

qui en est la suite, tantôt par l'abondante suppuration qu'ils déterminent dans les parties circonscrites qu'ils ont profondément attaquées.

6° Injectés dans les veines, les acides concentrés, et même ceux qui sont passablement étendus d'eau, détruisent la vie en coagulant le sang et en exerçant sur lui une véritable action chimique, d'autant plus prononcée que la quantité injectée est plus considérable.

De l'acide sulfurique.

Comment peut-on reconnaître que l'empoisonnement a eu lieu par l'acide sulfurique?

L'acide sulfurique *concentré* que l'on trouve dans le commerce offre les *caractères physiques et chimiques* suivans : il est liquide, incolore, jaunâtre, brun ou noir, oléagineux, inodore, à moins qu'il ne contienne de l'acide sulfureux, car alors il a l'odeur de soufre qui brûle ; il est beaucoup plus pesant que l'eau, sa saveur est des plus caustiques. Il suffit d'en instiller une goutte dans une grande quantité d'eau de tournesol pour la rougir. Il charbonne sur-le-champ le bois, les allumettes. Mêlé avec son volume d'eau, il s'échauffe considérablement, et répand des vapeurs : ce dégagement de calorique tient au rapprochement des molécules. Lorsqu'on le fait bouillir dans une fiole avec du charbon pulvérisé, du cuivre ou du mercure, il répand des vapeurs d'acide sulfureux ayant l'odeur de soufre qui brûle ; dans cette expérience, le charbon et le cuivre décomposent l'acide en totalité ou en partie, et absorbent une portion de son oxygène. Versé dans l'eau de baryte ou dans un sel barytique soluble, il produit un précipité blanc abondant de sulfate de baryte, qui ne peut être dissous ni par l'eau ni par l'acide azotique. Lavé, desséché et calciné au rouge dans un creuset, ce précipité se trouve décomposé au bout d'une heure, et fournit du sulfure de baryum facile à reconnaître à l'odeur d'œufs pourris ou de gaz acide sulfhydrique qu'il exhale lorsqu'on le met dans l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique.

Si l'acide sulfurique, au lieu d'être concentré, était *affaibli*, il n'offrirait pas toutes les propriétés dont je viens de parler ;

mais il agirait de la même manière sur l'eau de tournesol (avec moins d'énergie), sur l'eau et les sels de baryte, sur le charbon, le cuivre et le mercure. Il faudrait seulement le concentrer par une ébullition prolongée, pour qu'il fournisse de l'acide sulfureux avec ces trois corps. On décèlera les plus petites traces d'acide sulfureux dégagé en plaçant au-dessus de la fiole qui renferme le cuivre et l'acide une languette de papier trempé dans un *solutum* d'amidon et d'acide iodique ; ce papier deviendra d'un bleu violacé dès qu'il se dégagera de l'acide sulfureux. A l'aide de ces caractères on peut distinguer l'acide sulfurique étendu de tous les corps connus, *excepté des sulfates acides* ; mais on s'assurera que ce n'est pas un sulfate acide en *concentrant la liqueur* et en versant du carbonate de soude qui précipite tous ces sulfates sauf ceux de potasse, d'ammoniaque et de soude ; ceux-ci seront précipités, savoir, les deux premiers en jaune serin par le chlorure de platine, et le dernier en blanc par l'acide phthorhydrique silicé : or l'acide sulfurique étendu ne précipite par aucun de ces réactifs.

Ce procédé est plus sûr et beaucoup plus simple que celui qui a été donné par M. Devergie. A quoi bon, par exemple, employer l'acide sulfhydrique après avoir conseillé l'usage de la potasse, quand on sait que celle-ci précipite tous les sels que précipite l'acide sulfhydrique ? Pourquoi se servir de potasse, qui redissout certains oxydes métalliques précipités, au lieu de carbonate de soude qui n'en dissout aucun ? Quelle nécessité y a-t-il de recourir à la distillation ? Je me garderai bien d'admettre avec ce médecin qu'il faille donner la préférence à l'azotate de baryte sur le cuivre pour démontrer l'existence de *très petites quantités* d'acide sulfurique. Sans doute cet azotate est un réactif excessivement sensible ; mais il n'est pas ici à beaucoup près aussi *probant* que le cuivre, lorsque la proportion de sulfate de baryte produit est trop faible pour fournir avec du charbon à une température élevée assez de sulfure de baryum pour le reconnaître. Que l'on verse *une goutte* d'acide sulfurique concentré dans 32 grammes d'eau ; que l'on traite la moitié de la liqueur par l'azotate de baryte et que l'on cherche à retirer le soufre du sulfate de baryte, on n'y parviendra pas on l'on n'y

parviendra qu'avec la plus grande peine ; au contraire, que l'on fasse bouillir dans une fiole à médecine avec du cuivre métallique l'autre moitié de la liqueur acide : quand la matière sera presque sèche, il se dégagera de l'acide sulfureux *reconnaisable à son odeur* et à son action sur une languette de papier trempé dans une dissolution d'*amidon et d'acide iodique*. Il n'y a rien à répondre à ce fait.

Dans le cas où l'acide sulfurique concentré serait uni à l'indigo, comme dans le *bleu de composition* employé en teinture, on le reconnaîtrait aux caractères suivans : le liquide est épais et d'un bleu foncé ; il a une odeur particulière qui n'est pas celle du soufre qui brûle ; mais il répand cette odeur lorsqu'on le fait bouillir avec du cuivre (car il se produit alors du gaz acide sulfureux). Il chauffe l'eau. Lorsqu'on le mêle avec du chlore concentré liquide pur, ne contenant ni acide sulfurique ni aucun sulfate, il est décoloré sur-le-champ, pourvu qu'on emploie suffisamment de chlore : le liquide résultant est d'une couleur jaune ; il rougit fortement le papier de tournesol, et donne avec l'azotate de baryte un précipité blanc de sulfate de baryte, insoluble dans l'eau et dans l'acide azotique.

Acide sulfurique mêlé au vinaigre. Sur 120 échantillons de vinaigre acheté chez divers épiciers de Paris, M. Chevallier en a trouvé 17 qui contenaient de l'acide sulfurique. Pour reconnaître la présence de cet acide dans le vinaigre, on évapore celui-ci jusqu'au dixième de son volume afin de volatiliser l'acide acétique ; on laisse refroidir la liqueur, on la filtre pour séparer les sels déposés pendant l'évaporation et on l'agite pendant une minute avec trois ou quatre parties d'éther sulfurique pur (1) qui dissout une petite quantité d'acide sulfurique sans agir sur les sulfates neutres ni sur les *sulfates acides* qui pourraient exister dans le liquide concentré par l'évaporation ; on filtre, et l'on expose pendant une heure ou deux le *solutum* à l'air libre dans une capsule de porcelaine ; l'éther se vaporise, et l'acide sulfurique peut être reconnu, comme il a été dit à la

(1) Depuis long-temps M. Chevallier avait conseillé de traiter cette liqueur par l'alcool.

page 78, à l'aide d'un sel de baryte et du cuivre. Il ne faudrait pas traiter *directement* le vinaigre sophistiqué par un sel de baryum, car alors ce réactif précipiterait les sulfates solubles contenus dans le vinaigre, et l'expert pourrait être tenté de croire à tort que le vinaigre renferme de l'acide sulfurique libre. M. Guibourt s'est donc trompé lorsqu'il a prétendu qu'il fallait rejeter l'emploi de l'éther dans cette circonstance, parce que l'éther ne dissout point l'acide sulfurique (*Voyez Jour. de pharmacie*, n° de décembre 1846) ; j'ai prouvé en effet dans le n° de janvier 1847 du même journal, en répondant à M. Guibourt, que l'éther à 0,723 de densité dissout une quantité sensible d'acide sulfurique dans les conditions que j'ai indiquées à la page 80.

M. Guibourt, ayant pris connaissance des observations que j'ai publiées dans ce journal, s'est livré à de nouvelles expériences, et il a reconnu que l'éther enlève une petite quantité d'acide sulfurique au vinaigre lorsque celui-ci en contient au moins un trentième de son volume ; s'il en renferme moins, l'éther ne le séparerait plus. En admettant que ces résultats soient exacts, il est évident que l'éther enlèverait encore de l'acide sulfurique libre à 300 parties de vinaigre ne renfermant qu'un $\frac{1}{300}$ de cet acide, si, comme je le conseille, on réduisait par l'évaporation le volume du liquide à un dixième ; alors en effet on opérerait sur 30 parties de vinaigre contenant $\frac{1}{30}$ d'acide sulfurique. Et pourquoi n'irait-on pas encore plus loin en réduisant le liquide suspect au 30^e, au 50^e, etc. de son volume ?

On peut aussi déceler la présence de l'acide sulfurique dans le vinaigre à l'aide du chlorure de calcium. Que l'on mêle à 8 grammes environ de vinaigre la millième partie d'acide sulfurique libre, puis que l'on ajoute un fragment de chlorure de calcium cristallisé de la grosseur d'une aveline, et que l'on chauffe le vinaigre jusqu'à l'ébullition, on verra, aussitôt qu'il sera complètement refroidi, se former un trouble considérable, et peu de temps après un précipité abondant de sulfate de chaux. Le vinaigre ordinaire non falsifié par l'acide sulfurique, ne produit rien de semblable. Ce procédé est fondé sur ce que la quantité totale des sulfates qui se trouvent dans le vinaigre ordinaire est si faible, qu'elle ne décompose pas le chlorure de calcium ni à la chaleur de l'ébullition ni à une température moyenne (*Jour-*

nal de chimie médicale, tome II, 2^e série, page 675).

Acide sulfurique mêlé à divers liquides alimentaires (lait, thé, café, eau sucrée, etc.), à la bile, au sang, à la matière des vomissemens et aux liquides contenus dans le canal digestif. La gélatine, le thé, le café et l'eau sucrée ne sont point troublés par cet acide; l'albumine, le lait et la bile sont au contraire précipités; cette dernière est précipitée en jaune, puis et par l'addition d'une plus grande quantité d'acide en jaune orangé, et il se dépose au bout de quelques minutes des flocons d'un vert foncé, phénomène dont je tirerai parti pour expliquer certaines colorations jaunes ou verdâtres que l'on voit souvent dans le commencement de l'intestin grêle, quand il y a eu ingestion d'acide sulfurique. Le sang est coagulé et noirci par l'acide sulfurique concentré, à moins que celui-ci n'ait été employé en grand excès, car alors le *coagulum* est dissous, et la liqueur acquiert une couleur noire.

Il résulte d'un grand nombre d'expériences que j'ai tentées en empoisonnant des animaux avec de l'acide sulfurique et en faisant prendre à d'autres animaux du lait, du bouillon, du café, etc., sans la moindre parcelle d'acide sulfurique libre, 1^o que l'on décele facilement la présence de cet acide en traitant par l'éther sulfurique les matières suspectes vomies ou trouvées dans le canal digestif, après les avoir coagulées par la chaleur et avoir réduit au moins au dixième de leur volume les liquides filtrés; 2^o qu'il est aisé de s'assurer que cet acide ne provient pas d'un sulfate acide, parce que l'éther ne dissout aucun de ces sulfates dissous dans l'eau lorsqu'on l'agite avec eux pendant une minute, tandis qu'il suffit de ce temps pour dissoudre une quantité sensible d'acide sulfurique libre, et qu'alors même que l'on aurait dissous une petite proportion d'un de ces sulfates, on reconnaîtrait celui-ci aux caractères indiqués en parlant de l'acide sulfurique pur étendu d'eau (*Voyez p. 78*); 3^o qu'il n'arrive presque jamais dans un cas d'empoisonnement par l'acide sulfurique, si cet acide n'a pas été entièrement neutralisé par la magnésie ou par tout autre alcali, qu'on n'en trouve pas assez à l'état de liberté pour le reconnaître à l'aide de l'éther, soit dans les liquides vomis ou dans ceux que l'on a retirés du canal digestif,

soit dans les eaux de lavage des matières solides suspectes, ou des tissus du canal digestif. Quiconque a essayé de laver l'estomac d'un individu empoisonné par l'acide sulfurique aura pu s'assurer que les eaux de lavage sont long-temps acides et renferment une certaine proportion de cet acide, alors même qu'elles proviennent d'un troisième et d'un quatrième lavage (1); 4^o qu'une petite partie de l'acide sulfurique ingéré se combine avec les tissus du canal digestif, sans qu'on puisse le dissoudre dans de l'eau distillée même bouillante; mais on ne peut pas en démontrer l'existence *en se bornant* à décomposer ces tissus par le feu, comme on l'avait cru jusqu'à présent, ou bien en les détruisant par un courant de chlore gazeux, parce que l'estomac et les intestins à l'état normal soumis à l'influence d'une chaleur capable de les réduire en charbon ou à celle du chlore, fournissent également une certaine quantité d'acide sulfurique à raison du soufre qu'ils renferment; 5^o qu'il faut pour parvenir à démontrer la présence de l'acide combiné faire des expériences comparatives avec des poids égaux d'estomacs à l'état normal et d'autres appartenant à des individus empoisonnés; en effet on obtient alors évidemment plus d'acide sulfurique des derniers que des premiers; il serait toutefois dangereux, en médecine légale, d'accorder à ces sortes d'expériences comparatives plus de valeur qu'elles n'en ont en réalité, parce qu'il pourrait se faire que dans un cas d'empoisonnement la proportion d'acide sulfurique combiné avec les tissus fût tellement faible qu'elle différât à peine de celles que l'on obtiendrait avec les tissus non empoisonnés. L'expert ne serait donc autorisé à émettre un doute à cet égard que dans les cas où la quantité d'acide sulfurique extraite des tissus suspects serait beaucoup plus forte que celle qu'il aurait retirée des mêmes tissus à l'état

(1) Le fait rapporté par M. Blondlot, dans le numéro de janvier 1846 du *Journal de Chimie médicale*, en opposition avec cette assertion, n'est pas de nature à me faire changer d'opinion. Il s'agit d'un enfant empoisonné par l'acide sulfurique et dont l'estomac macéré dans l'eau distillée tiède, au lieu de fournir un liquide acide a donné une liqueur alcaline. MM. Devergie, Lesueur et Barse, chargés par le tribunal de vérifier si l'expertise faite en premier lieu par MM. Braconnot et Blondlot était exacte, sont arrivés à la même conclusion qu'eux, savoir que l'estomac ne renfermait aucune trace d'acide sulfurique libre. Qu'importe: le fait énoncé par moi est tellement positif et si facile à constater, que je ne balance pas à affirmer qu'il y a eu là une cause d'erreur qui a échappé aux experts.

normal en expérimentant comparativement et de la même manière trois ou quatre fois sur la même proportion de tissus appartenant à des individus différens ; 6° qu'il est difficile, pour ne pas dire impossible, de constater la présence de l'acide sulfurique *libre* dans le *foie* et la *rate* des animaux empoisonnés par cet acide, même lorsqu'il a été donné très étendu, probablement parce qu'il sature promptement les alcalis qu'il trouve dans le sang et dans ces organes, et qu'il donne naissance à des sulfates solubles qui séjournent à peine dans ces viscères ; 7° qu'on ne saurait néanmoins contester qu'il soit absorbé, puisqu'il existe dans l'urine des chiens empoisonnés en proportion beaucoup plus forte que dans celle de ces animaux à l'état normal ; 8° qu'il peut être dès-lors *utile* dans un cas présumé d'empoisonnement par l'acide sulfurique, si les recherches tentées sur le canal digestif ont été infructueuses pour le découvrir, d'examiner quelle est la proportion de sulfate de baryte fournie par l'urine comparativement à celle que donnerait l'urine de plusieurs individus à l'état normal, parce que la différence pourrait être telle que l'expert serait autorisé, d'après ce fait, à soupçonner un empoisonnement, tout en étant excessivement réservé dans ses conclusions.

Procédé. On placera dans une capsule de porcelaine les liquides vomis, ainsi que les matières extraites du canal digestif, et on les fera bouillir pendant quelques instans avec de l'eau distillée ; on filtrera et l'on évaporera la liqueur jusqu'au dixième de son volume au moins ; on filtrera et l'on agitera pendant une minute le liquide filtré avec deux fois son volume d'éther sulfurique rectifié d'une densité de 0,723 à 0,730. Si l'on obtient deux couches on décantera et l'on fera évaporer à une douce chaleur la couche supérieure éthérée ; le produit de l'évaporation, traité par l'eau distillée, donnera un liquide dans lequel on démontrera la présence de l'acide sulfurique libre, si la matière suspecte en contenait sous cet état. Si l'on n'avait pas obtenu deux couches, après avoir traité par l'éther, c'est que la matière suspecte renfermait une forte proportion de matière grasse, solide, d'un blanc jaunâtre dans laquelle la majeure partie de l'acide était retenue, et que l'éther ne s'élevait que difficilement au-dessus de la masse grasseuse molle. Dans ce cas on filtrerait le mélange à-la-fois

éthéré et grasseux, et l'on verserait de l'eau distillée froide sur la graisse figée qui serait restée sur le filtre ; après plusieurs heures de contact, on réunirait les deux liqueurs filtrées et on les *agiterait lentement* dans un tube de verre avec de l'éther à 0,723 ou à 0,730 de densité, de manière à mettre plusieurs fois en contact l'éther et la matière huileuse ; alors on obtiendrait deux couches ; la supérieure *éthérée*, étant évaporée à une douce chaleur, fournirait de l'acide sulfurique, facile à reconnaître. Si l'on avait agité *fortement* et *brusquement*, l'éther se serait uni de nouveau avec la matière grasse et l'on n'eût pas obtenu les deux couches. J'ai vu, dans une de mes expériences, que le liquide éthéré, alors même qu'il avait été agité avec précaution, ne contenait pas de l'acide sulfurique ou qu'il en renfermait à peine ; alors j'ai chauffé légèrement la couche grasseuse pour la liquéfier, et je l'ai étendue d'eau distillée. Le liquide rougissait le tournesol, précipitait abondamment par les sels de baryte solubles, et fournissait du gaz acide sulfureux, lorsque je le faisais bouillir pendant un temps suffisant avec du cuivre ; il ne précipitait ni par le carbonate de soude, ni par l'acide phtorhydrique silicé, ni par le chlorure de platine ; ces caractères prouvaient jusqu'à l'évidence qu'il s'agissait de l'acide sulfurique et non d'un sulfate acide. Il pourrait arriver que le chlorure de platine donnât un précipité jaune serin, formé surtout par de la matière organique ; on s'assurerait facilement que ce précipité ne contient pas de potasse, et que par conséquent il n'y avait pas de sulfate acide de potasse dans la liqueur suspecte, parce qu'il ne serait *ni grenu ni adhérent* au verre dans lequel il serait agité. Rien n'est aisé comme de distinguer ce précipité de matière organique de celui que fourniraient les composés de potasse avec le chlorure de platine.

Si l'on n'a pas obtenu de l'acide sulfurique, on coupera le canal digestif par petits morceaux, et on le malaxera pendant une heure dans une capsule de porcelaine avec un litre d'eau distillée froide ; le *solutum* filtré sera traité de la même manière que les matières dont je viens de parler. Si, après cette opération, on n'a pas encore obtenu de l'acide sulfurique *libre*, on desséchera les lambeaux du canal digestif, et on les décomposera à feu nu

dans une cornue jusqu'à ce que la matière soit carbonisée; on traitera le liquide condensé dans le récipient par l'eau régale bouillante, afin de savoir *combien* il fournira de *sulfate de baryte* lorsqu'on le décomposera par le chlorure de baryum. Quelle que soit la proportion de ce sulfate, on cherchera, par des expériences comparatives, combien on obtient de ce sulfate d'un poids égal de tissus du canal digestif de quatre ou cinq individus à l'état normal, et à-peu-près du même âge que celui de la personne que l'on soupçonne avoir été empoisonnée. Si l'estomac avait été perforé, ce qui arrivera souvent, on recueillerait attentivement, à l'aide d'une petite capsule de porcelaine, les liquides épanchés dans la cavité abdominale pour être joints à ceux qui auraient pu être retirés de l'estomac et des intestins; il faudrait encore malaxer pendant une heure, avec de l'eau distillée froide, le foie, le pancréas, la rate, les reins, la vessie et l'utérus, afin de dissoudre dans l'eau les portions d'acide sulfurique qui, par suite de l'épanchement, pourraient se trouver à la surface de ces organes. Le liquide provenant de ce lavage serait réuni à celui qui aurait été épanché. On évite l'emploi de l'eau distillée bouillante, pour ne pas s'exposer à dissoudre une quantité notable des sulfates qui font naturellement partie de nos tissus. M. Devergie, supposant que les liquides de l'estomac peuvent contenir de l'alcool, de l'acide acétique ou de l'acide chlorhydrique, et que leur acidité peut dépendre de ces deux acides et non de l'acide sulfurique, dit qu'il faut, pour agir rigoureusement, distiller en vaisseaux clos à une température un peu au-dessus de 400° centig., pour volatiliser d'abord l'alcool et ces deux acides, et laisser l'acide sulfurique dans la cornue. A quoi bon? En agissant ainsi on complique l'opération sans aucun avantage; en effet, on veut savoir s'il y a de l'acide sulfurique, et non s'il existe d'autres substances dans les liquides; si l'on devait se préoccuper de tout ce qu'ils peuvent contenir, il n'y aurait pas de raison pour ne pas supposer qu'ils renferment trente ou quarante substances autres que l'acide sulfurique. Le seul fait dont il faille tenir compte est celui-ci: les liquides dans lesquels on a constaté la présence de l'acide sulfurique à l'aide du tournesol, du sel de baryte et du cuivre, renferment-ils de l'acide sulfurique libre ou un *sulfate*

acide? On conçoit, en effet, que s'il existait un de ces sels, ceux-ci se comporteraient avec les trois réactifs indiqués comme s'il y avait de l'acide sulfurique libre. Pour résoudre ce problème, il faut savoir que si l'éther dissout à froid une petite proportion de certains sulfates acides *pulvérulens* quand on l'agite *pendant long-temps*, il n'en dissout aucun, comme je l'ai déjà dit, lorsqu'on l'agite avec ces mêmes *sulfates acides dissous dans l'eau* pendant une minute.

Si, après avoir traité les liqueurs suspectes par l'éther, on voit que celui-ci ne contient pas d'acide sulfurique, on devra déterminer si le résidu qui n'a pas été dissous par l'éther ne renferme pas un sulfate acide. Pour atteindre ce but, on dissoudra dans l'eau ce résidu, ainsi que la matière qui s'était déposée pendant la réduction du liquide à un moindre volume, et qui était restée sur le filtre; cette dissolution contiendra un sulfate acide, si elle se comporte comme il a été dit à la page 79, en partant de l'acide sulfurique étendu.

Il est évident que les sulfates neutres de magnésie, de potasse, de soude, de chaux, etc., résultant de l'action de l'acide sulfurique sur ces bases, que l'on aurait pu administrer au malade comme *contre-poisons*, et qui pourraient se trouver dans le liquide dont je parle, n'altèrent en rien les résultats des expériences qui ont pour but de démontrer s'il existe ou non de l'acide sulfurique *libre*, puisque tous ces sulfates sont insolubles dans l'éther.

Acide sulfurique dans un cas où la magnésie ou toute autre base alcaline aurait été administrée comme contre-poison. L'expérience prouve qu'alors même que l'on a fait prendre des doses assez considérables de magnésie, les liquides de l'estomac renferment encore souvent de l'acide sulfurique *libre*, que l'on reconnaîtra comme il a été dit précédemment. S'il n'en était pas ainsi, il faudrait s'attacher à constater dans les liqueurs suspectes la présence du sulfate de magnésie ou de *tout autre sulfate* qui se serait produit par l'action de l'acide sulfurique sur la base alcaline que l'on aurait administrée comme contre-poison. Ici l'expert sera avantageusement guidé par les indications fournies par le médecin chargé de donner des soins au malade. Je n'entrerai pas dans des détails à cet égard, parce

qu'on trouve dans tous les ouvrages de chimie les caractères des sulfates que l'on peut être intéressé à reconnaître ; je dirai toutefois qu'il faudrait dans ce cas évaporer les matières jusqu'à siccité et laisser le produit dans l'eau distillée froide pendant plusieurs heures ; on dissoudrait ainsi le sulfate formé et une portion de matière organique ; le liquide filtré serait évaporé, desséché et carbonisé dans une capsule de porcelaine ; il suffirait de traiter le charbon par l'eau distillée pour dissoudre ce sulfate.

Acide sulfurique dans un cas d'exhumation juridique. Le 12 mars 1826 on introduisit dans un bocal à large ouverture, exposé à l'air, 320 grammes d'acide sulfurique *concentré*, le quart d'un foie humain coupé en morceaux, et une portion d'un canal intestinal. Le 15 du même mois, la matière, d'un brun noirâtre, était réduite en une sorte de bouillie d'une odeur aigre, nauséabonde ; elle rougissait fortement le papier de tournesol, et donnait par le chlorure de baryum un précipité abondant de sulfate de baryte blanc, insoluble dans l'eau et dans l'acide azotique : chauffé dans une fiole avec du cuivre métallique, elle tardait beaucoup à dégager du gaz acide sulfureux, apparemment parce que l'acide avait été affaibli par l'eau contenue dans les matières animales : cependant, en continuant à chauffer, on obtenait une quantité notable de ce gaz, et il se formait du sulfate de cuivre. Le 26 mai 1827, c'est-à-dire vingt-deux mois et demi après le commencement de l'expérience, la masse était sous forme d'une bouillie noire, jouissant de tous les caractères ci-dessus indiqués ; le mercure, qui fut substitué au cuivre pour dégager de l'acide sulfureux, se trouva transformé en sulfate de protoxyde. Dans l'intervalle de ces deux époques, la matière fut examinée au moins vingt fois, et fournit constamment les mêmes résultats.

Acide sulfurique faible. Le 18 juillet 1826, on mêla dans un bocal à large ouverture exposé à l'air un gramme d'acide sulfurique *concentré*, un litre d'eau, et environ le tiers d'un canal intestinal humain. Le 12 août suivant, le liquide était d'un blanc jaunâtre, *rougissait fortement* l'eau de tournesol, et donnait par les sels solubles de baryte un précipité blanc insoluble dans l'eau et dans l'acide azotique. On voulut savoir si, en le concentrant et en le faisant bouillir avec du mercure, on obtiendrait du gaz acide sulfureux ; mais le liquide qui contenait beaucoup de matière animale se boursoufla, et se répandit avant qu'on eût pu sentir ce gaz. Le 24 mai 1827, c'est-à-dire neuf mois et trois jours après le commencement de l'expérience, le mélange exhalait une odeur insupportable : on l'étendit d'eau distillée et on filtra ; le liquide filtré *rougissait à peine* le papier de tournesol, parce que la majeure partie de l'acide sulfurique avait été saturée par l'ammoniaque provenant de la putréfaction ; aussi lorsqu'on la faisait bouillir avec de la chaux vive, ce sulfate d'ammoniaque

se décomposait-il, et obtenait-on un grand dégagement d'ammoniaque. Ce même liquide fournissait, avec les sels de baryte, un précipité blanc abondant de sulfate de baryte insoluble dans l'eau et dans l'acide azotique ; concentré par l'évaporation et bouilli avec du mercure, il ne laissait point dégager de gaz acide sulfureux, quoiqu'il eût été réduit presque jusqu'à siccité. Voyant qu'il était impossible par ce moyen de prouver que l'acide libre de la liqueur fût de l'acide sulfurique, on eut recours au procédé suivant. Une portion de cette liqueur fut traitée à froid par du carbonate de chaux *pur* que l'on avait fait préalablement bouillir dans de l'eau distillée, et qui ne contenait pas un atome de sulfate ; il n'y eut point d'effervescence ; après dix minutes d'agitation on filtra. La masse blanche qui était sur le filtre, lavée avec de l'eau distillée, pour lui enlever tout l'acide sulfurique et le sulfate d'ammoniaque qu'elle pouvait contenir, fut desséchée et traitée dans une fiole par de l'eau distillée bouillante ; la dissolution filtrée ne contenait point de sulfate de chaux, car elle ne se troublait ni par le chlorure de baryum ni par l'oxalate d'ammoniaque. Il est donc évident que la quantité d'acide sulfurique libre qui existait dans cette liqueur était tellement faible, qu'il se forma à peine du sulfate de chaux, et que le peu qu'il s'en produisit trouva assez d'eau pour se dissoudre dans le liquide employé pour laver le précipité.

Quatre grammes d'*acide sulfurique concentré* furent placés le 10 novembre 1826, avec une portion d'un canal intestinal, dans un vase de porcelaine ; celui-ci fut à son tour enfermé dans une boîte de sapin que l'on enterra à 82 centim. de profondeur. L'exhumation de cette boîte eut lieu le 30 avril 1828, dix-sept mois vingt jours après l'inhumation. L'intestin était à peine jaune, et semblait nager dans un liquide grisâtre, légèrement trouble ; ce liquide rougissait le papier de tournesol, faisait effervescence sur le carreau, fournissait, avec les sels de baryte, un précipité blanc, insoluble dans l'eau et dans l'acide azotique, et donnait, lorsqu'on le faisait bouillir avec du mercure, du gaz acide sulfureux ; donc il contenait de l'acide sulfurique libre : toutefois, il fallait, pour constater ce dernier caractère, prolonger l'ébullition presque jusqu'à siccité, probablement parce que l'acide avait été singulièrement affaibli par l'humidité des intestins.

J'établirai donc 1° qu'il est possible de constater la présence de l'acide sulfurique *concentré*, plusieurs mois et même plusieurs années après son mélange avec des matières animales ; 2° que si cet acide a été *très affaibli*, et mêlé avec des substances qui, en se pourrissant, ont dégagé beaucoup d'ammoniaque, il est saturé par cet alcali au point qu'il n'y en a plus ou presque plus de libre au bout de quelques mois ; 3° que dans ce cas il ne serait plus permis de conclure qu'il y a eu empoisonne-

ment par l'acide sulfurique; que tout au plus on pourrait, d'après la présence du sulfate d'ammoniaque, que je suppose avoir été obtenu cristallisé et bien caractérisé, établir quelques probabilités d'empoisonnement, ce sulfate ne faisant ordinairement partie ni des matières alimentaires, ni de celles qui composent le canal digestif.

Taches produites par l'acide sulfurique. Les draps bleus et noirs et les chapeaux sont colorés en rouge par cet acide; mais la couleur passe souvent au brun au bout d'un certain temps. Le cuir ne se colore pas; sa substance est détachée là où l'acide a été placé. En général, si l'acide sulfurique employé était concentré, la tache reste humide pendant long-temps, parce que l'acide attire la vapeur d'eau contenue dans l'air.

Faudra-t-il, comme le prescrit M. Devergie, recourir à la décomposition par le feu des parties tachées pour reconnaître qu'elles ont été mouillées par de l'acide sulfurique? « Dans tous les cas, dit notre confrère, c'est encore le procédé que nous avons conseillé pour l'acide sulfurique étendu d'eau qu'il faut suivre (décomposition par le feu), car on n'a qu'à éviter un seul écueil, celui qui pourrait résulter de l'erreur commise en prenant pour de l'acide sulfurique ce qui serait seulement le résultat de l'action d'un sulfate acide. » Et plus bas: « Ici, et principalement lorsqu'il s'agit de l'analyse des taches, on n'obtient que des quantités très petites d'acide sulfurique par suite de la décomposition des matières végétales dans la petite cornue. Il est donc nécessaire d'employer dans l'examen de la liqueur ammoniacale des réactifs plus délicats et dont les effets sont plus appréciables. » (Page 215 de l'ouvrage cité.)

Il est facile de démontrer qu'il est urgent de renoncer au procédé que propose M. Devergie; en effet, *en décomposant par le feu du cuir, du drap bleu ou noir, un morceau de chapeau noir, non tachés par l'acide sulfurique, on obtient dans le récipient un liquide contenant une quantité notable de sulfite acide d'ammoniaque, et qui fournira du sulfate de baryte après avoir été traité par l'eau régale et par le chlorure de baryum.* Ce résultat aurait été facilement prévu, si l'on avait eu égard aux considérations suivantes :

1° Pour teindre le coton et le fil en bleu, on procède à l'alunage, puis on plonge les tissus dans la cuve d'indigo à froid, ou à la coupe-rose (*sulfate de protoxyde de fer*). Si l'on veut obtenir la même couleur avec le bleu de Prusse, on emploie tantôt 1/60° d'acide sulfurique, tantôt du sulfate de fer et 1/160° du même acide.

2° Pour teindre les draps en bleu à l'aide de l'indigo, on se sert de la cuve à la chaux et au vitriol (*sulfate de protoxyde de fer*), ou bien on dissout l'indigo dans l'acide sulfurique concentré. Dans la teinture en bleu par le campêche, on *alune* d'abord l'étoffe.

3° Pour teindre en noir, on commence par teindre la laine, le coton et le fil en *bleu*, puis on les plonge dans une dissolution de *sulfate de fer*, etc.

4° Dans la teinture des chapeaux on emploie aussi le *sulfate de fer*, et pour les chapeaux de feutre on fait usage d'acide sulfurique.

5° L'acide sulfurique est devenu d'un usage journalier dans les *tanneries* de tous les pays où l'on fait des *cuirs* forts, pour le gonflement des peaux, et même dans quelques-unes pour la dépilation de ces peaux.

6° On sait enfin que la matière du *cirage* se compose d'acide sulfurique, d'huile d'olives, de gomme, de sucre candi et de noir d'ivoire.

Est-il étonnant, après ces faits, que les étoffes ainsi teintes, le feutre et le cuir décomposés par le feu, fournissent de l'acide sulfureux qui provient de l'acide sulfurique ou des sulfates contenus dans ces matières?

J'ai voulu savoir jusqu'à quel point l'eau distillée froide pourrait découvrir l'acide sulfurique qui aurait produit les taches dont je m'occupe. Constamment j'ai obtenu cet acide en laissant macérer dans l'eau froide pendant une heure les parties de drap, de chapeau ou de cuir tachés avec de *très petites proportions* d'acide sulfurique concentré ou *affaibli*, même lorsque j'opérais sur des taches anciennes. Les liquides rougissaient le papier de tournesol, et donnaient, avec le chlorure de baryum, du sulfate de baryte blanc, insoluble dans l'eau et dans l'acide azotique et susceptible d'être transformé en sulfure de baryum par le charbon. Mais constamment aussi *j'ai obtenu les mêmes résultats* en agissant sur le même drap, sur le même chapeau, sur le même

cuir *non tachés par l'acide sulfurique* ; à la vérité, le papier de tournesol était à peine rougi et le sel soluble de baryum très légèrement troublé (V. mon mémoire dans le *Journal de Chimie médicale* de septembre 1841).

La *Lancette anglaise* du 2 octobre de la même année rapporte une expertise confiée au docteur Robert Dundas Thomson, qu'il ne sera pas sans intérêt de consigner ici. Une femme, dans un accès de colère, jeta à la figure d'un homme une grande quantité d'acide sulfurique, qui fut en partie répandu sur son chapeau. Les parties tachées en rouge furent traitées par l'eau distillée bouillante, et il fut aisé de reconnaître dans le liquide la présence de l'acide sulfurique ; mais aussi, en traitant les portions de chapeau *non tachées* de la même manière, la liqueur obtenue fournit de l'acide sulfurique. Ces résultats, conformes à ceux que j'avais décrits dans mon mémoire, engagèrent M. Thomson à déterminer la proportion d'acide sulfurique qu'il était possible de recueillir en soumettant aux mêmes opérations une *égale* quantité de chapeau taché et *non taché*, et il vit que la partie *tachée* donnait 10 centigr. de sulfate de baryte, tandis que la partie non tachée n'en fournissait que 2 centigr. 5 milligrammes.

D'après ce qui précède, l'expert chargé de résoudre la question que j'agite devra laisser les parties tachées dans l'eau distillée *froide* pendant deux heures. Si le liquide filtré rougit le tournesol, qu'il précipite un sel soluble de baryum, et qu'étant évaporé presque jusqu'à siccité avec du cuivre métallique, il fournisse du gaz acide sulfureux, on déterminera si ces effets sont dus à la présence d'un sulfate acide, d'après les moyens indiqués à la page 79 ; s'il reconnaît que la tache n'est point produite par l'un de ces sels, il pèsera le sulfate de baryte obtenu, et il en comparera le poids à celui qui aura été donné par une *égale* proportion du *même* drap, du *même* chapeau ou du *même* cuir *non tachés* et traités de la même manière.

Si par hasard, ce qui n'arrive que très rarement, l'acide sulfurique qui a produit les taches n'était pas dissous dans l'eau, il faudrait procéder à la décomposition par le feu des parties *tachées*, en ayant soin toutefois de soumettre aussi à la distillation à feu nu une *égale* quantité de drap, de cuir, etc., *non tachés*. La

proportion *différente* de sulfate de baryte obtenu en dernier ressort par l'un ou l'autre de ces procédés, pourrait permettre à l'expert de se prononcer d'une manière certaine, si la différence était appréciable (Mémoire cité. Voy. *Journal de Chimie médicale*, page 484, n° de septembre 1841).

Symptômes, lésions de tissu et action sur l'économie animale (Voyez p. 72).

Acide sulfurique introduit dans le canal digestif après la mort. Lorsqu'on injecte dans l'intestin rectum d'un individu qui vient d'expirer 20 ou 24 grammes d'acide sulfurique concentré, qu'on laisse séjourner pendant vingt-quatre heures, on remarque, en faisant l'ouverture du cadavre, que l'acide n'a agi que sur la *portion d'intestin sur laquelle il a été appliqué*, en sorte qu'il y a une ligne de démarcation tranchée entre les parties qui ont été touchées par l'acide et les autres : la membrane muqueuse est jaunâtre, et se détache facilement sous forme de flocons ; la tunique musculieuse est blanche ; il en est de même de la membrane séreuse, qui en outre est épaissie et parsemée de vaisseaux injectés en noir et durcis, comme si le sang qu'ils renferment eût été charbonné par l'acide : *on ne découvre aucune trace de rougeur*. Ces caractères sont plus que suffisans pour distinguer si l'acide sulfurique a été introduit dans le canal digestif avant ou après la mort.

De l'acide sulfureux.

Cet acide est limpide et incolore ; son odeur est piquante et semblable à celle du soufre qui brûle ; sa saveur âcre est très marquée. Exposé à l'action du calorique dans des vaisseaux fermés, il fournit une très grande quantité de gaz acide sulfureux, incolore, ayant la même odeur que celle de l'acide liquide. Le protochlorure d'étain le décompose, et il se précipite du soufre. Combiné avec la potasse, la soude, etc., il donne naissance à un sulfite qui peut être obtenu à l'état solide par l'évaporation ; l'acide sulfurique concentré, versé sur ce sel réduit en poudre, le décompose avec effervescence, et en dégage du gaz acide sulfureux facile à reconnaître à son odeur. A l'état *gazeux*, il est