

chlorure d'argent d'où l'on déduit la proportion du chlore. On ne peut conclure avec quelque certitude que lorsque la quantité du chlore ainsi évalué est de beaucoup supérieure à celle qui se trouve normalement dans des matières de vomissements ou dans les parois et le contenu de l'estomac.

Un certain nombre de chlorures acides constituent des poisons corrosifs au même titre que l'acide chlorhydrique : le procédé d'évaluation du chlore dont il vient d'être question permettrait, dans ce cas, non seulement de doser le chlore, mais encore de rechercher et de doser l'autre élément du chlorure acide, s'il s'agissait d'un chlorure métallique par exemple.

Acide azotique. — C'est un des acides les plus usités dans l'industrie, notamment dans la fabrication des acides sulfurique, oxalique et picrique, des composés explosifs (nitro-glycérine, fulminates), de l'aniline (préparation de la nitro-benzine) dans la gravure sur cuivre, pour le dérochage des métaux, etc, etc.

Son action est extrêmement énergique, il désorganise profondément les tissus et amène rapidement la mort, même à très faible dose.

Son absorption à l'intérieur est généralement le résultat d'un suicide; mais il a encore été employé, dans un but criminel, en aspersions à l'extérieur, comme l'acide sulfurique.

L'aspect extérieur des lésions anatomiques qu'il détermine indique immédiatement la nature de l'agent employé par suite de la coloration jaune plus ou moins intense qu'il communique à toutes les substances avec lesquelles il a été mis en contact, toutefois cette coloration n'est pas toujours aussi nette et aussi visible sur les parois du tube digestif.

Sa recherche s'effectue en saturant par du carbonate de chaux précipité les matières suspectes qui présentent toujours une forte réaction acide : on évapore à siccité au bain-marie, et on reprend la masse par l'alcool bouillant dans lequel l'azotate de chaux est soluble. La solution alcoolique est évaporée au bain-marie et reprise par l'eau qui dissout presque exclusivement l'azotate de chaux.

On peut en séparer l'acide azotique en ajoutant de l'acide sulfurique et distillant presque à sec : on fait un titrage alcalimétrique du produit de la distillation sur lequel on constate en outre les caractères des azotates.

Il est encore possible de séparer l'acide azotique par simple distillation des matières suspectes : le liquide condensé est reçu dans un récipient fortement refroidi, et la distillation, qui doit se faire au bain d'huile, à une température ne dépassant pas 150 degrés, est poussée jusqu'à siccité. Vers la fin de la distillation, on voit apparaître des vapeurs rutilantes d'hypoazotide.

La solution contenant l'acide extrait des matières soumises à la recherche ou le sel préparé avec cet acide doit offrir les réactions suivantes :

1° En présence du cuivre métallique et de l'acide sulfurique, on doit obtenir, en chauffant, un dégagement de vapeurs rutilantes.

2° Le liquide supposé contenir l'acide azotique ou un azotate, ajouté à un mélange de sulfate ferreux et d'acide sulfurique, doit le colorer en rose ou en rouge brun, suivant la proportion d'acide nitrique.

3° Avec une solution sulfurique de carbazol (diphénylénimide), on doit obtenir une coloration verte.

4° Une partie de la solution additionnée de potasse pure doit dégager de l'ammoniaque en présence de l'aluminium.

5° Une partie de la solution chauffée doucement avec une goutte ou deux de solution sulfurique d'indigo doit la décolorer.

Le nitrate acide de mercure, fort employé dans l'industrie pour le secrétage des poils, peut donner lieu, lorsqu'il est ingéré par la voie stomacale, à des empoisonnements dus à l'acide nitrique en excès qu'il renferme et qui ne diffère en rien de ceux provoqués par l'acide nitrique seul. Ce liquide, même très dilué, est encore très corrosif, et dans ce cas l'action toxique du mercure est tout au moins très secondaire, sinon même complètement nulle.

Examen des taches que l'on suppose produites par l'acide nitrique.

— Cet examen peut présenter, dans une affaire criminelle, une très grande importance. Ces taches ne peuvent d'ailleurs être confondues qu'avec celles produites par l'acide picrique ou la trinitrorésorcine (acide styphnique). L'eau et les dissolvants organiques neutres (alcool, éther, benzine, etc.) ne modifient et ne dissolvent pas la couleur jaune des taches : les alcalis, la potasse notamment, foncent leur nuance qui passe à l'orangé, tandis qu'ils font disparaître les taches produites par l'iode et colorent en rouge intense celles dues à l'acide chrysophanique et à la chrysarobine. Les tissus animaux ou végétaux, de même que les fibres textiles, ne sont pas désorganisés par l'acide picrique ou la trinitrorésorcine comme ils le sont par l'acide nitrique même étendu, pour peu que le contact ait eu une certaine durée.

II. — RECHERCHE DES ALCALIS CAUSTIQUES

Les alcalis caustiques, potasse, soude, ammoniaque ; les bases alcalino-terreuses, baryte, strontiane, chaux ; les carbonates, silicates, sulfures, hypochlorites des bases alcalines et alcalino-terreuses, les cyanures alcalins déterminent, lorsqu'ils sont introduits dans l'organisme par la voie gastro-intestinale, des désordres qui les font classer parmi les poisons irritants ou corrosifs. A ces phénomènes généraux d'irritation locale viennent s'ajouter pour certains d'entre eux des symptômes spéciaux, afférents soit à la nature de l'élément combiné à la base alcaline, comme dans le cas des sulfures, hypochlorites, cyanures ; soit à l'action toxique spéciale du métal formant la base, comme cela se produit pour le baryum et le potassium. On sait en effet que si, d'une part, la potasse et la baryte sont de violents corrosifs, les sels de baryum et de potassium et plus spécialement les chlorures sont, d'autre part, des toxiques violents caractérisés par leur action sur le cœur et surtout sur le système musculaire.

La potasse, la soude, la chaux et quelques uns de leurs sels existent toujours dans l'organisme en proportion assez considérable, et leur présence normale vient compliquer beaucoup l'interprétation des résultats de l'analyse

C'est seulement lorsqu'il aura été possible d'isoler une notable quantité de l'oxyde ou du carbonate de ces bases que l'expert sera en droit de conclure à une intoxication. Dans le cas des hypochlorites, sulfures, cyanures, la nature de la base n'a plus qu'une importance excessivement restreinte, car c'est alors l'élément électro-négatif qui a exclusivement déterminé l'empoisonnement; c'est ce dernier qu'il faut s'attacher à mettre en évidence.

Nous pouvons d'ailleurs répéter ici ce que nous avons déjà dit à propos des acides, les bases alcalines et alcalino-terreuses de même que la plupart de leurs combinaisons à réaction fortement alcaline et caustique sont surtout employées dans les cas de suicide ou bien accidentellement, et l'expert se trouve alors en possession de renseignements lui permettant de prime abord de diriger utilement ses recherches.

Potasse. — Soude. — Carbonates. — Ces bases en solution même étendue possèdent des propriétés corrosives intenses: à l'état solide, elles mortifient les tissus en déterminant la formation d'eau aux dépens de l'hydrogène et de l'oxygène de leurs éléments (caustiques de Vienne, de Filhos; etc.). Les solutions étendues des carbonates sont beaucoup moins caustiques: cependant, lorsqu'elles sont mises au contact des tissus, elles les gonflent et les gélatinisent promptement et finissent par les dissocier tout à fait. Les effets produits par ces solutions alcalines ressemblent beaucoup à ceux déterminés par les acides concentrés.

Le poison doit être recherché dans les matières vomies, le contenu et les parois du tube digestif qui présentent une réaction fortement alcaline et sont le siège de lésions que nous avons décrites au chapitre des empoisonnements.

L'urine elle-même possède souvent une forte réaction alcaline et contient alors une certaine proportion de la base alcaline. Il est, dans tous les cas, nécessaire d'évaluer quantitativement la proportion de l'alcali ou du carbonate alcalin que l'on peut extraire des viscères et des matières de vomissements de la façon suivante.

Un poids connu des matières suspectes divisées en menus fragments, est épuisée à froid par l'eau distillée préalablement bouillie: il y a avantage à laisser le tout en digestion pendant douze heures dans un flacon exactement plein. La masse fluide est passée à travers une toile, puis filtrée au papier, à l'abri de l'air. Le liquide coloré provenant de cette filtration doit avoir une réaction plus ou moins fortement alcaline; il est divisé en deux parties égales. Dans l'une on détermine, par un titrage alcalimétrique, la proportion de l'alcali libre et carbonaté; la seconde portion est additionnée d'une solution bien neutre de chlorure de baryum que l'on y verse jusqu'à cessation de précipité: le carbonate alcalin est alors séparé à l'état de carbonate de baryum insoluble, et un nouveau titrage alcalimétrique, après filtration, permet d'évaluer la proportion d'alcali caustique contenu dans la liqueur.

Ce procédé doit être légèrement modifié lorsque l'analyse est pratiquée un certain temps après la mort. La décomposition des tissus entraîne la production d'une assez forte quantité de carbonate ammoniacal qu'il faut éliminer, et l'alcali ne se retrouve plus qu'à l'état de carbonate. Il faut alors évaporer

à siccité au bain-marie ou au bain de sable le liquide d'épuisement des matières suspectes et le chauffer à l'étuve à 130 degrés, jusqu'à cessation de tout dégagement d'ammoniacal, ce que l'on reconnaît à ce que les vapeurs qui se dégagent de la masse saline ne bleussent plus le papier de tournesol rouge mouillé d'eau distillée.

On traite alors le résidu par une petite quantité d'eau distillée tiède, et l'on ajoute à cette solution aqueuse trois à quatre fois son volume d'alcool à 95 p. 100. Il se forme un précipité qui est lavé à plusieurs reprises avec de l'alcool à 90, desséché et calciné dans une capsule de porcelaine. Le résidu de la calcination est repris par une petite quantité d'eau bouillante et, dans la liqueur filtrée, on dose la proportion de carbonate alcalin par un titrage alcalimétrique. La proportion de carbonate alcalin ainsi déterminée doit être assez considérable pour que l'on puisse conclure à une intoxication.

Il ne reste plus qu'à déterminer la nature de la base isolée par les procédés que nous venons de décrire.

On peut y arriver facilement en utilisant les liqueurs qui ont servi aux titrages alcalimétriques. Dans ce cas, il est très important de se servir de préférence, pour saturer les alcalis, libres et carbonatés, d'une liqueur titrée d'acide chlorhydrique. On évapore à siccité la solution qui vient de servir au titrage alcalimétrique, on calcine légèrement le résidu, et on le redissout dans une petite quantité d'eau distillée.

La solution filtrée est soumise aux réactions suivantes:

1° Une portion de la liqueur est additionnée de quelques gouttes d'une solution neutre de chlorure de platine: la formation d'un précipité jaune serin, cristallin, indique la présence de la potasse, la soude donne un chloroplatinate très soluble.

2° Une partie de la solution est additionnée de son volume d'une solution saturée d'acide tartrique et agitée vigoureusement: il se forme un précipité cristallin de bitartrate lorsque la solution primitive renferme de la potasse; la soude ne donne pas de précipité.

3° L'acide hydrofluosilicique, le sulfate d'alumine, l'acide perchlorique, ajoutés à une solution contenant du chlorure de potassium donnent des précipités, gélatineux avec le premier réactif, cristallins avec les deux autres, tandis qu'il ne se produit rien dans une solution de chlorure de sodium.

4° L'examen du spectre fourni par la flamme d'un bec de Bunsen dans laquelle on introduit, au moyen d'un fil de platine, une parcelle du résidu d'évaporation de la solution à examiner, montre une raie jaune unique, brillante, correspondant à la raie D de Fraunhofer avec la soude, tandis que la présence de la potasse est accusée par deux raies brillantes, l'une rouge, située très près de la raie A de Fraunhofer, la seconde violette, située dans le voisinage de la raie H. A l'examen direct, la flamme bleue du bec de gaz de Bunsen est colorée en jaune par la soude, et en violet par la potasse.

5° La liqueur, si elle contient du chlorure de sodium, doit donner un précipité cristallin, blanc, par addition d'une solution récemment préparée de pyroantimoniate acide de potassium.

Ces caractères distinctifs n'ont, du reste, qu'une valeur restreinte, les produits commerciaux renfermant toujours des quantités variables de potasse et de soude mélangées.

Ammoniac. — Pour être probante, la constatation de l'ammoniacque doit être faite sur des déjections ou des organes frais. La rapidité avec laquelle les substances amidées faisant partie constituante de l'organisme se dédoublent en donnant des sels ammoniacaux, rend toute recherche illusoire au bout d'un temps très court. Limitée ainsi au cas d'une autopsie presque immédiate, la détermination de l'ammoniacque est très simple : les organes, réduits en pulpe, sont additionnés d'eau distillée et introduits dans un ballon relié à un réfrigérant de Liebig ou mieux encore à un serpent in fortement refroidi. On distille doucement la moitié ou les deux tiers du liquide qui entraîne avec lui les vapeurs d'ammoniacque. Le liquide condensé est acidulé par l'acide sulfurique et évaporé, au bain-marie, à siccité. Le résidu, constitué par du sulfate d'ammoniacque, est redissous dans un peu d'eau, introduit dans un ballon, et additionné de potasse pure.

On distille en condensant les vapeurs dans un serpent in refroidi dans un mélange de glace et de sel, et on constate avec le produit de la distillation les caractères de l'ammoniacque : odeur, action sur les sels de cuivre, formation de chloroplatinate ammoniacque, etc. On peut, s'il est nécessaire, doser la proportion d'ammoniacque sous cette dernière forme.

Si la mort a été déterminée par l'inhalation du gaz ammoniac, il ne sera possible, le plus souvent, que d'essayer de démontrer la présence du gaz toxique dans l'atmosphère dans laquelle a succombé la victime. Les lésions constatées à l'autopsie possèdent, dans ce cas, une valeur supérieure aux résultats de l'analyse chimique.

La détermination de la chaux et de la baryte nécessite la destruction complète des matières organiques comme la recherche des autres métaux toxiques.

III. — RECHERCHE DES MÉTAUX TOXIQUES

Il est une condition indispensable à réaliser dans la recherche et surtout le dosage des métaux toxiques ; c'est celle relative à la destruction des matières organiques, dont la présence empêche plus ou moins complètement les réactions caractéristiques de chaque élément minéral toxique.

Destruction des matières organiques. — Un grand nombre de procédés ont été mis en usage pour arriver à ce but. Nous avons déjà décrit en détail, à propos des procédés généraux de recherche (p. 1424), celui auquel nous donnons la préférence, parcequ'il réduit à leur minimum les pertes de substance toxique ; nous décrirons ici maintenant les principales méthodes utilisées pour la destruction des matières organiques.

Procédé de Flandin et Danger. — Ce procédé consiste à carboniser les matières organiques au moyen de l'acide sulfurique concentré et chaud. Il fournit un charbon poreux, friable, facile à laver avec une solution acide, mais

il présente deux graves inconvénients. Le premier résulte de la formation d'acide chlorhydrique, aux dépens des chlorures contenus dans les matières organiques, et de la perte plus ou moins complète des substances toxiques facilement volatiles, surtout à l'état de chlorures : d'autre part, les métaux proprement dits (mercure, plomb, cuivre, etc.), restent intimement mélangés au charbon et ne peuvent en être séparés qu'en très minime proportion par le traitement de ce charbon même au moyen des acides concentrés et bouillants. Il faut alors incinérer le charbon, ce qui expose à la perte complète des métaux facilement réductibles, tels que le plomb et le mercure. En raison de ces inconvénients, ce procédé est généralement abandonné : il ne pourrait donner de résultats certains que pour la recherche et la séparation de métaux non volatils ou irréductibles, tels que le cuivre, le baryum, le strontium, le calcium.

Procédé de Frésenius et Babo. — Il repose sur la destruction des matières organiques par le mélange d'acides chloréux et chlorique produits dans la réaction de l'acide chlorhydrique sur le chlorate de potassium.

Les matières suspectes, convenablement divisées, sont délayées dans leur poids d'acide chlorhydrique concentré pur, et le mélange est introduit dans une cornue tubulée assez vaste, mise en communication avec un récipient refroidi destiné à condenser les produits de distillation, point très important dans la recherche de l'arsenic et de l'antimoine, ces deux éléments passant facilement à l'état de chlorures volatils. La tubulure de la cornue doit être fermée par un bouchon à l'émeri. On chauffe au bain-marie, et l'on introduit le chlorate de potassium par portions de 2 grammes au plus, et en attendant, pour opérer une nouvelle addition, que la réaction assez violente qui se manifeste au début soit calmée.

Cette opération doit être menée lentement, surtout au début, et surveillée avec beaucoup de soin : le gaz jaune qui se dégage attaque avec une grande violence beaucoup de matières organiques, l'amidon, le sucre, l'alcool. Si les matières suspectes ont été mélangées à de l'alcool, l'opération peut devenir dangereuse, et il faudrait alors distiller au bain-marie pour séparer la presque totalité de l'alcool.

La destruction des matières organiques peut être considérée comme achevée lorsque, par un chauffage d'une demi-heure après addition de chlorate de potassium, la liqueur contenue dans la cornue reste d'une couleur jaune clair, sans que la nuance devienne sensiblement plus foncée qu'avant la dernière addition de chlorate.

Il faut alors diriger dans le liquide de la cornue un courant rapide d'acide carbonique pour chasser le chlore libre et filtrer sur un filtre de papier Berzélius, mouillé au préalable, pour séparer les matières grasses et quelques débris de tissus inattaqués. Le filtre est lavé à l'eau distillée, et conservé avec le résidu pour être soumis à un examen spécial : ce résidu insoluble dans la liqueur acide peut en effet contenir du chlorure d'argent et du sulfate de plomb. La liqueur filtrée peut contenir tous les métaux à l'état de chlorures ; l'antimoine peut s'y trouver à l'état de chlorure, l'arsenic à l'état d'acide