l'urine des chevaux empoisonnés par ce sel a été mise hors de doute par les expériences de M. Ausset, chef des travaux chimiques de l'École d'Alfort (Bulletin de l'Académie, t. vi, p. 283). De mon côté, je faisais voir, à-peu-près en même temps, que l'urine d'une jeune fille qui avait avalé de 30 à 40 grammes du même sel, contenait également du plomb. On constatera la présence de ce métal dans l'urine, en faisant évaporer celle-ci jusqu'à siccité et en carbonisant par l'acide azotique le produit de l'évaporation; on traitera le charbon, en partie incinéré, par l'eau distillée bouillante pour dissoudre les sels solubles dans ce liquide, puis on fera agir, à une douce chaleur, sur la portion insoluble dans l'eau, de l'acide azotique étendu de deux parties d'eau, afin de dissoudre le plomb; la dissolution contiendra de l'azotate de plomb, facile à reconnaître (V. p. 470).

Acétate de plomb dans le cas où l'on aurait administré un sulfate soluble comme contre-poison. On sait que les sulfates solubles transforment rapidement l'acétate de plomb en sulfate insoluble; il est donc permis de supposer que dans le cas où un individu empoisonné par de l'acétate de plomb aurait pris du sulfate de soude, de potasse, de magnésie, etc., on ne trouverait plus d'acétate de plomb ni dans la matière de vomissemens, ni dans le canal digestif, mais bien du sulfate de ce métal. Admettons qu'il en soit ainsi. On ramassera attentivement la totalité de la poudre blanche qui se sera déposée des matières vomies ou qui tapissera quelques portions du canal digestif, et après l'avoir lavée, on la fera bouillir pendant une heure dans une capsule de porcelaine avec du bi-carbonate de potasse pur ; si le sel pulvérulent est du sulfate de plomb, on obtiendra du sulfate de potasse soluble et du carbonate de plomb insoluble; on décomposera celui-ci par de l'acide acétique affaibli pour former de l'acétate de plomb soluble, facile à reconnaître. Si, contre toute attente, on n'avait pas recueilli du sulfate de plomb pulvérulent, on carboniserait par l'acide azotique et le chlorate de potasse (V. p. 449) les matières vomies, celles qui auraient été extraites du canal digestif, ainsi que les eaux de lavage obtenues en lavant le canal digestif avec de l'eau distillée et en râclant légèrement sa surface interne; le charbon serait ensuite traité pendant une heure par

une dissolution bouillante de bi-carbonate de potasse qui transformerait, en grande partie du moins, le sulfate de plomb en carbonate; ce dernier étant insoluble resterait dans le charbon, et il suffirait de faire bouillir celui-ci pendant quelques minutes avec de l'acide azotique étendu d'eau pour obtenir de l'azotate de plomb soluble.

Acétate de plomb dans un cas d'exhumation juridique. — Expériences. Le 29 mars 1826, on a dissous 12 grammes d'acétate de plomb dans deux litres d'eau distillée, et on les a introduits dans un grand bocal où l'on avait préalablement mis de la chair musculaire, un morceau de foie et quelques portions d'un canal intestinal; le vase a été exposé à l'air. Le 9 avril suivant, il n'y avait plus d'acétate de plomb en dissolution, car la liqueur filtrée ne se colorait pas par l'acide sulfhydrique; mais en desséchant le précipité gris noirâtre qui s'était formé, ainsi que la matière animale qu'il contenait, et en le calcinant assez fortement, on en retirait du plomb métallique.

Le 48 juillet 4826, on introduisit dans un bocal à large ouverture, exposé à l'air, 30 centigrammes d'acétate de plomb dissous dans un litre et demi d'eau distillée, et mèlé avec environ le tiers d'un canal intestinal. Quatre jours après, il n'existait plus un atome de sel en dissolution, et les matières solides fournissaient une quantité sensible de plomb.

Il est donc évident que ce ne serait pas dans la liqueur que l'on trouverait l'acétate de plomb, qui, après avoir été dissous, aurait été en contact avec les tissus du canal digestif, car il suffit de fort peu de temps pour que cette liqueur n'en conserve plus de traces:

Du carbonate de plomb (céruse, blanc de plomb).

Le carbonate de plomb est solide, pulvérulent ou en masses très dures, blanc, insipide et inodore. Il fournit du plomb métallique quand on le décompose par du charbon, dans un creuset, à une température élevée, tandis qu'il laisse de l'oxyde jaune ou rouge, s'il est chauffé seul, de la même manière. Il est insoluble dans l'eau et entièrement soluble dans l'acide azotique s'il est pur. La dissolution se comporte avec l'acide sulfhydrique, les sulfates, l'iodure et le chromate de potassium, le zinc, etc., comme l'acétate de plomb dissous (V. p. 470). Si le carbonate de plomb était mélangé de sulfate de baryte, comme cela a souvent lieu, l'acide

azotique ne dissoudrait pas ce dernier sel que l'on pourrait reconnaître en le calcinant avec du charbon (V. page 170). Si,
au contraire, il était mélangé à de la chaux ou à du carbonate
de chaux, l'acide dissoudrait la totalité du mélange; il suffirait
alors de faire passer dans la dissolution un courant de gaz
acide sulfhydrique, pour précipiter le plomb à l'état de sulfure
noir; le liquide surnageant le précipité contiendrait de l'azotate
de chaux, dont on démontrerait aisément la présence, à l'aide du
carbonate de potasse dissous, lequel ferait naître un précipité de
carbonate de chaux blanc, dont on retirerait aisément la chaux,
en le calcinant, après l'avoir lavé.

Je dirai, en parlant de la falsification des alimens solides et liquides, comment il faudrait opérer pour déceler la présence du carbonate de plomb dans la farine que les boulangers auraient sophistiquée, dans le dessein de la rendre plus lourde et plus blanche.

#### De l'eau imprégnée de plomb.

Comment peut-on reconnaître que l'empoisonnement est produit par de l'eau imprégnée de plomb?

L'eau qui a été transmise par des aqueducs de plomb, ou qui est tombée sur des toits couverts de ce métal, peut tenir en dissolution une assez grande quantité de carbonate ou de protoxyde de plomb hydraté pour déterminer des accidens graves; il en est de même de celle que l'on a gardée pendant long-temps dans des vases de plomb exposés à l'air, ou que l'on a puisée avec des seaux de ce métal. Barruel et Mérat ont retiré 64 gr. de carbonate de plomb cristallisé de six voies d'eau laissées pendant deux mois dans une cuve pneumato-chimique doublée en plomb (Mérat, Traité de la colique métallique, 2º édit., p. 98). Elle est transparente, incolore et inodore comme l'eau ordinaire ; sa saveur est quelquesois légèrement sucrée et styptique. Les sulfates, l'acide sulfhydrique, les chromates et les alcalis agissent sur elle comme sur la dissolution d'acétate de plomb (voy. p. 470). Les acides en dégagent de l'acide carbonique avec effervescence, lorsque le plomb y est à l'état de carbonate, ce qui arrive fréquemment.

## Du vin et de la bière imprégnés de plomb.

Le vin aigri qui séjourne sur de la litharge très divisée peut en dissoudre une assez grande quantité pour devenir vénéneux, sans perdre sensiblement sa couleur, s'il était coloré ; il acquiert une saveur astringente légèrement sucrée. Si la quantité de protoxyde de plomb dissous était notable, le vin rouge serait décoloré; le vin non aigri, dans lequel il existe toujours une certaine quantité d'acide libre, dissoudrait beaucoup moins de litharge que le vin aigri. Barruel et Mérat ont prouvé qu'une bouteille de vin peut dissoudre 1 gramme 30 centigrammes de litharge. Les vins blancs lithargyrés fournissent, avec les réactifs, des précipités semblables à ceux que j'ai décrits en parlant de l'acétate de plomb (voy. p. 470). Quant aux vins rouges, il suffit, pour y déceler le plomb, de les faire traverser par un courant de gaz acide sulfhydrique et de traiter le sulfure de plomb noir obtenu par l'acide azotique, comme il a été dit à la p. 471. On aurait tort de faire usage, dans ce cas, des réactifs tels que les alcalis, les sulfures alcalins, etc., pour déceler le plomb dans ces liquides, parce qu'ils modifient par eux-mêmes la couleur du vin rouge et qu'ils pourraient induire les experts

La bière peut contenir un sel de plomb, lorsqu'elle a fermenté dans des vases de ce métal. Dans son traité sur le plomb, Percival dit avoir vu des accidens produits par cette liqueur ainsi altérée. On constaterait la présence du sel plombique par l'acide sulfhydrique, comme avec le vin rouge.

### Des bonbons colorés par du chromate de plomb.

On commencera par détacher le plus que l'on pourra de la matière colorante qui est à la surface des bonbons, en tenant ceux-ci dans l'eau distillée, pendant qu'avéc un pinceau très doux on froitera cette surface: le chromate de plomb déposé et lavé sera décomposé à une douce chaleur par du carbonate de potasse dissous; il se formera du chromate de potasse soluble et

du carbonate de plomb insoluble: on reconnaîtra celui-ci, soit en en retirant le plomb à l'aide du chalumeau, soit en le dissolvant dans l'acide azotique pour former un acétate, dont les caractères ont été indiqués à la p. 470. Quant au chromate de potasse, on y versera un sel de plomb soluble, qui y fera naître un précipité de chromate de plomb jaune, lequel, étant lavé et légèrement chauffé avec de l'acide chlorhydrique, fournira du chlorure de chrome vert soluble.

Du phosphate, du borate, de l'oxalate, du tartrate, du tannate et du sulfate de plomb.

J'admettrai volontiers que ces divers sels, qui sont tous insolubles dans l'eau distillée, ne soient par cela même pas vénéneux, quand ils sont administrés à des individus dans l'estomac desquels il n'existerait aucun acide libre, ni aucune trace de chlorure de sodium ; mais comme c'est là une hypothèse qui ne se réalisera jamais chez l'homme et que j'ai prouvé en 1843 que les acides et le chlorure de sodium dissolvent plus ou moins facilement tous ces sels et dès-lors les rendent vénéneux, il importe de les étudier. Il résulte de mes expériences, 1° que la plupart de ces sels, mais surtout le borate et le tannate, sont dissous lorsqu'on les met en contact pendant quelque temps, et souvent pendant trois ou quatre minutes seulement, avec de l'eau aiguisée d'acide acétique ou chlorhydrique; 2º que si quelques - uns d'entre eux ne sont pas abondamment dissous, ils le sont néanmoins dans une proportion assez sensible pour que l'on conçoive qu'ils puissent donner lieu à des symptômes d'empoisonnement; 3º que ceux qui ne sont dissous que lentement et en petite proportion par l'eau acidulée dont je parle, deviennent beaucoup plus solubles dans cette eau additionnée de chlorure de sodium; 4º enfin, que ce dernier sel, employé seul, peut également dissoudre la plupart de ces sels.

Ces diverses dissolutions seront aisément reconnues pour des dissolutions plombiques à l'aide du gaz acide sulfhydrique, de l'iodure de potassium et des autres réactifs déjà mentionnés à l'article acétate de plomb (voy. p. 470). Sans doute, ces agens

n'indiqueront pas si le sel plombique dissous est plutôt un phosphate qu'un borate, etc.; mais cette recherhe n'est que d'un intérêt secondaire; le point essentiel est de constater qu'il existe dans la dissolution un sel plombique; toutefois, si l'on voulait pousser l'analyse assez loin pour résoudre ce problème, il faudrait évaporer les dissolutions jusqu'à siccité et faire bouillir pendant une heure le produit desséché avec du bicarbonate de potasse pur dissous dans l'eau distillée; on obtiendrait du carbonate de plomb insoluble et du phosphate, du borate, de l'oxalate, du tartrate, du tannate ou du sulfate de potasse, qu'il serait aisé de reconnaître aux caractères distinctifs de ces divers genres de sels (voy. mes Élémens de chimie).

#### De l'iodure de plomb.

L'iodure de plomb est solide, d'un jaune doré, soluble dans 1235 parties d'eau froide et dans 194 parties d'eau bouillante, cristallisable en paillettes hexagonales régulières. L'acide azotique concentré en sépare l'iode à froid et forme de l'azotate de plomb; il suffit en effet d'ajouter de l'eau pour dissoudre ce sel, qui se comporte avec les réactifs comme les sels plombiques. Le chlore agité avec de l'iodure de plomb fournit instantanément de l'iode brun et du chlorure de plomb blanc qui se précipitent, et du chlorure d'iode qui communique à la liqueur une couleur jaune rougeatre; en chauffant ce mélange à la température de l'ébullition, l'iode se volatilise sous forme de belles vapeurs violettes, le chlorure d'iode se dégage, et à mesure qu'il se volatilise la liqueur se décolore; enfin le chlorure de plomb se dissout, en sorte qu'on peut démontrer sa présence dans la dissolution incolore que l'on obtient après quelques minutes d'ébullition.

# Des oxydes de plomb.

Comment peut-on reconnaître que l'empoisonnement a eu lieu par les oxydes de plomb?

Protoxyde. Il peut être sec ou combiné avec l'eau : dans ce dernier cas, il est blanc. Le protoxyde sec porte le nom de mas-

sicot ou de litharge. Le premier est jaune et purvérulent; l'autre est sous forme de petites écailles rougeâtres ou jaunâtres. Lorsqu'on fait rougir, pendant quinze ou vingt minutes, dans un creuset, un mélange de protoxyde de plomb et de charbon, on obtient du plomb métallique. L'acide azotique, chauffé avec le protoxyde dont je parle, le dissout sans produire de peroxyde puce; l'azotate résultant précipite comme l'acétate de plomb par les réactifs indiqués à la page 470.

Minium. Il est d'un beau rouge, très pesant, et se comporte avec le charbon comme le précédent. L'acide azotique le décompose, même à froid, et le fait passer en partie à l'état de bi-oxyde puce insoluble dans l'acide, et en partie à l'état de protoxyde, qui se dissout dans l'acide azotique; en sorte que l'on obtient de l'azotate de plomb facile à reconnaître, après avoir filtré la liqueur, en la traitant par les réactifs propres à déceler les sels de plomb (voy. p. 470).

Des alimens cuits dans des vases de plomb ou dans des vases étamés avec un mélange d'étain et de plomb.

Lorsqu'on fait cuire des alimens aeides dans des vases de plomb, ce métal s'oxyde, et l'oxyde formé se combinant avec l'acide produit un sel vénéneux. Si ce sel est soluble on le reconnaîtra à l'aide des réactifs indiqués en parlant de l'acétate de plomb; s'il est insoluble (oxalate, tartrate, etc.), on le traitera par le bicarbonate de potasse, comme il a été dit à la p. 485, ou bien, si l'on veut se borner à démontrer l'existence d'un composé plombique, on carbonisera les alimens avec de l'acide azotique et du chlorate de potasse (voy. p. 449).

Si les alimens ont été cuits dans des vases étamés avec de l'étain et du plomb, on constatera facilement la présence de ces deux métaux en traitant à une douce chaleur dans un tube de verre par l'acide azotique concentré, l'étamage pulvérisé; on obtiendra de l'azotate de plomb soluble et du bioxyde d'étain blanc insoluble (voy. p. 470 et l'article d'étain pour les caractères du bi-oxyde).

Ces étamages peuvent-ils être nuisibles à la santé, par suite de

la dissolution d'une portion du plomb qu'ils renferment et qui aurait été opérée par les acides contenus dans certains alimens? Proust a fait à cet égard un travail dont les résultats me paraissent inadmissibles. Voici comment il s'est exprimé dans le t. Ly11 des Annales de chimie, p. 84. « Les étamages chargés de plomb jusqu'à parties égales ne peuvent être dangereux, puisqu'il suffit au plomb d'être allié à l'étain pour qu'il ne puisse se dissoudre ni dans le jus de limon ni dans le vinaigre, les deux acides dont l'activité pourrait inspirer plus de méfiance. L'étain, plus oxydable que le plomb, se dissout exclusivement dans ces acides, et s'oppose à ce que le second soit attaqué. Le plomb ne pourrait s'approprier un atome d'oxygène sans que l'étain ne le lui enlevât à l'instant.

« Le plomb, lorsqu'il est allié d'étain à parties égales et audelà, ne peut jamais prendre les devans sur le second, s'oxyder et se dissoudre avant lui. Ce même alliage pris intérieurement et à une dose bien plus forte que celle que pourrait avaler toute une famille, lors même que l'étamage ne durerait pas huit jours, n'est pas en état d'exposer, même légèrement, la santé : aussi n'y en a-t-il pas un seul exemple avéré. »

Ces expériences ne s'accordent guère avec celles que j'ai tentées et dont je vais donner un extrait : 16 J'ai exprimé le jus de deux citrons dans une casserole en cuivre que j'avais étamée avec parties égales de plomb et d'étain, et j'ai ajouté 800 grammes d'eau; après trois jours de contact à froid, j'ai filtré et j'ai fait évaporer la liqueur jusqu'à siccité : le produit carbonisé par l'acide azotique a laissé un charbon que j'ai maintenu pendant dix minutes à une chaleur rouge dans la capsule où il avait été fait; les cendres provenant de cette opération contenaient de l'oxyde d'étain et un peu d'oxyde de plomb; car traitées par l'acide azotique bouillant, elles m'ont fourni une dissolution renfermant une petite proportion de plomb; en effet, la liqueur précipitait en jaune par l'iodure de potassium, en brun par l'acide sulfhydrique, et en blanc par le sulfate de potasse; le bi-oxyde d'étain blanc n'avait pas été dissous; mais je me suis assuré de son existence en le dissolvant dans l'acide chlorhydrique. 2º J'ai laissé pendant plusieurs jours 300 grammes d'eau et 100 grammes d'acide acétique dans une casserole étamée avec parties égales de plomb et d'étain, j'ai fait évaporer jusqu'à siccité la liqueur filtrée; le produit carbonisé par l'acide azotique a fourni un charbon que j'ai incinéré; la cendre, mise en contact avec l'acide azotique étendu et bouillant, m'a donné de l'azotate de plomb dans la liqueur, et il est resté du bi-oxyde d'étain. D'où il résulte que l'étamage fait avec parties égales de plomb et d'étain peut céder du plomb à des liqueurs acides et par suite occasionner des accidens toxiques.

Des sirops et des eaux-de-vie clarifiés avec l'acétate de plomb.

Cadet de Gassicourt parle dans un article des Variétés médicales, du danger qu'il y a à s'adresser aux épiciers pour des sirops de miel ou de raisin clarifiés, ainsi que pour les eaux-de-vie rendues incolores. Cette clarification s'opérant à l'aide de l'acétate de plomb, il est de la plus haute importance de ne laisser aucune trace de ce sel dangereux dans la liqueur, et c'est une précaution que ne peuvent pas prendre ces préparateurs étrangers à la chimie: aussi M. Boudet a-t-il reconnu la présence d'une assez grande quantité de plomb dans ces boissons livrées aveuglement au commerce (Journal géné. de Méd., rédigé par Sédillot, t. xliv, p. 321).

L'acétate de plomb contenu dans ces boissons sera facilement reconnu par les réactifs que j'ai indiqués en faisant l'histoire de ce sel (voy. p. 470).

Des émanations saturnines et du plomb métallique.

Les effets délétères des émanations saturnines sont incontestables, quoique celles-ci soient insaisissables par nos réactifs. Wilson et Dubois se sont trompés en disant que l'on apercevait dans le canal intestinal des traces de poussière saturnine; il en est de même de Spangenberg, qui prétendait avoir observé des globules de matières fécales recouvertes de litharge. Mérat et Barruel n'ont point trouvé de plomb dans l'urine ni dans les excrémens d'un individu qui avait succombé à cette maladie. Le sang extrait de la veine cave, du cœur droit et de la veine porte d'un homme mort à la suite de colique de plomb et d'encéphalopathie saturnine, n'a fourni aucune trace de plomb à M. Chevallier. Il en a été de même de l'urine et de la salive de plusieurs malades, analysées par M. Guibourt. M. Devergie dit avoir retiré plus de plomb de plusieurs viscères d'individus morts de la colique des peintres, que des mêmes viscères pris chez des personnes qui avaient succombé à d'autres maladies. Avant d'admettre ce résultat, il faudrait que des expériences beaucoup plus nombreuses que celles qui ont été tentées jusqu'à ce jour, nous eussent fait connaître quelle est la plus forte proportion de plomb que l'on peut obtenir des divers organes de l'économie animale à l'état normal; jusque-là je dirai que l'assertion de mon confrère peut être exacte, mais qu'elle n'est pas prouvée. Je ferai la même réserve pour ce qui concerne la quantité notable de plomb que M. Devergie dit avoir obtenue des muscles du mollet d'un individu qui avait succombé à une arthralgie saturnine.

Dans deux cas d'encéphalopathie saturnine, MM. Guibourt et Devergie sont parvenus à découvrir du plomb en quantité notable dans le cerveau, quoique les procédés suivis par ces deux expérimentateurs ne fussent pas les mêmes; mais nous savons que le cerveau à l'état normal contient du plomb; il ne faut donc pas considérer comme démontré un fait qui ne repose que sur un aussi petit nombre d'expériences.

Quant au plomb métallique en masse ou en poudre grossière, il ne se transforme dans le canal digestif ni en oxyde ni en sel, et il peut être pris impunément. Leroux en a donné à un chien, sans accident aucun, jusqu'à 120 grammes.

Symptômes produits par les divers composés de plomb.

Dès l'année 1814 j'ai établi, je crois péremptoirement, que les symptômes développés par une petite dose d'un sel de plomb introduit dans l'estomac ou par des émanations saturnines, diffèrent sensiblement de ceux qu'occasionne une forte dose du même sel; de là la nécessité d'examiner séparément ces deux ordres de faits.