt qu'on voit la teinte de l'encre disparaître, on fait tomber de l'eau sur ce point pour enlever l'acide oxalique. Après dessiccation on recommence l'opération, et ainsi de suite jusqu'à ce que tout ait disparu sans qu'on ait rien pu voir, ou que l'on ait pu apercevoir distinctement l'ancienne écriture.

10° Un lavage à l'acide chlorhydrique faible peut aussi, suivant M. Lassaigne, donner des indications utiles pour montrer qu'un acte n'a pas été entièrement écrit avec la même encre. Cet acide fait en effet disparaître peu à peu les lettres tracées avec l'encre ordinaire, sans y développer de nuance particulière; il colore en rouge l'encre qui renferme du campêche et il verdit celle qui contient du bleu de Prusse.

Quelquefois l'expert a à se prononcer sur l'existence d'un trompe-l'œil, comme dans le procès de M. de Preigne qui fut jugé à Montpellier en 1852. Un trompe-l'œil se compose de deux feuilles de papier collées par les bords, mais dont la seconde n'arrive pas tout à fait au bas de la première dont la partie inférieure la dépasse. On fait sur la feuille de dessus un acte insignifiant, au bas duquel on fait apposer la signature désirée en ayant soin que cette signature soit faite sur

la portion de la feuille de dessous qui dépasse. Dans le procès dont je parle il s'agissait d'un reçu de 500 fr. que M. de Préville avait signé.

Lorsque la signature est acquise on déchire la feuille supérieure et l'on se trouve muni d'un blanc-seing sur lequel on peut écrire ce que l'on veut.

Dans le procès de M. de Preigne les experts en plaçant des morceaux de papier mouillés sur l'acte constatèrent que ces morceaux de papiers adhéraient sur plusieurs points et que l'ensemble de ces points formaient un cadre qui faisait le tour du papier et venait passer au-dessus de la signature. De ce fait ils conclurent à la fausseté de l'acte, qui en effet fut reconnu tel par la cour impériale, bien que le jury eût acquitté M. de Preigne.

On a proposé plusieurs moyens pour rendre les altérations d'écritures très-faciles à découvrir. Le seul qui satisfasse à toutes les conditions est l'emploi du papier de sûreté de Grimpé, fondé sur l'impression, avec l'encre grasse d'une part et une encre délétible de l'autre, de dessins microscopiques dont la reproduction est impossible. Malheureusement l'administration jusqu'à ce jour a préféré des moyens qui ne donnent qu'une sécurité incomplète.

**DES ÉCRITURES TRACÉES AVEC DES ENCRE
DE SYMPATHIE.**

On a donné le nom d'encre de sympathie à des encre qui, au moment où l'on écrit, ne laissent aucune

trace et qui deviennent visibles sous l'influence de certains agents. Nous les divisons en deux classes. Les unes comme le chlorure de cobalt et le jus d'oignon apparaissent par la simple action de la chaleur, les autres pour devenir visibles exigent l'emploi d'un réactif quelconque.

Les encres sympathiques du premier groupe sont peu employées, parce qu'il est trop facile de découvrir la fraude. Parmi les secondes, celles que l'on emploie de préférence sont des solutions salines d'acétate de plomb, ou de tout autre métal donnant un sulfure d'une couleur tranchée par l'acide sulfhydrique. On se sert aussi très-souvent de cyanoferrure de potassium qui devient bleu lorsqu'on passe du perchlorure de fer sur les parties écrites, ou de perchlorure de fer qui devient bleu par l'emploi du cyanoferrure de potassium.

Lorsqu'on a à examiner un papier sur lequel on soupçonne l'existence de caractères écrits avec une encre de sympathie, on agit comme il suit :

1° On chauffe le papier. Si l'encre est de celles qui apparaissent par l'emploi de la chaleur seule, rien n'est alors facile comme de lire la lettre. Si cette première opération n'a rien donné on passe aux opérations suivantes.

2° On expose le papier à l'action de la vapeur d'eau, afin de le rendre humide sans cependant le mouiller assez pour enlever les caractères qui ont été tracés avec une substance soluble. Puis on le soumet à l'action d'un courant d'acide sulfhydrique. Dans ces con-

ditions, les caractères tracés avec les sels de plomb, de bismuth, d'or, de cadmium, d'arsenic, d'antimoine apparaissent les trois premiers en noir, les deux suivants en jaune, les derniers en rouge.

3° Si l'acide sulfhydrique n'a rien fait apparaître, on peut soupçonner l'emploi du cyanoferrure de potassium ou d'un persel de fer. On prend alors une solution de chacun de ces sels, et avec un blaireau on essaye sur une toute petite portion du papier le cyanoferrure d'abord puis le persel de fer. Si l'un ou l'autre fait apparaître des caractères, on continue à en passer sur toute l'étendue de la lettre.

4° Quand on n'a rien obtenu par les moyens qui précèdent on ne peut pas encore conclure qu'aucune encre de sympathie n'a été employée. Mais on est alors à peu près sans ressource chimique. Les corps que l'on peut faire servir en chimie organique comme encre de sympathie sont en effet très-nombreux, et il est impossible de prévoir tous les cas. D'ailleurs les réactifs nécessaires pour rendre sensibles certaines substances, empêcheraient absolument d'en déceler d'autres si l'on avait fait erreur sur la substance employée. C'est alors aux moyens mécaniques que l'on a recours.

On étend la feuille de papier sur une lame de verre, on l'imbibé bien uniformément avec de l'eau, on la recouvre d'une seconde lame de verre et on la regarde par transparence. On peut alors lire tous les caractères qui auraient été tracés avec une matière pulvérulente en suspension dans l'eau ou dans l'eau gom-

meuse. Si la substance dont on s'est servi était dissoute et incolore il deviendrait plus difficile de découvrir l'écriture. Pourtant la plume laisse quelquefois une trace indélébile.

Il faut reconnaître toutefois que si la substance employée comme encre de sympathie était une substance organique peu connue, soluble et transparente, si de plus on avait écrit avec un petit pinceau de manière à ne pas altérer le papier, il deviendrait presque impossible au chimiste expert de se prononcer sur la question qui lui serait soumise.

DE L'ALTÉRATION DES MONNAIES ET DES ALLIAGES PRÉCIEUX.

Dans tous les pays civilisés, les gouvernements ont établi pour les monnaies et les alliages précieux des titres fixes de manière à éviter plus facilement les fraudes qui pourraient compromettre gravement la fortune publique.

D'autre part, il est évident que la substitution aux pièces de monnaie régulières, de pièces frappées avec des alliages d'une valeur inférieure offre de trop grands avantages aux criminels pour n'être pas tentée.

On altère les monnaies, soit en les rognant, soit en les *sourrant*, c'est-à-dire en les creusant et les remplissant d'un alliage d'une moindre valeur, soit en les doublant, opération qui consiste à recouvrir un *flanc* d'un métal ou d'un alliage quelconque avec deux

feuilles minces enlevées sur une pièce de bonne nature.

On peut enfin dorer des pièces d'argent ou fabriquer de toute pièce des monnaies artificielles sur lesquelles on applique ensuite, par la galvanoplastie, une couche d'argent ou d'or.

Quand on veut découvrir si une monnaie est altérée ou fausse il faut d'abord la peser. Si elle a été rognée ou si elle renferme un alliage d'une densité inférieure à celle de l'or et de l'argent, on est immédiatement averti par le poids que la monnaie est mauvaise.

Une seconde opération utile consiste à jeter la monnaie à terre. Dans ces conditions l'or et l'argent rendent un son clair, tandis que la plupart des autres métaux rendent un son sourd.

Ces procédés peuvent cependant ne pas réussir. Un faussaire habile peut fabriquer un alliage aussi sonore et aussi dense que l'or et que l'argent. C'est ainsi que M. Duloz m'a montré un alliage découvert par lui, dont il n'a point publié la composition par raison d'utilité publique, et qui possède à la fois la densité, la sonorité et l'éclat de l'argent.

Dans ces cas on pourrait encore essayer si le métal fond à une température plus haute ou plus basse que les alliages légaux et enfin en dernier lieu on a recours à l'analyse chimique.

A cet effet on fait bouillir la monnaie suspecte avec de l'acide azotique. Cet acide dissout tous les métaux à l'exception de l'or et du platine qui ne sont pas attaqués par lui, et de l'étain et de l'antimoine qu'il

transforme en acide métastannique ou antimonique insoluble. On filtre la liqueur nitrique. On lave bien le résidu s'il y en a un puis on le fait chauffer avec de l'acide chlorhydrique qui dissout les acides de l'étain et de l'antimoine. On filtre de nouveau, et l'on dissout finalement dans l'eau régale le résidu.

On recherche ensuite, dans chacune de ces liqueurs, les métaux dissous, par la méthode que nous avons décrite en abrégé au sujet de la recherche des poisons minéraux, ou par les méthodes plus complètes que l'on trouve dans tous les traités d'analyse chimique.

Ces essais qualitatifs pourraient cependant ne pas suffire si la fraude consistait seulement à diminuer la proportion du métal le plus précieux de l'alliage sans cependant modifier ce dernier au point de vue de la composition qualitative. Il faudrait, dans ce cas, avoir recours à un dosage, et comme ces dosages exigent une grande habitude, le mieux serait alors de s'adresser aux essayeurs des bureaux de garantie qui existent dans presque toutes les grandes villes. Aussi ne décrierons-nous pas les procédés employés pour ces opérations. On les trouvera d'ailleurs tout au long dans tous les traités un peu complets de chimie minérale.

**FALSIFICATION DES DENRÉES ALIMENTAIRES
ET DES SUBSTANCES PHARMACEUTIQUES.**

Nous passerons en revue les principales falsifications, dont les farines et le pain, les huiles de graines, le lait, le vin, les vinaigres et le sulfate de quinine sont

l'objet. Ces questions réunies à ce qui précède n'embrassent certainement pas tous les problèmes que l'on peut poser à l'expert chimiste. Mais nous n'avons pas la prétention de tout prévoir, nous ne pouvons ici que tracer la marche à suivre dans les cas qui peuvent être prévus et faire connaître des méthodes générales que le chimiste expert puisse appliquer même aux cas que nous n'aurons pas étudiés.

Farines et pain.

Les farines et le pain sont l'objet de fraudes nombreuses, soit que l'on ajoute à la farine de froment d'autres farines de qualité inférieure, soit que l'on fasse usage d'une farine avariée, soit que l'on ajoute à la farine une substance minérale, propre à en déguiser la basse qualité, comme seraient le plâtre, la craie, la chaux, l'alun, le sulfate de cuivre.

Une bonne farine est d'un blanc légèrement jaunâtre sans aucuns points rougeâtres, gris ou noirâtres. Elle est douce au toucher et adhère aux doigts de manière à former une espèce de pelote lorsqu'on la comprime dans la main. La pâte qu'elle forme avec l'eau est longue, élastique, homogène, non collante, extensible en nappes minces.

La farine de qualité inférieure est d'un blanc mat; lorsqu'on la presse dans la main, elle échappe au lieu de former une pelote, à moins qu'elle ne provienne d'un blé humide. La pâte qu'elle donne est toujours courte.

Les farines avariées par l'humidité sont d'un blanc terne ou rougeâtre et possèdent une odeur de moisi ou même une odeur infecte, ainsi qu'une saveur acide, amère et nauséabonde qui produit une sensation d'acreté prononcée dans la gorge. Quelquefois aussi sous l'influence de l'humidité, il s'y développe des sporules de champignons qui, introduits dans les voies digestives, peuvent déterminer des accidents graves.

La farine normale renferme :

Du gluten.

De l'amidon dans la proportion de la moitié et même des trois quarts.

De la dextrine dans la proportion de quelques centièmes.

De la glucose dans la proportion de quelques centièmes.

Des sels qui restent à l'état de cendres par la calcination et dont la proportion n'excède pas 2 centièmes.

De l'eau dont elle perd de 12 à 15 centièmes au bain-marie et dont elle perd de 15 à 20 centièmes en se desséchant entièrement lorsqu'on l'expose pendant 5 à 6 heures à une température de 160 degrés.

Du son (ligneux, matières grasses), en quantité très-faible si la farine est bien blutée.

La glucose contribue à la panification par la fermentation qu'elle subit dans la pâte sous l'influence du levain. Cette fermentation donne de l'anhydride carbonique qui soulève la pâte et y forme des vides, en un mot la fait lever ; le pain renferme les mêmes substances que la farine. Seulement le gluten et l'a-

midon y sont dans un état tel qu'on ne peut plus les en isoler mécaniquement. La glucose n'y existe plus ou n'y existe qu'en quantité plus faible, la dextrine y existe, au contraire, en quantité plus forte, enfin la proportion de l'eau est considérablement augmentée. Le pain des boulangeries civiles de Paris en contient 40 pour 100 dont 45 pour 100 dans la mie qui forme les $\frac{5}{6}$, et 15 pour 100 dans la croûte qui forme le $\frac{1}{6}$ de son poids. Le pain des munitions militaires en contient 45 pour 100 dont 50 pour 100 dans la mie qui forme les $\frac{4}{5}$ et 15 pour 100 dans la croûte qui forme l'autre cinquième de son poids.

Ajoutons à cela que l'addition du sel de cuisine augmente la proportion des cendres pour le pain.

Le pain rassis ne diffère pas du pain tendre par une moins grande quantité d'eau, mais bien par un état moléculaire particulier. Chauffé, le pain rassis peut reprendre les qualités du pain tendre.

Les substances que l'on ajoute à la farine de blé sont :

La fécule de pommes de terre;

Les farines d'autres graminées (riz, orge, maïs, avoine, seigle);

Les farines de légumineuses (féveroles, vesces, pois, haricots, fèves, lentilles);

La farine d'ivraie;

La farine de sarrasin;

La farine de graine de lin;

Les substances minérales (plâtre, craie, chaux, alun, sulfate de cuivre).

Pour découvrir ces substances, on examine : 1° le gluten qui provient d'une farine, 2° l'amidon entraîné par les eaux de lavage, 3° les cendres que l'on obtient en incinérant la farine suspecte.

Examen du gluten.

Pour isoler le gluten on fait une pâte avec 50 grammes de farine et 15 grammes d'eau, on place cette pâte dans un petit nouet de toile et on le malaxe sous un filet d'eau jusqu'à ce que les eaux de lavage soient claires. On conserve les eaux avec soin.

Le gluten fourni par une bonne farine de froment est d'un blond jaunâtre, d'une odeur fade et s'étale en plaques lorsqu'on le met sur une soucoupe. Si la farine a été mal fabriquée, si par exemple elle a été trop échauffée pendant la mouture, le gluten est grenu et difficile à rassembler dans la main. Il présente alors une aspect de pierre à fusil.

Le gluten d'un mélange à parties égales de *blé* et de *seigle* est visqueux, noirâtre, sans homogénéité, et s'étale beaucoup plus que le gluten de blé, il se désagrège facilement et adhère en partie aux doigts.

Le gluten d'un mélange de *blé* et d'*orge* est sec, non visqueux, d'un brun rougeâtre sale et paraît formé de filaments vermiculés, entremêlés et tordus sur eux-mêmes.

Le gluten d'un mélange à parties égales de *blé* et d'*avoine* est jaune noirâtre; il offre à sa surface un grand nombre de petits points blancs.

Le gluten d'un mélange de *blé* et du *maïs* est jaunâtre, non visqueux, ferme, et ne s'étale pas.

Le gluten d'un mélange de farines de *blé* et de *légumineuses* ne se lie pas, n'est pas élastique, et peut être divisé au point de passer à travers un tamis comme l'amidon, si la proportion de la farine de légumineuses est considérable.

Le gluten d'un mélange à parties égales de farine de *blé* et de *sarrasin* est très-homogène et aussi facile à obtenir que celui de blé pur ; humide, il a un aspect gris noirâtre ; sec, il a une couleur noire assez foncée.

Les proportions de gluten contenues dans la farine sont très-variables, les bonnes farines contiennent de 10 à 11 pour 100 de gluten sec et les mauvaises de 8 à 9 pour 100 de gluten humide. Ce dernier représente à peu près le tiers de son poids de gluten sec.

Examen de l'amidon.

On abandonne pendant quelque temps les eaux de lavage dans un vase conique. Lorsque la matière amylicée est bien déposée au fond du vase, on décante la plus grande partie de l'eau, et l'on jette la masse solide sur un petit filtre, où on la laisse ensuite sécher spontanément. C'est sur cette substance amylicée qu'on découvre la fécule de pommes de terre et la fécule de riz.

FÉCULE DE POMMES DE TERRE. — Les grains de fécule sont beaucoup plus gros que les grains d'amidon. Il en résulte que lorsqu'on broie la fécule dans un mor-

tier d'agate, on les écrase de manière à mettre en liberté leur contenu tandis que les granules d'amidon de blé ne sont pas écrasés dans ce cas. Si donc on prend la matière amylacée fournie par la farine suspecte, qu'on la broie, qu'on y ajoute de l'eau et que l'on filtre, la liqueur filtrée se colore en bleu par l'iode si la farine renferme de la fécule de pommes de terre. Dans le cas contraire, on n'obtient qu'une teinte jaune ou rose violacée. Il ne faudrait pas cependant broyer la matière amylacée pendant un temps trop long, parce qu'on pourrait, dans ce cas, crever aussi les grains d'amidon.

On doit toujours vérifier les résultats précédents par le microscope. Outre, en effet, que le diamètre des granules de fécule est beaucoup plus considérable que celui des granules d'amidon, la potasse a la propriété de gonfler les premiers et de leur faire prendre des dimensions telles, qu'ils atteignent ensuite jusqu'à 10 et 15 fois le volume des grains d'amidon. Ces derniers ne sont point altérés par la solution de potasse pourvu que celle-ci ne renferme pas plus de 2/100 d'alcali.

On place une portion de la matière amylacée sur le porte-objet du microscope, après y avoir préalablement ajouté quelques gouttes d'une solution d'iode et avoir desséché le tout avec précaution. On délaye ensuite la matière dans une solution aqueuse de potasse à 2/100 et l'on examine. L'iode donne aux grains de fécule une couleur bleue qui permet d'en mieux saisir les contours et d'en apprécier plus sûrement le vo-

lume. On distingue ainsi très-facilement les grains de fécule des grains d'amidon, la figure 13 montre les rapports de grandeur des uns aux autres tels qu'on les voit au microscope.

En écrasant un petit morceau de pain sur le porte-objet avec quelques gouttes de la solution alcaline, on peut faire servir cette méthode à déceler la fécule de pomme de terre dans le pain.



Fig. 13.



Fig. 14.

RIZ ET MAÏS — Dans le cas de fraude par les farines de riz ou de maïs, on découvre aisément au microscope des fragments anguleux, demi-translucides (fig. 14), que ces farines renferment, et qui résultent de la juxtaposition et de la configuration polyédrique des grains amylicés dans le périsperme corné de ces fruits.

La potasse étendue colore en jaune la farine de maïs.

Essais divers.

GRAINE DE LIN, SEIGLE. — Délayée avec une solution aqueuse de potasse à 14/100 d'alcali, la farine de lin laisse apercevoir au microscope un grand nombre de petits corps caractéristiques, plus petits que les grains de fécule, d'un aspect vitreux, quelquefois colorés en rouge, et formant ordinairement des carrés ou des rectangles très-réguliers. Cette observation peut être faite aussi bien sur le pain que sur la farine.

Un autre bon moyen qui permet de découvrir à la fois la farine de graine de lin et la farine de seigle, consiste à épuiser la farine suspecte par l'éther, à filtrer et à évaporer la solution. L'huile qui reste, traitée par le protonitrate mercurieux chargé de vapeurs nitreuses (voir essai des huiles grasses), donne une masse solide d'un beau rouge si la farine renferme du seigle et laisse l'huile inaltérée, si cette huile est exclusivement due à la graine de lin. Dans le cas où le corps solide rouge se produit, on le lave à l'eau pour enlever le sel mercurieux, on l'épuise par une petite quantité d'alcool bouillant à 56° et on évapore la liqueur alcoolique après l'avoir filtrée, l'huile de lin reste comme résidu.

SARRASIN. — La farine fraudée par de la farine de sarrasin est moins douce au toucher ; on y remarque çà et là des particules noirâtres dues à des fragments du péricarpe du sarrasin. Elle est d'un blanc sale, ne se pelotonne pas autant que la farine de blé pure,

et passe plus facilement au tamis. Nous avons vu en outre que le gluten fourni par une telle farine est gris et même noir.

L'amidon que fournit la farine de sarrasin présente des agglomérats à forme polyédrique analogues à ceux du maïs.

IVRAIE. — L'ivraie introduite dans la farine de blé peut compromettre gravement la santé publique.

Pour la reconnaître, on fait digérer la farine suspecte avec de l'alcool à 55°; si la farine est pure, l'alcool reste limpide, prend à peine une teinte jaune paille due au son, et, bien qu'il dissolve une résine spéciale, il n'acquiert pas de saveur désagréable.

Si, au contraire, la farine renferme de l'ivraie, l'alcool prend une teinte verte qui se fonce peu à peu, et la saveur de cette teinture est astringente et nauséabonde; le résidu qu'elle laisse lorsqu'on l'évapore à siccité est jaune verdâtre. La saveur est plus désagréable encore que celle de la teinture.

LÉGUMINEUSES. — Les farines des légumineuses ne peuvent être ajoutées à la farine de blé qu'en faible proportion, car elles en altèrent vite les propriétés, et lui communiquent même une odeur spéciale qui se manifeste dès qu'on la délaye dans un peu d'eau bouillante. Leur présence est d'ailleurs des plus faciles à découvrir, soit par les caractères de la légumine, soit par l'examen microscopique du dépôt amylicé. Pour découvrir la légumine, on divise en deux portions les eaux de lavage renfermant encore la matière amylicée, après les avoir passées au tamis de soie

pour en séparer les particules de gluten. L'une de ces portions abandonnée à la température de 18-20° entre en fermentation. Si elle ne renferme pas de légumine, elle subit alors la fermentation lactique et n'exhale que l'odeur du lait aigri; si, au contraire, elle renferme de la légumine, elle subit la fermentation putride et exhale l'odeur du fromage pourri.

L'autre portion, après avoir été séparé par décantation du dépôt amylacé qui s'y forme, est filtrée et évaporée jusqu'à ce qu'il se produise à la surface une pellicule jaunâtre et translucide. On la filtre alors une seconde fois pour en séparer l'albumine coagulée que donnent toutes les farines, puis on y ajoute goutte à goutte de l'acide acétique qui coagule la légumine.

Le dépôt de légumine est blanc est floconneux; vu au microscope, il présente des lamelles à bords échancrés; il est inodore et insipide; desséché, il devient semblable à la corne; il est insoluble dans l'eau et dans l'alcool; l'eau bouillante ne le rend pas gélatineux; il se dissout abondamment dans la potasse et les solutions alcalines en général, d'où les acides nitrique, chlorhydrique, acétique, oxalique et citrique le précipitent. Une ébullition prolongée avec l'eau lui fait perdre sa solubilité dans l'ammoniaque.

Après l'examen des eaux de lavage, on examine le dépôt amylacé. A cet effet, on en étend une faible portion sur le porte-objet du microscope avec un peu d'eau et quelques gouttes d'une solution iodée. On voit ainsi distinctement les grains amylacés bleuis

contenus dans une enveloppe cellulaire polyédrique (fig. 15). On peut encore traiter la matière sur le porte-



Fig. 15.

objet, soit par une solution aqueuse de potasse à 10/100, soit par de l'acide chlorhydrique étendu. Ces réactifs font disparaître l'amidon et laissent intact le tissu réticulé.

Si ce premier essai ne donnait pas de résultat, on soumettrait la plus grande partie du dépôt à une espèce de lévigation en recueillant toujours les parties les plus lentes à se déposer. C'est dans ces dernières parties que se trouverait le tissu réticulé des légumineuses, et comme il serait alors moins mélangé avec des substances étrangères on le reconnaîtrait plus aisément.

Si l'on croit avoir trouvé le tissu réticulé, il faut confirmer ces indications par quelques essais chimiques.

Les farines de fèves, de lentilles et de fèves renferment un tannin qui colore en vert ou en noir les sels de fer. Pour rendre très-sensible cette coloration, on passe au tamis de soie une quantité un peu considérable de farine et l'on délaye le son qui reste sur le tamis dans une dissolution de sulfate ferroso-ferrique. Cette coloration peut se manifester directement sur une farine qui ne renfermerait que 10 pour 100 de fèves.

Les farines de vesces et de fèves se colorent en

rouge sous l'action successive des vapeurs d'acide nitrique et d'ammoniaque; pour faire l'expérience on enduit de la farine suspecte les bords d'une capsule dans le fond de laquelle on place de l'acide azotique que l'on chauffe. Dès que les vapeurs nitriques ont jauni la farine, on enlève cet acide et on le remplace par de l'ammoniaque. Le tout étant abandonné à lui-même, il ne tarde pas, si la farine est fraudée avec des vesces ou des féveroles, à se produire des taches rouges toujours visibles à la loupe.

Pour opérer sur le pain, on épaisse celui-ci par l'eau; la liqueur passée au tamis se divise en deux couches. On sépare la couche supérieure, on l'évapore et on l'épaise par l'alcool. Le résidu de l'évaporation de cette teinture soumis au traitement que nous venons de décrire se colore en rouge.

Chauffées au bain-marie avec de l'acide chlorhydrique étendu de trois ou quatre fois son volume d'eau, les farines de féveroles, de vesces et de lentilles laissent un résidu de tissu cellulaire coloré en lie de vin, tandis que, dans les mêmes conditions, les farines de blé, de haricots et de pois laissent un résidu incolore.

Enfin les granules des fécules de légumineuses ont un volume à peu près égal à celui des granules de pommes de terre; ils laissent ordinairement apercevoir soit une fente longitudinale dirigée dans le sens de leur grand axe, soit une double fente se croisant de manière à simuler une sorte d'étoile.

Cendres des farines et du pain.

L'examen des cendres fournies par une farine a pour but de faire découvrir l'addition d'une farine de légumineuse à de la farine de froment, et surtout de faire découvrir une addition de substances minérales.

FRAUDE PAR LES LÉGUMINEUSES. — La farine de froment laisse environ 2/100 de son poids de cendres lorsqu'on l'incinère; la farine des légumineuses en laisse environ 3/100-4/100. Cette différence ne suffirait cependant pas à déceler une fraude et c'est surtout l'analyse de la cendre qui peut conduire à ce but. Les cendres de froment ne sont pas déliquescentes, sont sèches et frittées; elles renferment des phosphates de potassium, de sodium, de magnésium, de la chaux, des sulfates et de la silice. Elles donnent avec l'eau distillée, une solution alcaline. Les phosphates alcalins qu'elles renferment sont des pyro-phosphates. Comme d'ailleurs elles ne renferment pas de chlorures et que le pyrophosphate d'argent est blanc et inaltérable à la lumière, la solution que l'on obtient en les traitant par l'eau distillée donne, par l'azotate d'argent, un précipité blanc que la lumière ne noircit pas.

Les farines de légumineuses sont déliquescentes et fournissent une solution beaucoup plus alcaline. Elles renferment des chlorures et les phosphates y sont à l'état de phosphates neutres qui donnent avec l'azotate d'argent un précipité jaune clair. Il en résulte que les cendres épuisées par l'eau distillée donnent

avec l'azotate d'argent un précipité jaune pâle qui devient violet à la lumière.

FRAUDE PAR LES SUBSTANCES MINÉRALES. — Les principales substances minérales que l'on ajoute à la farine par fraude sont les os calcinés moulus, le sable, la craie, le carbonate de magnésie, les cendres végétales, la chaux, le plâtre, l'alun et le sulfate de cuivre. Ces deux dernières substances sont toujours ajoutées en petite quantité. Elles ont pour effet, l'alun de rendre les farines plus blanches, lorsqu'il n'y en a même que pour moins de 1/100, et le sulfate de cuivre de donner une belle apparence au pain fabriqué avec des farines avariées.

1° Os moulus. — On recueille dans un verre conique les eaux de lavage du gluten. Au bout de quelque temps on soutire avec un siphon l'eau devenue claire et on laisse un dépôt conique au fond du vase. Deux heures plus tard, on aspire avec une pipette la nouvelle couche de liquide qui s'est rassemblée à la surface du dépôt. Lorsque celui-ci est devenu presque solide, on le détache du verre en appuyant légèrement le bout du doigt autour de la paroi interne, jusqu'à ce que la masse se sépare avec la forme conique. On la dépose alors sur un fragment de plâtre où elle se dessèche.

Les os moulus (phosphate et carbonate calciques) étant plus lourds que la matière amylacée occupent le sommet du cône. On met à part le sommet et on l'incinère. Si les cendres renferment du phosphate et du carbonate de chaux, elles font effervescence avec l'acide chlorhydrique; la liqueur acide précipite en

blanc par l'ammoniaque, puis par l'oxalate ammoniac. Ce dernier précipité, desséché et calciné au rouge, donne un résidu de chaux vive qui bleuit le tournesol rougi.

2° *Sable*. — Comme il est beaucoup plus lourd que tous les autres éléments de la farine, il suffit de délayer à plusieurs reprises la farine dans l'eau et de recueillir à chaque fois les parties qui se déposent les premières, le dépôt est insoluble dans les acides et croque sous la dent.

3° *Carbonates de chaux, de magnésie, cendres végétales*. — La farine traitée par de l'acide chlorhydrique dilué donne dans tous les cas un dégagement d'anhydride carbonique. Si le carbonate est à base de calcium la liqueur filtrée, et neutralisée par l'ammoniaque donne, avec l'oxalate ammoniac, un précipité blanc doué des caractères énoncés ci-dessus ; si le métal est du magnésium, l'oxalate ammoniac ne précipite pas, mais le phosphate d'ammonium donne un précipité grenu de phosphate ammoniac-magnésien ; enfin, si la farine renfermait des cendres végétales, c'est-à-dire des carbonates alcalins, la liqueur acide serait précipitée en jaune par le bichlorure de platine. Les cendres végétales rendent d'ailleurs les cendres de la farine déliquescentes et fortement alcalines.

4° *Chaux*. — La farine délayée donne une liqueur qui est précipitée en blanc par l'anhydride carbonique, après avoir été filtrée.

5° *Plâtre*. — On fait bouillir la farine avec de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique, on filtre et l'on décèle

dans le liquide la chaux au moyen de l'ammoniaque et de l'oxalate ammonique, et l'acide sulfurique par le précipité blanc insoluble dans les acides qu'y fait naître le chlorure de baryum.

On peut encore calciner la farine en vase clos ; le sulfate de chaux passe à l'état de sulfure. Le résidu traité par l'acide chlorhydrique donne lieu à un dégagement d'hydrogène sulfuré, et la liqueur filtrée contient un sel de chaux que l'on met en évidence en la saturant par l'ammoniaque et la précipitant par l'oxalate ammonique

6° *Alun.* — On traite une certaine quantité de farine par l'eau ; on filtre et l'on divise la liqueur en deux parts. Dans l'une, on cherche l'acide sulfurique par le chlorure de baryum et, dans l'autre, on recherche l'alumine au moyen de la potasse, qui donne avec tous les sels aluminiques un précipité blanc gélatineux, soluble dans un excès de réactif.

7° *Sulfate de cuivre.* — On incinère 200 grammes de pain, on reprend la cendre par l'acide azotique, on évapore le mélange jusqu'à ce qu'il ait une consistance poisseuse, on le reprend ensuite par l'eau ; on filtre, on ajoute à la liqueur filtrée un excès d'ammoniaque et quelques gouttes de carbonate ammonique, on filtre de nouveau la liqueur, on l'acidule légèrement par l'acide azotique, on la concentre et on la divise en deux parts. On constate ensuite que l'acide sulfhydrique y fait naître un précipité brun et que le cyanoferrure de potassium y donne naissance à un précipité rouge brun de cyanoferrure de cuivre.

Huiles grasses.

On mélange souvent l'huile d'olives pour table avec des huiles d'œillette, de sésame, d'arachide ou de noix; l'huile d'olive pour fabrique, avec l'huile de colza ou de noix; l'huile de colza, avec les huiles d'œillette, de cameline, de lin et, le plus souvent, avec l'huile de baleine; l'huile de chènevis, avec l'huile de lin, etc. Les méthodes analytiques qui permettent de découvrir ces fraudes sont d'une grande imperfection.

Examen de l'huile d'olive destinée à la table.

1° On prend sa densité au moyen d'un aréomètre (oléomètre) qui donne les densités depuis 0,8 jusqu'à 0,94 pour la température de 15°. L'huile d'olive pure pèse 0,917, celle d'œillette 0,925 et les mélanges de ces deux huiles ont une densité intermédiaire; les huiles n'étant pas des corps chimiquement définis, cet essai est loin d'être concluant.

2° On ajoute à de l'huile d'olive pure, et à la même quantité d'huile suspecte, 2 ou 5 centièmes d'une solution d'hypoazotite dans l'acide azotique; la masse étant abandonnée à 10° pendant quelque temps, l'oléine de l'huile d'olive se change en élaidine solide et le mélange devient assez épais pour ne pas tomber, quand on retourne le vase; si l'huile examinée est pure, elle arrive au même degré d'épaississement en même temps, mais il suffit d'un centième d'huile d'œillette

ou d'une autre huile siccativè pour retarder de quarante minutes la solidification.

3° On mèle dans un vase de verre 15 grammes d'huile avec 15 grammes d'acide sulfurique normal, après avoir pris la température de ces deux corps. On opère le mélange avec un thermomètre et l'on note la température maxima ; avec l'huile d'olive pure, on observe alors une élévation de température de 57°,7, et, avec l'huile d'œillette pure, une élévation de 70°,5. Les mélanges de ces deux huiles donnent une élévation de température intermédiaire entre 57°,7, et 70°,5.

4° On agite un volume d'acide azotique de 1,350 de densité avec 5 grammes d'huile et l'on observe les effets après cinq minutes. Si l'huile d'olive est pure, elle prend une couleur vert pâle, et si elle est mélangée avec des huiles de sésame ou de noix, une couleur rouge foncé ; l'huile d'œillette lui communique aussi une coloration rouge, mais moins foncée que les précédentes.

En employant un acide à 1,220 de densité, il est encore plus facile de distinguer les huiles de sésame et de noix de l'huile d'œillette, cette dernière ne donnant plus qu'une coloration rouge jaunâtre pâle.

L'huile d'arachide ne se colore jamais, mais on la découvre à ce caractère qu'elle se prend en une masse blanche solide, lorsqu'on la mèle à 1/5 de son volume d'une solution de soude caustique de 1,34 de densité.

Examen de l'huile d'olive pour fabrique.

On y cherche les huiles de colza et de noix.

On peut y déceler l'huile de noix au moyen de l'a-

cide azotique, comme nous venons de le dire ; quant à l'huile de colza, on la découvre en mélangeant 5 volumes d'huile avec 1 volume d'acide sulfurique de 1,635 de densité ; la présence de l'huile de colza et de l'huile de noix se manifeste pas une coloration brune, tandis que l'huile d'olive pure prend une nuance vert pâle. Si l'huile se colore en brun par l'acide sulfurique et en rouge par l'acide azotique, elle renferme de l'huile de noix ; si elle se colore en brun par l'acide sulfurique et qu'elle ne se colore pas par l'acide azotique, elle renferme de l'huile de colza.

Examen des huiles de colza.

1° On traite l'huile par l'acide sulfurique de 1,475 de densité en opérant comme nous venons de le dire. L'huile de lin se décèle alors par sa coloration verte et l'huile de baleine, ou de poisson en général, par sa coloration rouge.

Avec un acide de 1,550, l'huile de lin donnerait une coloration gris sale et les huiles de poisson une coloration rouge.

2° On traite l'huile par l'acide azotique de 1,530. L'huile de colza pure ne se colore pas, elle prend une teinte rouge lorsqu'elle renferme des huiles d'œillette ou de poisson et une teinte verte qui devient brune lorsqu'elle contient de l'huile de lin. Si la coloration rouge produite par l'acide azotique s'est aussi manifestée par l'acide sulfurique, la fraude est faite avec de l'huile de poisson ; elle est faite, au contraire, avec

L'huile d'œillette si la coloration ne se produit pas sous l'influence de l'acide sulfurique.

L'huile de cameline ne donne pas de réactions nettes propres à la faire reconnaître.

Examen de l'huile de chènevis.

Cette huile est souvent frelatée avec de l'huile de lin. Ces deux huiles prenant par les réactifs des teintes très-rapprochées, il serait fort difficile de découvrir la fraude. Il faudrait traiter l'huile suspecte par l'acide sulfurique pour noter l'élévation de température, par l'acide azotique et par la potasse étendue, en même temps que des mélanges artificiels des deux huiles pures. On comparerait ensuite.

Examen de l'huile de lin.

On fraude quelquefois l'huile de lin avec l'huile de navette. On peut reconnaître cette fraude en notant l'élévation de température que produit le mélange de l'huile avec de l'acide sulfurique renfermant 90/100 d'acide normal. Cette élévation de température qui est, en effet, de 74° avec l'huile de lin n'est plus que de 57° 2 avec l'huile de navette.

Nous n'avons pu donner ici que des méthodes très-générales, la science n'en possédant pas qui soient exactes. Toutes les fois qu'un expert chimiste a à se prononcer sur une falsification d'huile, il doit toujours opérer comparativement sur des huiles pures

et sur des mélanges qu'il aura faits lui-même; alors seulement il pourra acquérir des indications un peu précises. Néanmoins, même dans ces conditions, il devra être toujours très-circonspect.

Lait.

Les principes constituants du lait sont l'eau, le beurre, la caséine, la lactose (sucre de lait), des traces d'albumine et des sels minéraux; le beurre s'y trouve à l'état de petits globules en suspension; la caséine y est dissoute pour la plus grande partie; une faible portion de cette substance paraît toutefois y être à l'état insoluble et en suspension. Le lait qui n'a que quelques jours, le *colostrum*, renferme des cellules particulières assez volumineuses, et contient assez d'albumine pour donner un coagulum par la chaleur.

La densité normale du lait est 1,050 l'eau étant 1,000, elle s'élève jusqu'à 1,036 lorsqu'on a écrémé le liquide.

Le lait de bonne qualité renferme en moyenne, pour cent, 12^{rr},50 de beurre, 5,7 de lactose et laisse de 7,5 à 9,5 de matières solides par l'évaporation.

La fraude la plus habituelle consiste dans l'addition d'eau au lait. On peut déterminer cette fraude au moyen d'un aréomètre, le *lactodensimètre*, qui donne immédiatement la densité du lait. Si cette densité est fort inférieure à 1,050 nul doute qu'il n'y ait eu addition d'eau, mais si la densité est à peu près de 1,050 il ne faut pas en conclure encore que le

lait soit pur. En effet, en écrémant le lait on élève sa densité et si l'on ajoute ensuite de l'eau au lait écrémé on peut ramener la densité à 1,050. Le lactodensimètre excellent pour déceler un fraude simple ne donne plus aucune indication si la fraude est double et l'on est obligé de compléter ses indications par le dosage du beurre. Plusieurs procédés ont été proposés pour effectuer ce dosage. Le plus simple assurément par la rapidité avec laquelle il permet d'opérer est le lactoscope. Cet instrument se compose de deux lames de verre qui peuvent être écartées ou rapprochées l'une de l'autre au moyen d'une vis. On place une goutte de lait entre les deux glaces puis on regarde, à travers l'appareil, une bougie placée à 1 mètre de distance et l'on éloigne les deux lames jusqu'à ce que l'épaisseur de la goutte de lait interposé entre la bougie et l'œil soit assez grande pour qu'on n'aperçoive plus la bougie. Il est évident que l'opacité du lait tenant au beurre, on pourra déduire la proportion de beurre de l'écartement qu'il aura fallu donner aux lames de verre. Cet instrument n'est cependant pas d'une grande précision. M. Marchand a proposé d'y substituer le procédé suivant : on prend un tube gradué divisé en trois parties égales et dont la division supérieure porte des subdivisions en centième qui se prolongent au-dessus, afin de pouvoir connaître le volume réel du liquide dilaté par la température de 40° à laquelle on le soumet dans ce mode d'analyse. On remplit le tube de lait jusqu'à la première division, on y ajoute

une goutte en deux d'une lessive concentrée de potasse, et, après l'avoir fortement agité, on le remplit jusqu'à la deuxième division avec de l'éther et jusqu'à la troisième avec de l'alcool. On agite de nouveau fortement et l'on soumet le tube à une température de 40° dans un bain-marie. Après quelques heures de repos, la couche de matière grasse est assez bien réunie pour être mesurée, mais comme elle retient de l'éther et que la couche aqueuse qui est en-dessous retient une certaine quantité de beurre, il faut faire une correction. M. Marchand a dressé une table qui permet de l'opérer (*Journ. de pharm.*, novembre 1854, et *Bulletin de l'Académie de médecine*. Paris, 1854, t. XIX, p. 1101).

Avant l'appareil de M. Marchand, on se servait du lactomètre, simple tube gradué dans lequel on abandonnait le lait pendant vingt-quatre heures à une température de 15°. Au bout de ce temps, la couche de crème était complètement séparée à la surface du liquide et l'on en mesurait l'épaisseur.

M. Lecomte a conseillé d'ajouter de l'acide acétique cristallisable au lait afin de rendre la séparation de la crème plus facile.

Après avoir dosé le beurre, il peut être utile de doser la lactose. On applique pour cela le procédé de M. Barreswill qui consiste, comme on sait, dans la réduction du tartrate cupro-potassique par le sucre de lait en présence des alcalis.

On fait une solution avec 40 grammes de sulfate de cuivre pur cristallisé, 600 ou 700 grammes de lessive

de soude caustique d'une densité de 1,12 et 160 grammes de tartrate neutre de potasse. On dissout d'abord séparément le sel de cuivre et le tartrate potassique dans un peu d'eau, On mêle les trois solutions et l'on y ajoute assez d'eau pour que le tout occupe un volume de 1154,4 centimètres cubes à la température de 15°.

Pour titrer cette liqueur, on dissout dans l'eau un poids connu de lactose pure, on place la solution dans une burette graduée et on la verse ensuite goutte à goutte dans un petit ballon contenant 10 centimètres cubes de la liqueur cuivrique additionnée de 40 c. c. d'eau distillée et portés à l'ébullition. Il se forme un précipité jaune d'abord, puis rouge qui gagne le fond du vase. On arrête l'opération quand la liqueur cuivrique est décolorée, et, de la quantité de liquide sucré employé, on déduit le poids de lactose qui correspond à 10 c. c. de cette liqueur.

La liqueur d'épreuve une fois dosée, il suffit de répéter l'opération précédente en se servant de lait au lieu de solution de lactose pure. La quantité de lait nécessaire pour décolorer 10 c. c. de liqueur d'épreuve renferme évidemment la même quantité de ce sucre que celle qui décolorait les 10 c. c. de la liqueur dans la première expérience.

Si l'on veut avoir le poids de matière solide que le lait renferme, il faut en évaporer un poids connu au bain-marie et peser le résidu. Pour que cette évaporation se fasse bien, il est bon de mêler au liquide du sable ou du verre pilé.

Enfin si l'on voulait déterminer le poids des cendres il faudrait incinérer le résidu de cette évaporation.

En dehors de l'eau on ajoute quelquefois au lait des substances étrangères destinées à masquer l'addition de l'eau. Celles de ces substances qui ont été signalées sont : la craie, le bicarbonate de soude, l'émulsion d'amande, la gomme adragant, la gomme arabique, l'amidon, la farine, la décoction d'orge ou de riz, le sucre, et la matière cérébrale. Voici les procédés qui ont été proposés pour découvrir ces substances.

Craie. — Il suffit d'abandonner le lait au repos ; il se dépose au fond du vase un précipité solide qui se dissout avec effervescence dans les acides en donnant une liqueur qui présente les caractères des sels de chaux.

Bicarbonate de soude. — Le lait est très-alcalin et fournit un sérum d'une saveur salée, âpre et amère. Évaporé, il donne du carbonate de soude.

Emulsion d'amandes. — Le lait a alors une densité de 1,035 au moins. Passé à travers une gaze, il laisse de petits grumeaux opaques. Au microscope, on y remarque un grand nombre de petits globules de $\frac{1}{400}$ de millimètre de diamètre environ, et il suffit d'ajouter quelques centigrammes d'amygdaline à 1 ou 2 grammes de lait, pour qu'il se développe une odeur caractéristique d'essence d'amandes amères.

Gomme adragant. — Agité dans un vase de verre, le lait dépose sur les parois de petits grumeaux dia-

phanes qui ont en général une forme un peu allongée ou anguleuse.

Gomme arabique. — L'alcool y fait naître un précipité blanc opaque abondant.

Amidon, farine, décoction d'orge, de riz, etc. — Il suffirait de faire bouillir ce lait et d'y ajouter quelques gouttes de teinture d'iode pour que la matière amylacée fut décelée par la coloration bleue du liquide.

Sucre. — En ajoutant un peu de levûre au lait et en abandonnant le tout à 30°, on obtient la fermentation alcoolique. La lactose ne fermente pas dans ces conditions.

Matière cérébrale. — Cette fraude paraît être beaucoup moins fréquente qu'on ne l'a dit. Voici comment on peut la démontrer.

On évapore le lait à siccité, on épuise le résidu par l'éther, on évapore la solution étherée et l'on calcine la substance grasse, qui reste, avec de l'azotate de potasse dans un creuset de platine. On reprend par l'eau, on filtre et l'on ajoute du chlorure de baryum à la liqueur. Si le lait est falsifié avec de la substance cérébrale, l'éther dissout la matière grasse que cette substance contient et celle-ci renfermant du phosphore donne par la calcination avec le nitrate potassique un phosphate soluble qui précipite en blanc le chlorure de baryum.

On peut compléter cette première indication par l'examen microscopique du lait qui fait reconnaître les caractères de la matière cérébrale.

Vins.

La fraude la plus ordinaire du vin consiste dans une addition d'eau. Ordinairement, les marchands de vin coupent des vins riches en couleur avec de petits vins légers et ils complètent le mélange en y introduisant une certaine quantité d'eau. Cette fraude est difficile à constater, le vin contenant de l'eau à l'état normal. A Paris on opère généralement comme nous allons le dire.

Dès qu'on saisit un vin, on demande au marchand quels sont les vins qui entrent dans sa fabrication et pour quelle proportion y entre chacun d'eux. On compose ensuite un vin d'après les indications que l'on a reçues et l'on dose l'alcool comparativement dans le vin incriminé et dans celui que l'on a fabriqué soi-même. Il est clair que si la quantité d'alcool est moindre dans le vin incriminé, celui-ci a été l'objet d'une fraude. Toutefois si la quantité d'alcool était la même il ne faudrait pas en conclure qu'aucune fraude n'a eu lieu, car, après avoir ajouté de l'eau au mélange, on peut y avoir introduit de l'alcool de grains pour rétablir la proportion.

Il faut donc, si l'on trouve la quantité voulue d'alcool, doser la crème de tartre que le vin renferme. En ajoutant, en effet, de l'eau et de l'alcool au vin, on n'y ajouterait pas de tartrate de potasse, et l'on trouverait un déficit sur le poids de ce dernier sel. Cependant ici encore un homme intelligent pourrait déjouer la

science en ajoutant à son vin la proportion voulue de crème de tartre.

Une autre opération qui nous paraît très-bonne consisterait à examiner combien il faut employer d'une même dissolution d'hypochlorite de chaux pour décolorer une même quantité du vin suspect et du vin fabriqué par l'expert. Cette quantité serait moindre pour le vin suspect s'il avait été réellement l'objet d'une falsification. Il est vrai que le falsificateur pourrait ajouter à son vin des principes colorants étrangers, mais on reconnaîtrait cette addition à ce caractère que le vin qui n'a point été falsifié par des substances colorantes étrangères verdit par la potasse, tandis que celui qui contient des principes colorants étrangers prend par les alcalis des teintes différentes.

On pourrait encore, il est vrai, rendre vaines les recherches en ajoutant au vin le principe colorant du marc de raisin dans la proportion voulue, mais cette falsification exigerait un chimiste consommé, et il est rare heureusement que les falsificateurs soient dans ce cas.

Enfin un dernier procédé a été conseillé. Il est fondé sur ce fait que les liqueurs fermentées ne renferment pas d'air en dissolution, mais seulement de l'acide carbonique, tandis que l'eau tient en dissolution de l'oxygène et de l'azote.

On place en conséquence le vin dans un ballon que l'on remplit, lui et le tube de dégagement; on chauffe et l'on recueille les gaz qui se dégagent sous une clo-

che à mercure. Si le vin est pur, le gaz dégagé est entièrement absorbable par la potasse; s'il y a eu addition d'eau, la potasse laisse un résidu que l'on reconnaît être composé d'oxygène et d'azote.

Le falsificateur pourrait encore rendre ce procédé inutile en se servant d'eau dans laquelle il aurait dirigé pendant longtemps un courant d'anhydride carbonique. Mais alors la dégustation serait évidemment reconnaître ce gaz, et même, en dosant les gaz comme nous venons de le dire, on trouverait que le vin incriminé renferme plus d'acide carbonique que celui qui servirait de terme de comparaison. Il serait en effet presque impossible que l'eau employée contint une proportion de ce gaz égale à celle contenue dans le vin.

Il nous reste à dire comment on détermine la richesse d'un vin en alcool et comment on dose la crème de tartre.

Le procédé alcoométrique le plus usité est fondé sur les différences de densité de l'alcool selon qu'il est pur ou mêlé d'eau, et selon les proportions dans lesquelles est fait le mélange. Gay-Lussac a construit un aréomètre, dont la graduation est telle, que, plongé dans un tel mélange, il indique immédiatement sa teneur en alcool. Toutefois, comme les indications de cet instrument varient avec la température, et qu'il a été gradué pour la température de 15°, il faut, lorsqu'on opère à une température différente, faire subir une correction aux indications qu'il fournit. On y parvient à l'aide d'une table de correction construite par

Gay-Lussac. On peut du reste calculer soi-même cette correction, à défaut de table, à l'aide de la formule $x = C \pm 0,4 t$, dans laquelle x exprime la richesse alcoolique du liquide, C le degré observé à l'alcoomètre et t le nombre de degrés qui sépare la température observée de 15° ; on retranche le second membre du premier, quand la température est supérieure à 15° , on l'y ajoute dans le cas contraire.

Lorsqu'on veut agir sur du vin, comme les matières que ce liquide renferme en outre de l'eau et de l'alcool, influent sur sa densité, il faut avant de faire usage de l'alcoomètre, soumettre le liquide à une distillation pour opérer ensuite sur un simple mélange d'alcool et d'eau. On recueille généralement à la distillation le tiers du liquide et l'on ajoute au produit assez d'eau distillée pour rétablir le volume initial. Le résidu qui reste dans le vase distillatoire ne contient plus d'alcool. On pourrait aussi ne pas ajouter d'eau au produit, et en prendre immédiatement le degré. Mais alors, pour rapporter le degré observé à celui de la liqueur primitive, il faudrait le diviser par 3.

M. Salleron vend un petit appareil (fig. 16) formé d'un ballon fermé par un bouchon de caoutchouc, auquel est adapté un tube qui relie le ballon à un petit réfrigérant à forme de serpentín. Le ballon est maintenu à l'aide d'un support *ad hoc* et chauffé au moyen d'une lampe à gaz ou à alcool. Cet appareil est fort commode.

Pour doser la crème de tartre, on évapore le vin en

consistance d'extrait, on le traite par l'alcool à 82 degrés centigrades, on calcine le résidu dans un creuset et l'on en fait ensuite un essai alcalimétrique (voir dans tous les livres de chimie, les essais alcalimétriques). Le carbonate provenant de 1 gramme de bitartrate de potasse, sature exactement 9^{cc},75 d'une

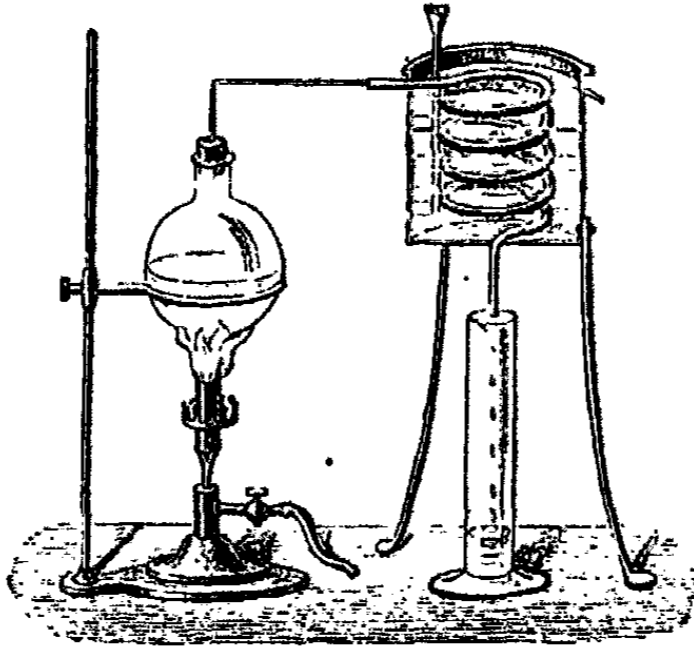


Fig. 46.

liqueur préparée avec 100 gr. d'acide sulfurique à 66° et 1,800 grammes d'eau distillée.

Souvent on a aussi à rechercher si un vin ne renferme pas de substances nuisibles. On emploie alors les méthodes qui ont été développées à la recherche des poisons.

Vinaigres.

La principale fraude que l'on puisse faire subir au vinaigre consiste dans une addition d'eau et quelquefois dans une addition d'acide sulfurique destiné à élever le degré d'acidité artificiellement.

Pour découvrir l'acide sulfurique ou même les acides minéraux en général, l'emploi des réactifs ordinaires sels de baryte, sels d'argent ne suffisent plus; le vinaigre peut, en effet, contenir des sulfates et des chlorures qui précipiteraient tout aussi bien que les acides libres par ces réactifs. Le procédé suivant a été indiqué par M. Payen pour déceler ces fraudes.

A un décilitre de vinaigre à manger, on ajoute cinq centigrammes d'amidon ou de fécule; on fait bouillir pendant 12 à 15 minutes et, après refroidissement, on verse quelques gouttes d'une solution d'iode dans la liqueur. L'acide acétique étendu ne modifiant pas l'amidon, le liquide se colore en bleu, si le vinaigre est pur; si, au contraire, il contient des quantités même très-faibles d'un acide minéral, l'amidon se transforme en dextrine et l'addition de l'iode ne donne plus aucune couleur bleue.

Pour déterminer la présence de l'eau, le seul moyen consiste à doser l'acide acétique renfermé dans le vinaigre. On peut exécuter ce dosage par plusieurs méthodes :

Ou bien on mesure la quantité qu'il faut employer d'une liqueur alcaline titrée pour saturer exactement

un volume connu de vinaigre, c'est ainsi qu'opérait M. Reveil. Ou bien on sursature le vinaigre par de la baryte, on dirige un courant de gaz carbonique dans la liqueur pour éliminer l'excès de baryte, on filtre et l'on précipite par l'acide sulfurique. On recueille, on lave et l'on pèse le sulfate de baryte; de son poids on déduit celui de l'acide acétique : il suffit en effet pour cela de multiplier ce poids par 0,515.

Sulfate de quinine.

Le sulfate de quinine étant un médicament fort cher a été souvent falsifié. Les substances que l'on y a frauduleusement introduites sont : le sulfate de chaux cristallisé, l'acide borique, la mannite, le sucre, l'amidon, la salicine, l'acide stéarique et les sulfates de cinchonine et de quinidine. Voici de quelle manière on peut découvrir ces diverses falsifications :

1° En chauffant doucement le sulfate de quinine avec de l'alcool à 21° (2 grammes de ce sel pour 120 grammes d'alcool), on le dissout complètement; il laisse, au contraire, un résidu insoluble s'il est mélangé d'amidon, de magnésie, de sels minéraux ou de certaines autres substances étrangères.

2° On peut encore découvrir les substances minérales qui seraient susceptibles de se dissoudre dans l'alcool, en incinérant le sel suspect. Ces substances restent comme résidu, tandis que le sulfate de quinine pur ne doit pas laisser de cendres.

3° La salicine se reconnaît à la couleur rouge foncé

que prend le sel suspect au contact de l'acide sulfurique concentré.

4° L'acide stéarique reste comme résidu lorsqu'on dissout le sulfate de quinine dans l'eau acidulée.

5° Pour découvrir le sucre et la mannite, on dissout le sel dans de l'eau acidulée et l'on précipite sa solution par un léger excès d'hydrate barytique; il se forme un dépôt de quinine et de sulfate de baryum. On fait passer un courant d'anhydride carbonique à travers la liqueur pour entraîner l'excès de baryte à l'état de carbonate insoluble, puis on sature par l'ammoniaque afin de précipiter la quinine qui a pu se dissoudre à la faveur de l'anhydride carbonique et finalement on filtre. Si le sulfate examiné est pur, la liqueur filtrée ne doit pas laisser de résidu sensible lorsqu'on l'évapore; elle en laisse un, au contraire, dans le cas où le sel contient du sucre ou de la mannite.

6° Quant au sulfate de cinchonine, le sulfate de quinine en renferme toujours 2 ou 3 centièmes, provenant non d'une fraude, mais d'une purification incomplète.

Le meilleur moyen pour déterminer les quantités respectives de quinine et de cinchonine contenues dans le sulfate qu'on examine est le suivant :

On ajoute à 1 ou 2 grammes du sel suspect quelques grammes d'ammoniaque et de l'éther lavé à l'eau, on agite fortement et on laisse reposer. La couche supérieure étherée renferme toute la quinine, tandis que la cinchonine reste suspendue à la

surface de la couche aqueuse, parce qu'elle est à la fois très-peu soluble dans l'eau et dans l'éther. On sépare l'éther à l'aide d'un entonnoir à robinet, on l'évapore et on pèse le résidu qu'il laisse; on répète ensuite la même opération en ayant soin toutefois de substituer à l'éther le chloroforme qui dissout à la fois la quinine et la cinchonine. Ce dernier liquide laissé à l'évaporation un résidu plus pesant que le premier. La différence entre les poids de ces deux résidus donne le poids de la cinchonine.

7° Pour découvrir le sulfate de quinidine, on profite de la grande différence de solubilité des oxalates de quinine et de quinidine. L'oxalate de quinidine est assez soluble dans l'eau froide pour ne pas se précipiter par double décomposition, lorsqu'on mélange des solutions d'oxalate d'ammoniaque et de sulfate de quinidine. Au contraire, dans les mêmes conditions, la quinine se précipite assez complètement pour que la liqueur n'en renferme plus que des traces. Voici comment on opère.

On dissout dans l'eau le sulfate incriminé, on précipite par un léger excès d'oxalate d'ammonium et l'on filtre. Si le sulfate est pur, la liqueur filtrée se trouble à peine par l'addition de l'ammoniaque; si, au contraire, il renferme du sulfate de quinidine, ce dernier se trouve en totalité dans la liqueur filtrée qui fournit alors un précipité abondant lorsqu'on y ajoute de l'ammoniaque.

Détermination des taches de sang.

La détermination des taches de sang était autrefois fort incertaine. Il y a dix ans à peine, on n'avait encore pour décider la question d'autres réactions que celles que nous indiquerons plus loin comme pouvant servir à contrôler, à confirmer les résultats obtenus par des moyens plus sûrs, mais comme ne pouvant jamais suffire par elles-mêmes à établir la nature de la tache. Ces réactions n'étaient autres que celles du fer et des matières albuminoïdes.

Depuis lors le problème a reçu une solution plus satisfaisante. Ce n'est pas que la recherche soit toujours facile et conduite dans tous les cas à des résultats non douteux; il est des cas où les taches ont été trop altérées pour qu'on puisse les reconnaître; mais dans les circonstances où l'on obtient les réactions caractéristiques du sang on peut être aujourd'hui certain que c'est bien réellement à du sang que l'on a affaire.

Les méthodes nouvelles dont se servent actuellement les chimistes pour caractériser le sang, consistent dans la production de petits cristaux spéciaux auxquels on a donné le nom de cristaux d'hémine, et dans l'emploi du spectroscope.

Les cristaux d'hémine ont été découverts par Teichmann. Ils prennent naissance lorsqu'on dissout le sang desséché dans de l'acide acétique concentré et que l'on évapore à siccité la dissolution; ils sont d'un

rouge brunâtre ; c'est Brücke qui le premier a utilisé cette propriété du sang et qui a basé sur elle une méthode analytique aussi caractéristique que sensible. Il suffit en effet de la plus petite quantité de matière provenant du sang (sang desséché ou résidu de l'évaporation de l'eau avec laquelle on a épuisé à froid le sang desséché ou les taches de sang) pour donner, lorsqu'on la dissout dans l'acide acétique cristallisable et qu'on évapore à siccité la solution, des cristaux d'hémine facilement reconnaissables au microscope avec un grossissement de 500 diamètres. Quand ils proviennent du sang frais, ils ont l'aspect représenté dans la figure 17, et, quand ils proviennent de vieilles taches, ils ont l'aspect représenté dans la figure 18.



Fig. 17.



Fig. 18.

La réaction une fois connue, on a cherché à déterminer les conditions dans lesquelles les cristaux d'hémine se produisent le plus facilement. Trois procédés opératoires ont été recommandés : celui de Hoppe-Seyler, celui de Brücke et celui d'Erdmann.

Quel que soit le procédé employé, il faut commencer par séparer avec soin les taches suspectes des ob-

ets sur lesquelles elles se trouvent; si elles sont sur du linge, sur une étoffe, on découpe les parties tachées qui sont toujours assez raides et qui, lorsque l'étoffe n'est pas teinte, présentent une couleur brun rougeâtre d'autant plus foncée que les taches sont moins récentes. Si elles se trouvent sur du bois, on les détache avec un couteau tranchant; si elles sont sur la pierre ou le fer, on les racle avec précaution.

Veut-on maintenant faire usage de la méthode de Hoppe-Seyler, on fait macérer les taches ainsi isolées dans un peu d'eau froide (l'eau chaude coagulerait l'albumine et par conséquent la dissolution ne se ferait pas). Le sang se ramollit; il se forme des stries et des nuages brunâtres ou rougeâtres, et cela d'autant plus promptement que le sang desséché est plus frais; en même temps l'objet sur lequel le sang avait été déposé se décolore. Le liquide ainsi obtenu, abandonné à l'évaporation spontanée dans un verre de montre, laisse un résidu brun rougeâtre ou brunâtre. C'est à l'aide de ce résidu que Hoppe-Seyler produit les cristaux d'hémine.

A cet effet, il y ajoute un grain imperceptible de sel de cuisine, puis 6 à 8 gouttes d'acide acétique concentré et il mélange avec une petite baguette de verre; il chauffe ensuite sur une petite flamme, enfin, il évapore à siccité au bain-marie. L'examen microscopique du résidu y fait découvrir les cristaux caractéristiques.

Ce procédé opératoire a un inconvénient: si l'objet taché a été, antérieurement aux recherches, lavé à

L'eau chaude, celle-ci ayant coagulé l'albumine et rendu le sang insoluble, on ne dissout rien ou à peu près rien par l'eau froide et le résidu ne fournit aucun cristal avec l'acétique acétique.

Pour parer à cet inconvénient, Brücke opère directement sur la fibre textile, ou la fibre ligneuse tachée, ou encore sur ce qu'on a pu enlever en grattant le fer ou la pierre. Il fait bouillir cette matière complexe dans un tube de verre avec de l'acide acétique cristallisable; il filtre ou il décante, il ajoute une trace de sel de cuisine à la liqueur et il l'évapore ensuite dans un verre de montre, à une température comprise entre 40° et 80°; l'examen microscopique fait découvrir les cristaux d'hémine dans le résidu.

Erdmann a modifié avantageusement le procédé de Brücke; il opère sur le porte-objet même du microscope, et parvient à obtenir de magnifiques cristaux sans être obligé de pousser, jusqu'à siccité complète l'évaporation de l'acide acétique.

Il place sur le verre objectif, soit la fibre tachée, soit le produit obtenu en grattant la pierre ou le fer, soit le résidu du liquide avec lequel on a épuisé les taches. Il y ajoute une trace de chlorure de sodium, il recouvre le tout d'une petite plaque de verre et, à l'aide d'une baguette, il fait arriver une goutte d'acide acétique à la limite des deux verres entre lesquels elle s'introduit par capillarité. Il laisse macérer un moment à froid, puis chauffe un peu pour dissoudre la masse; enfin il évapore en tenant son verre à la main à une distance assez grande de la flamme d'un bec de gaz. De

temps en temps, il regarde au microscope; quand la concentration est suffisante, on voit apparaître les cristaux d'hémine qui ont alors l'aspect représenté dans les figures 17 et 18. Ces derniers sont surtout fort beaux quand il y a entre les deux verres une substance indissoute qui empêche ceux-ci de se coller. Le liquide se réunit par capillarité au point de contact des verres et forme une couche plus ou moins colorée, c'est en ce point aussi que se forment les cristaux.

Si l'expérience ne réunissait pas du premier coup, il faudrait introduire entre les verres une ou deux nouvelles gouttes d'acide acétique et recommencer l'opération. Ce n'est qu'après plusieurs essais infructueux qu'on peut conclure négativement. La substance sanguine est en effet quelquefois assez lente à se dissoudre, et d'autre part une évaporation trop rapide de la liqueur acétique peut empêcher la cristallisation.

Les cristaux d'hémine, quand une fois on les a vus, ne peuvent être confondus avec rien autre. Cependant il est toujours prudent de les identifier en constatant qu'ils sont insolubles dans l'eau, l'alcool et l'acide acétique froid, tandis qu'ils se dissolvent presque instantanément dans une lessive de soude caustique.

L'addition du sel de cuisine n'est ordinairement pas nécessaire, cette substance se trouvant naturellement contenue dans le sang. Mais il pourrait se faire que la tache eût été lavée avec de l'eau chaude, qui, tout en coagulant le sang, aurait dissous le sel. Les cristaux d'hémine ne se produiraient plus dans ce cas, et c'est pour obvier à cela qu'on ajoute toujours un peu de sel

à la solution acétique. Cette addition est d'ailleurs sans inconvénient, car les cristaux de chlorure de sodium qui pourraient se produire seraient toujours faciles à distinguer au microscope et seraient en outre solubles dans l'eau.

Le spectroscope donne des indications moins sûres que la production d'hémine; on ne peut d'ailleurs s'en servir que quand le temps est propice. Il ne faut cependant pas négliger ce moyen, quand on peut y recourir. Voici comment on procède :

On place dans un verre de montre le liquide aqueux qui provient du traitement des taches, et on l'évapore dans le vide au-dessus d'un vase plein d'acide sulfurique, en réunissant autant que possible toute la matière au fond du verre au moyen de la dernière goutte de liquide.

Quand la dessiccation est complète, on dispose le verre de montre devant la fente, rendue assez étroite de l'appareil spectral, et, par une ouverture pratiquée dans le volet de la fenêtre, on fait entrer un faisceau de lumière diffuse, ou mieux un faisceau de lumière solaire réfléchi par un héliostat. Ce faisceau doit, avant de pénétrer dans l'appareil, traverser la partie du verre de montre qui renferme le résidu de l'évaporation. On aperçoit alors dans le spectre les lignes d'absorption de l'hémoglobine, c'est-à-dire deux bandes larges et sombres, à la droite du point où se place la raie du sodium, c'est-à-dire à droite de la raie D de Fraunhofer.

Lorsqu'on n'a obtenu ni les cristaux d'hémine, ni les

indications spectroscopiques on peut considérer les taches comme n'étant pas des taches de sang. Dans le cas contraire on doit les considérer comme des taches de sang. Il est alors très utile, pour lever tous les doutes, de contrôler les résultats par les réactions auxquelles on avait exclusivement recours autrefois et dont il a été question plus haut.

Voici quelles sont ces réactions.

1° On verse dans un tube 1/2 à 1 centimètre cube d'essence de térébenthine ozonisée — c'est-à-dire d'essence de térébenthine qui a été exposée à l'air pendant assez longtemps pour acquérir la propriété de décolorer par l'agitation l'eau légèrement teinte en bleu par l'indigo — et un volume égal de teinture de gaïac, faite avec un morceau de cette résine prise dans l'intérieur d'une masse assez volumineuse, et étendue d'une quantité d'alcool suffisante pour que sa teinte cesse d'être brune et devienne jaune brunâtre.

Il suffit de mettre dans ce liquide un peu de la substance dans laquelle on soupçonne du sang et d'agiter pour que le liquide prenne une coloration d'un bleu clair, et que la matière insoluble qui se dépose se colore en bleu foncé.

Les morceaux de linge dont on a enlevé autant que possible les taches se colorent également en bleu par le mélange d'essence de térébenthine ozonisée et de teinture de gaïac. Malheureusement le sang n'est pas la seule substance qui donne cette réaction, le sulfate de fer la produit aussi.

2° Lorsqu'on chauffe dans un tube de verre, le

liquide obtenu en traitant les taches de sang par l'eau froide, la couleur brune ou rouge disparaît, et il se sépare des flocons d'un blanc grisâtre d'albumine coagulée. Sous l'influence du nitrate acide de mercure chargé d'acide azoteux, ces flocons prennent une teinte rouge brique plus ou moins pure ou une teinte brunâtre.

Les mêmes flocons d'albumine se séparent de la liqueur sous l'influence de l'acide azotique. Ils prennent une teinte plus ou moins jaune, lorsqu'on les chauffe en présence d'un léger excès de cet acide.

L'eau chlorée détermine la formation de flocons blancs dans le liquide, surtout à chaud.

3° Quand on acidifie la liqueur par quelques gouttes d'acide acétique et qu'on y ajoute ensuite une goutte d'une solution de cyanoferrure jaune de potassium, on obtient un précipité blanc ou tout au moins un trouble.

4° Les flocons d'albumine, séparés par l'action de la chaleur, se dissolvent dans les alcalis caustiques et donnent des solutions d'où l'acide azotique et le chlore les reprécipitent de nouveau.

5° Les taches de sang traitées par l'eau chlorée donnent un liquide qui renferme du chlorure de fer et qui se colore en rouge, sous l'influence du sulfocyanure de potassium.

6° Si les taches de sang n'ont rien cédé à l'eau froide, ce qui a lieu, nous l'avons déjà vu, lorsqu'elles ont été antérieurement lavées à l'eau bouillante, on les traite par une lessive faible de soude caustique. Le liquide qu'on obtient ainsi est précipité en blanc par

l'acide azotique, l'acide chlorhydrique, l'eau chlorée, et fournit en général tous les caractères des matières albuminoïdes que nous venons de passer en revue. Seulement, si l'étoffe tachée est en laine il faut remplacer la soude par l'ammoniaque afin que la laine ne se dissolve pas.

7° La liqueur alcaline qui dissout les substances albuminoïdes laisse intacte la matière colorante, et ne décolore par conséquent pas l'étoffe, mais, si l'on soumet ensuite cette dernière à l'action de l'acide chlorhydrique, la matière colorante se dissout et la solution évaporée à siccité donne un résidu qui renferme du fer et qui, par conséquent, se colore en bleu sous l'action du cyanoferrure et en rouge sous l'action du sulfocyanure de potassium.

Quand les taches se trouvent sur une étoffe teinte ou sur une matière terreuse, les réactions des substances albuminoïdes perdent beaucoup de leur netteté.

8° L'alcool bouillant additionné d'acide sulfurique dissout la substance colorante du sang et forme un liquide brun qui, alcalinisé par la soude caustique, devient dichroïque, c'est-à-dire paraît vert par transmission et rouge par réflexion.

De la rouille mêlée de sang épuisée par une lessive de soude donne le même phénomène.

9° Chauffées dans un tube à sec, les matières renfermant du sang produisent une odeur analogue à celle de la corne brûlée. Il est évident que ce caractère devient sans valeur aucune si la matière tachée est de celles qui donnent elles-mêmes cette odeur, lorsqu'on

les chauffe, comme, par exemple, la laine, la soie, les cheveux.

10° Quand on évapore le liquide provenant du traitement, par l'eau pure ou alcaline, d'un objet taché de sang, qu'on y ajoute un peu de carbonate potassique, qu'on dessèche le résidu à 100° et qu'on le chauffe au rouge dans un tube de verre, après l'avoir recouvert d'une nouvelle portion de carbonate de potasse, il se produit du cyanure de potassium. Après le refroidissement, on coupe le tube au-dessus de l'endroit où se trouve la masse fondue, on chauffe la masse avec un peu d'eau et de limaille de fer, on filtre et l'on acidule par l'acide chlorhydrique. Le liquide renferme alors du cyanoferrure de potassium. Par l'addition d'une goutte de perchlorure de fer il se colore en vert ou en bleu et laisse déposer peu à peu du bleu de Prusse.

Quand on a affaire à une étoffe souillée de sang, qui n'est pas azotée, c'est-à-dire à une étoffe de chanvre, de lin ou de coton, on peut, au lieu de l'épuiser par l'eau, la chauffer jusqu'à ce qu'elle devienne pulvérulente, la mélanger ensuite avec du carbonate de potasse, calciner le mélange et achever l'opération comme ci-dessus.

Quand cette réaction donne des résultats affirmatifs, il est bon, comme contrôle, de répéter l'expérience sur une partie non tachée de l'étoffe, pour s'assurer que les phénomènes observés sont bien réellement dus à du sang et non à l'étoffe elle-même.

Dans l'état actuel de la science, il est impossible de

reconnaitre chimiquement si le sang appartient à un homme ou à un animal. Le professeur Barruel prétendait, il est vrai, distinguer non-seulement le sang de l'homme, mais celui de chaque espèce animale à l'odeur; mais quel expert voudrait se hasarder à fonder une affirmation sur un pareil caractère! Quant aux cristaux d'hémine, ils ne présentent pas assez de différence d'une espèce animale à une autre pour qu'on puisse baser là-dessus une distinction entre les diverses espèces de sang.

Nous n'avons pas parlé jusqu'ici des globules. Il arrive souvent que, lorsque le chimiste est chargé d'une expertise, ces petits organes sont altérés et ne sont plus reconnaissables au microscope. Si la tache était assez récente, on pourrait en retrouver, en portant sur le porte-objet les filaments du tissu taché préalablement humecté. Il deviendrait alors possible d'établir si des taches de sang proviennent d'un homme ou d'un animal. Les corpuscules du sang humain sont en effet les plus grands. Ceux du mouton par exemple ont un diamètre moitié moindre. Mais nous le répétons on peut assez rarement utiliser ce caractère.

Examen des taches de sperme

Dans le cas de viol, de pédérastie, d'attentat à la pudeur, l'expert chimiste est souvent appelé à déterminer la nature de diverses taches que l'on trouve sur les vêtements, les draps, les sièges et même les rideaux. Si ces taches sont produites par du sperme ce fait seul

peut devenir la preuve du crime. Cette recherche présente donc une importance considérable.

CARACTÈRE EXTÉRIEUR DES TACHES. — Si le linge est blanc, les taches de sperme desséchées sont minces, un peu grisâtres quelquefois d'un jaune citron. Elles ont un aspect blanchâtre quand le tissu est coloré. Sur les étoffes de laine elles présentent un aspect brillant. Vues par transmission, elles sont translucides. Souvent, quand l'étoffe est forte, elles n'apparaissent que sur un seul de ses côtés. Elles ont une circonférence irrégulière et ondulée qui les a fait assez justement comparer à des cartes de géographie. Ces caractères n'ont du reste rien d'absolu. Ils varient suivant que les taches ont été produites par le sperme épais d'un homme vigoureux ou par le sperme aqueux d'un homme vieux et malade et suivant que le sperme était mélangé avec une quantité plus ou moins considérable de liqueur prostatique.

Lorsqu'on mouille les taches de sperme, elles exhalent quelquefois l'odeur fade et spécifique du liquide séminal frais. Mais il est rare qu'elles ne soient pas salies par des substances étrangères qui empêchent cette odeur de se manifester.

Dans l'eau, elles se dissolvent et fournissent un liquide gommeux que le chlore, l'alcool, le bichlorure de mercure, l'acétate et le sous-acétate de plomb précipitent en blanc, mais que la chaleur ne coagule pas.

Le plombate de potassium ne les colore pas à + 20° en jaune fauve, comme cela a lieu pour celle qui sont constituées par de l'albumine.

Le sulfate ferrique les colore en jaune pâle,
Le sulfate cuprique en gris bleuâtre pâle,
Le tartrate cupro-potassique en gris bleuâtre,
L'azotate d'argent en gris pâle,
L'acide azotique en jaune pâle...

Hâtons-nous de dire que réunies ou non toutes ces réactions sont insuffisantes : d'abord parce qu'elles ne sont pas sensibles, ensuite parce qu'elles appartiennent tout aussi bien aux taches produites par les divers mucus qu'aux taches de sperme elles-mêmes. C'est l'examen microscopique et l'examen microscopique seul qui peut fournir ici des indications certaines.

EXAMEN MICROSCOPIQUE. — Le sperme renferme comme élément principal, comme élément fécondateur, des filaments particuliers et vibratiles qui nagent dans un liquide visqueux, les spermatozoïdes; ces filaments conservent leurs mouvements pendant un temps assez long, quand ils sont placés dans un endroit chaud et humide. Aussi peut-on les retrouver en vie jusqu'à dix heures, et même jusqu'à vingt-quatre heures après l'éjaculation, dans les organes génitaux de la femme et dans le rectum des pédérastes passifs.

A l'air libre, par le refroidissement, ils meurent vite; mais ils conservent leur forme pendant un temps fort long et, comme ils ne ressemblent à rien autre, que, quand une fois on les a vus, il est impossible de les confondre avec quoi que ce soit; comme d'ailleurs ils prennent naissance exclusivement dans les testicules, ils offrent à l'expert chimiste un caractère abso-

lument probant. S'il est vrai en effet que, chez les vieillards, et les personnes affaiblies par les excès, ils disparaissent, cela n'enlève rien à la certitude avec laquelle l'expert peut, quand il en trouve, affirmer l'origine spermatique des taches. Seulement la conclusion contraire ne peut jamais être aussi absolue. Cependant lorsque le microscope ne fait pas découvrir la moindre trace de spermatozoïdes, la solution négative présente un grand degré de probabilité.

Plusieurs méthodes ont été conseillées pour faire, avec les taches, la préparation qui doit être examinée sous le microscope. La plus simple de beaucoup et la plus sûre en même temps est celle qui a été décrite par M. Charles Robin.

On découpe sur le linge taché une lanière de 1 centimètre de largeur, comprenant la tache entière, si celle-ci est petite, ou prise sur le milieu de la tache, si elle est grande; les deux extrémités de la bandelette doivent, dans tous les cas, dépasser la partie tachée.

On plonge l'un des bouts dans une capsule ou dans un verre de montre contenant de l'eau pure. Le liquide s'élève par capillarité et atteint bientôt la partie tachée à laquelle il rend, dans un laps de temps qui varie entre vingt minutes et deux heures, tous les caractères extérieurs des taches fraîches.

Une fois la tache gonflée et le sperme ramolli, on racle légèrement la surface du linge avec un scalpel et on porte la matière ainsi enlevée sur la lame porte-objet du microscope. On la divise légèrement, on y

ajoute une goutte d'eau si besoin est; et l'on recouvre le tout d'une petite lame de verre très-mince. Cela fait, on porte la préparation sous le microscope et on l'examine avec un grossissement de 5 à 600 diamètres.

On voit alors avec une extrême facilité les spermatozoïdes soit entiers, soit brisés, qui sont dans les deux cas parfaitement reconnaissables. On peut les rendre du reste plus perceptibles encore en ajoutant à la préparation une goutte d'acide acétique qui dissout le mucus.

Les spermatozoïdes entiers forment de longs fils étroits de $0^{\text{mm}},04041$ à $0^{\text{mm}},04512$ de longueur, dont une des extrémités présente un renflement ovale, rond ou pyriforme qui présente un contour double, vu à un grossissement de 500 diamètres. Les micrographes donnent à cette extrémité renflée le nom de tête par opposition à toute la partie ténue du filament qu'ils nomment queue.

Quand les spermatozoïdes sont brisés, ils le sont près de la tête ou au milieu de la queue. Aussi voit-on à l'examen microscopique une masse de ces fragments; les spermatozoïdes entiers ou brisés ne sont pas du reste les seuls corpuscules que l'on aperçoive. On en aperçoit d'autres : les uns provenant du sperme, les autres complètement étrangers. Bien que la vue de ces corpuscules divers ne puisse être d'aucun secours à l'expérimentateur pour résoudre la question qui lui est posée, il est cependant utile de les signaler afin qu'il n'en soit pas troublé, ce sont :

1° Des granulations graisseuses.

2° Des leucocytes ou globules de mucus sphériques, finement granuleux, qui se rencontrent dans le sperme normal.

3° Des corpuscules issus des vésicules séminales et qui ont reçu le nom de sympexions. Ils sont arrondis ou ovoïdes, leur contour est irrégulier; ils s'empâtent de manière à former de petites masses, et sont le plus souvent accompagnés de spermatozoïdes et de globules de mucus.

4° Des cristaux de phosphate de magnésie très-variables par leur dimension; mais dont les plus grands ont de 0^{mm}, 001 à 0^{mm}, 002 de longueur. Ces cristaux qui se forment pendant le refroidissement du sperme ont la forme de prismes obliques à base rhomboïdale. Ils sont parfois un peu allongés et aplatis et affectent alors la forme losangique.

5° Des cellules épithéliales provenant de la muqueuse uréthrale.

6° Des grains irréguliers de poussière terreuse solubles dans l'acide acétique et l'acide chlorhydrique avec dégagement gazeux.

7° Des grains de rouille colorés en rouge brun, très-peu solubles dans l'acide acétique, facilement solubles dans l'acide chlorhydrique.

8° Des filaments de l'étoffe sur laquelle se trouvait la tache, filaments dont l'expert doit connaître la texture, l'aspect.

9° Des grains d'amidon lorsque le tissu a été em-

pesé. Ceux-ci sont presque toujours gonflés, souvent éclatés et déformés.

Si, pour ne pas éveiller les soupçons, on tient à ne pas couper le linge, il faut le plier en petit cône, de telle sorte, que le côté extérieur soit le côté taché. On plonge la partie inférieure de ce cône qui doit correspondre à une partie non tachée, dans un verre de montre à moitié rempli d'eau de manière à le tenir suspendu au-dessus du niveau de l'eau et à ne pas mouiller la tache directement. Celle-ci s'imbibe, se gonfle par capillarité et l'on achève l'opération en suivant les indications que nous avons données pour le cas où le linge a pu être coupé, ce qui vaut toujours mieux quand c'est possible.

En somme, la recherche du sperme se résume en ceci : ramollir les taches avec de l'eau, les séparer autant qu'on le peut du tissu, les examiner au microscope et constater la présence des spermatozoïdes.

Toutes les autres réactions sont à négliger, il n'y a pas même lieu de les rechercher comme contrôle, parce que, d'une part, elles sont sans valeur et que de l'autre les réactifs dont on se sert pour les produire détruisent la matière et empêchent ainsi de constater le seul caractère probant, la présence des spermatozoïdes.

Quand c'est sur une chemise de femme que les taches de sperme sont répandues, elles en occupent généralement le derrière et le devant; on les trouve aussi sur les manches. Quand c'est sur une chemise d'homme, elles en occupent surtout la partie anté-

rière. On en rencontre aussi sur les pantalons : ordinairement à l'intérieur, quelquefois cependant à l'extérieur, à la hauteur de la partie supérieure des cuisses. L'expert ne doit jamais manquer, en même temps qu'il se prononce sur la nature des taches, de préciser leur situation, ces données pouvant éclairer la justice sur les circonstances dans lesquelles le crime a été commis.

LIX



TABLE DES MATIÈRES

Généralités	1
Procédés de destruction des matières organiques	6
Procédé de destruction par l'acide azotique	6
Destruction par l'acide sulfurique	7
Destruction par l'azotate de potasse	9
Destruction par la potasse et l'azotate de chaux	10
Destruction par la potasse et l'acide azotique	11
Destruction par le chlorate de potasse	11
Destruction par le chlore	12
Destruction par l'eau régale	15
Dialyse	14
Recherche des poisons dont on soupçonne l'existence	17
Recherche de l'arsenic	17
<i>Méthode antérieure au procédé de Marsh</i>	18
<i>Méthode de Marsh</i>	22
<i>Procédé de M. Raspail</i>	31
Recherche de l'antimoine	32
<i>Appareil de Flandin et Danger</i>	34
<i>Appareil de M. Naquet</i>	36
Recherche du mercure	39
<i>Pile de Smithson</i>	39
<i>Appareil de Flandin et Danger</i>	40
Recherche du phosphore	43
<i>Procédé d'Orfila</i>	45

<i>Procédé de Mitscherlich.</i>	43
<i>Procédé de M. Dusart, modifié par Blondlot.</i>	44
<i>Méthode de MM. Fresenius et Neubauer.</i>	46
<i>Recherche du phosphore par le sulfure de carbone.</i>	47
<i>Recherche de l'acide phosphoreux</i>	49
<i>Dosage du phosphore.</i>	50
Recherche des acides.	50
<i>Acide chlorhydrique.</i>	51
<i>Acide azotique.</i>	51
<i>Acide sulfurique.</i>	52
<i>Acide phosphorique.</i>	53
<i>Acide oxalique.</i>	54
<i>Acide acétique.</i>	55
<i>Acide cyanhydrique.</i>	55
Recherche des alcalis minéraux.	57
Recherche du chlore, du brome et de l'iode.	60
<i>Chlore et chlorures décolorants.</i>	60
<i>Brome.</i>	61
<i>Iode.</i>	62
Recherche des métaux.	62
Recherche des alcaloïdes et de quelques substances végétales mal définies	73
<i>Méthode de M. Stas.</i>	74
<i>Modifications apportées au procédé de M. Stas par Otto.</i> <i>Modifications apportées à la méthode de M. Stas, par</i> <i>MM. L. Eslar et J. Erdmann.</i>	78
<i>Méthode de MM. Rodgers et Girdwood.</i>	81
<i>Méthode de E. Prolli.</i>	82
<i>Méthode de MM. Graham et A. Hofmann.</i>	82
<i>Application de la dialyse à la recherche des alcaloïdes.</i> <i>Détermination de l'alcaloïde.</i>	84
<i>Détermination de la digitaline, de la picrotoxine et de la</i> <i>colchicine.</i>	85
Méthode à suivre lorsqu'on n'a aucune donnée sur la nature du poison.	97
Expériences indicatives.	98
Expériences définitives.	109
Questions diverses.	112
Détermination de la nature et de la couleur des poils, des cheveux et de la barbe.	112
Détermination de la couleur des poils, des cheveux et de la barbe.	112

TABLE DES MATIÈRES.		131
<i>Détermination de la nature des cheveux et des poils.</i>		116
Examen des armes à feu.		117
<i>L'arme est à bassinet, et la poudre est de la poudre ordinaire.</i>		118
<i>L'arme n'est pas à bassinet.</i>		121
Recherches, dans les cendres d'un foyer, des restes d'un cadavre brûlé.		122
De l'altération des écritures.		124
Des écritures tracées avec des encres de sympathie.		150
De l'altération des monnaies et des allages précieux.		155
Falsification des denrées alimentaires et des substances pharmaceutiques.		155
Farines et pain.		156
Huiles grasses.		152
<i>Examen de l'huile d'olive destinée à la table.</i>		152
<i>Examen de l'huile d'olive pour fabrique.</i>		153
<i>Examen des huiles de colza.</i>		154
<i>Examen de l'huile de chènevis.</i>		155
<i>Examen de l'huile de lin.</i>		155
Lait.		156
Vins.		162
Vinagres.		167
Sulfate de quinine.		168
Détermination des taches de sang.		171
Examen des taches de sperme.		171

