

vomissement, simplement étendues d'eau froide, ont donné de suite, des réactions décisives. Enfin la teinte verte que présentait la partie liquide de ces mêmes matières de vomissement, devait-elle être considérée comme la couleur naturelle des liquides de l'estomac? Non évidemment, puisque le cyanure jaune de potassium et de fer, y produisait une coloration très-intense et, au bout de peu de temps, un précipité.

Bi-oxide de cuivre. — Le bi-oxide de cuivre existe sous deux états. Anhydre il est noir, pulvérulent, fusible à une haute température, sans décomposition. Le charbon le réduit et le fait passer, soit à l'état métallique, soit à l'état de protoxide, suivant la proportion que l'on en met. Il est insoluble dans l'eau, mais très-soluble dans les acides. Il se dissout dans l'ammoniaque qu'il colore en bleu céleste.

L'hydrate de bi-oxide est bleu; mais une température élevée le décompose et le transforme en bi-oxide anhydre et de couleur noire. Au contact de l'air humide, il passe à l'état de carbonate.

La dissolution du protoxide de cuivre par les sucs gastriques constatée, il est facile de prévoir qu'il devait en être de même pour le bi-oxide. Voulant du reste m'en assurer, j'ai expérimenté de la manière suivante :

J'ai fait avaler à un chien, dans un morceau de bœuf, 0 grammes 7 (14 grains) de bi-oxide de cuivre obtenu du nitrate bien calciné, et lavé avec soin, jusqu'à ce que les réactifs m'aient indiqué sa pureté. Au bout d'une demi-heure, les vomissements étaient survenus; jusqu'à ce moment l'animal avait paru éprouver quelques douleurs.

Les matières de vomissement recueillies, ont été partagées en deux parties : l'une, étendue d'eau distillée froide et filtrée a donné un liquide très-légerement coloré en jaune verdâtre, dans lequel le cyanure jaune de potassium et de fer a déterminé de suite une coloration assez prononcée, en même temps qu'un léger trouble; par le repos se sont déposés de légers flocons ressemblant tout à fait à ceux de cyanure de fer ou de cuivre.

La potasse et l'ammoniaque ont donné une coloration violette; une lame de fer décapé, plongée dans le liquide acidulé, s'est recouverte en peu d'instants d'une légère couche de cuivre.

L'autre partie des matières de vomissement, également étendue d'eau distillée froide, a été mise à bouillir pendant quelques minutes, puis filtrée. Le liquide qui a passé avait encore une couleur jaune verdâtre. Le cyanure jaune de potassium et de fer, la potasse, l'ammoniaque et la lame de fer ont donné avec lui, les mêmes résultats qu'avec le liquide précédent et au même degré d'intensité.

Disons enfin qu'ayant placé deux papiers de tournesol bleu dans la liqueur provenant du traitement à froid, et dans celle provenant du traitement à chaud des matières de vomissement, l'un et l'autre ont été rougis, mais plus promptement et plus fortement celui placé dans la première. Comment expliquer cette différence? L'oxide de cuivre avait sans doute, sous l'influence de la chaleur et de l'ébullition, saturé une plus grande quantité d'acide.

Maintenant le bi-oxide de cuivre avait-il été dissous par les sucs gastriques, ou bien par un acide préexistant dans les aliments auxquels il avait été associé, ou formé à leurs dépens sous l'influence de la chaleur? Ce fait devait être établi par une expérience comparative.

J'ai donc fait un mélange de protoxide, d'eau et de bœuf coupé par petits morceaux; j'ai laissé quelque temps en contact, puis j'ai partagé en deux parties: la première, filtrée à froid, a donné un liquide dans lequel les réactifs n'ont pu déceler la plus petite trace de cuivre en dissolution.

La seconde a été soumise à l'ébullition pendant une demi-heure, puis filtrée; le liquide, tout à fait incolore, n'a rougi que très-faiblement le papier de tournesol.

Le cyanure jaune de potassium et de fer n'y a pas produit de trouble, mais seulement une légère coloration beaucoup plus faible que celle produite dans la liqueur provenant du traitement à froid, des matières de vomissement.

L'ammoniaque ne m'a point donné de caractère bien certain; la potasse une coloration violette, mais excessivement faible; cependant il y avait eu un peu de protoxide dissous, car la lame de fer a présenté une légère couche cuivreuse.

Donc aussi, le bi-oxide de cuivre peut être dissous par les acides qui font partie des sucs gastriques. Si, dans l'expérience comparative, les réactifs m'ont indiqué la présence d'un peu de cuivre en dissolution, c'est qu'évidemment une petite quantité de bi-oxide avait été dissoute par l'acide qui, on le sait, se produit lorsqu'on soumet des matières alimentaires à l'action de la chaleur.

Cette expérience avec le bi-oxide a été répétée sur plusieurs chiens, et j'ai toujours obtenu les mêmes résultats.

Sels de cuivre insolubles.

Les composés de cuivre insolubles deviennent-ils solubles quand ils sont introduits dans l'économie animale?

Carbonate de cuivre. — Le carbonate de cuivre est solide, vert pomme, insipide et insoluble dans l'eau, soluble dans l'ammoniaque; les acides le dissolvent avec effervescence; le charbon le décompose comme les oxides de cuivre.

Parmi les sels insolubles de cuivre, celui-là devait d'abord fixer notre attention: c'est ce sel, en effet, qui se forme sur les statues de bronze exposées au contact de l'air; c'est lui encore qui se produit sur les vases de cuivre dans lesquels on abandonne des matières alimentaires, et qui alors porte vulgairement le nom de vert-de-gris; enfin on le prépare pour les besoins des arts, en décomposant un sel soluble de cuivre par un carbonate alcalin.

Comme souvent lorsqu'on laisse séjourner des aliments dans des vases de cuivre ou des vases mal étamés, il se forme de l'acétate en même temps que du carbonate, et que si, de l'ingestion dans l'estomac de ces aliments, il résultait des accidents, il serait plus naturel, à défaut d'expériences à ce sujet, de les attribuer au premier qu'au second; il était donc

important de constater si le carbonate de cuivre ne pouvait pas y contribuer aussi, en passant à l'état soluble ou même seul les occasionner; c'est pourquoi je l'ai soumis aux expériences suivantes :

Après l'avoir préparé, comme je l'ai dit plus haut, par double décomposition, je l'ai mis bouillir, pour le purifier, avec de l'eau distillée, puis j'en ai fait avaler 0 gram. 7 (14 grains) dans un potage à un chien d'assez forte taille. Vingt minutes après l'animal éprouvait des vomissements.

Procédant toujours de la même manière, j'ai étendu d'une certaine quantité d'eau distillée les matières vomies, puis le liquide filtré a été essayé par les réactifs. La potasse et l'ammoniaque y ont produit une légère coloration bleue; le cyanure jaune de potassium et de fer une couleur rougeâtre assez intense, le sulfhydrate d'ammoniaque une coloration brune également intense; enfin, avec une lame de fer plongée dans la liqueur acidulée, j'ai obtenu une légère couche de cuivre métallique.

Expérience comparative. — Les mêmes quantités de carbonate et de matière alimentaire ont été mélangées, délayées dans de l'eau distillée froide, puis filtrées après quelque temps de contact. Dans le liquide traité par les réactifs, je n'ai pu constater la plus petite trace de cuivre en dissolution. Le même mélange, soumis à l'ébullition et essayé ensuite par les réactifs, a donné le même résultat.

De ces expériences, plusieurs fois répétées, nous concluons donc que le carbonate de cuivre est susceptible de se dissoudre, sous l'influence des liquides qui se trouvent dans l'estomac.

Phosphate de cuivre. — Le phosphate de cuivre se présente ordinairement sous forme d'une poudre bleue, qui conserve sa couleur même par la dessiccation et la calcination; il est soluble dans les acides forts.

Bien que ce sel, par sa nature et ses usages, me semblât devoir être exclu de la classe des poisons fournis par les sels cuivreux, puisque nulle part on ne rapporte d'accidents causés par ce sel, et que, d'un autre côté, il est rangé parmi les sels insolubles, j'ai voulu constater si les liquides contenus dans l'économie animale, pouvaient exercer sur lui quelque influence.

A cet effet, j'ai pris du phosphate de cuivre du commerce, en trochisques et d'une belle couleur bleue. Après l'avoir porphyrisé, je l'ai lavé à plusieurs reprises avec de l'eau chaude, jusqu'à ce que les réactifs aient cessé d'indiquer du cuivre dans la liqueur de lavage; croyant alors avoir un sel parfaitement pur, j'en ai administré 0 gram., 7 (14 grains) dans un morceau de bœuf à un chien de bonne taille. Au bout d'un quart d'heure, l'animal a été pris de vomissements assez violents.

Les matières de vomissement recueillies ont été soumises à l'ébullition pendant un quart d'heure, et le liquide filtré, essayé par le cyanure jaune de potassium et de fer, la potasse, l'ammoniaque, le sulfhydrate d'ammoniaque et la lame de fer, a démontré que le phosphate de cuivre avait subi de l'altération, qu'une partie était passée à l'état soluble.

Voulant faire, comme dans le cas précédent, l'expérience comparative, afin de voir si la matière ali-

mentaire seule n'était pas capable de réagir sur le sel que j'expérimentais, je l'ai fait bouillir avec ce sel; le liquide filtré donna avec les réactifs des colorations aussi intenses que le liquide des matières de vomissement.

D'où cela pouvait-il provenir? le phosphate de cuivre avait-il subi de l'altération par l'action de l'ébullition, ou la matière alimentaire seule pouvait-elle avoir exercé assez d'influence pour la dissoudre? Fort de mes résultats précédents, je me suis arrêté à la première idée. J'ai donc fait bouillir du phosphate de cuivre avec de l'eau distillée, au bout d'un quart d'heure j'ai laissé reposer, et dans une petite quantité du liquide filtré, j'ai versé du cyanure jaune de potassium et de fer; j'ai obtenu de suite une coloration aussi intense qu'avec un sel soluble de cuivre. Ce même liquide essayé par le papier de tournesol l'a rougi promptement; j'ai fait bouillir de nouveau mon sel après avoir décanté tout le liquide et l'avoir remplacé par de nouvelle eau distillée. A diverses reprises j'ai essayé par le cyanure jaune de potassium et de fer, toujours j'ai obtenu des colorations très-intenses. Je ferai observer que j'ai eu soin, à chaque fois, de décanté tout le liquide après avoir laissé reposer, et de le remplacer par de nouvelle eau distillée.

Au bout d'un certain temps, j'ai pu remarquer qu'une partie du phosphate avait changé de couleur, était passée du bleu au vert. En continuant l'opération, j'ai fini par obtenir une poudre cristalline entièrement verte et un liquide qui ne donnait plus aucune coloration, par les réactifs des sels de cuivre. Examinée au microscope, cette poudre cristalline présentait des prismes droits à base carrée; mais quelle était la nature de cette poudre? Il paraît évident que, par suite de l'ébullition prolongée, le phosphate de cuivre s'est transformé en sous-phosphate très-basique et en un autre phosphate très-acide. Cette réaction est tout à fait analogue à celle qui se produit lorsqu'on traite quelques sels par l'eau bouillante, particulièrement le sulfate et l'azotate de mercure. Je crois que cette décomposition des sels de cuivre n'avait pas été indiquée jusqu'ici, si ce n'est cependant pour l'acétate de cuivre bi-basique.

Voulant, par une nouvelle expérience, constater quel était le temps nécessaire pour transformer ainsi le phosphate de cuivre, et quelle quantité pouvait passer à l'état de phosphate acide, j'ai opéré, comme je l'ai dit plus haut, sur 20 gram. de phosphate du commerce, et je me suis assuré qu'il ne fallait pas moins de six heures de traitement par l'eau bouillante, pour obtenir une poudre verte cristalline et un liquide ne donnant plus rien aux réactifs. D'un autre côté, ces 20 gram. employés m'ont donné 11 gram., 6 de phosphate basique, par conséquent 9 gram., 4 de phosphate acide.

Soumettant à l'ébullition dans un ballon de verre, j'ai remarqué que plus le sel approchait de son état de pureté, moins les soubresauts devenaient violents, et qu'à la fin ils cessaient entièrement, l'ébullition se faisant avec facilité.

Ce fait peut s'expliquer, en observant que, dans le principe j'opérais sur une matière en poudre fine qui se tassait au fond du ballon et livrait difficile-

ment passage à la vapeur, tandis qu'obtenant pour produit un sel formé de particules cristallines et dont la cristallisation s'était opérée au sein même du liquide; ces particules, à mesure qu'elles se produisaient, donnaient un plus libre passage à la vapeur, par conséquent l'ébullition devait se faire plus facilement.

La liqueur provenant des divers traitements du phosphate par l'eau, a laissé déposer, par l'ébullition, une poudre bleue, complètement insoluble dans l'eau. Cette poudre doit encore être un autre phosphate de cuivre contenant une quantité de base différente de celle du phosphate vert. La liqueur est toujours restée fortement acide.

C'est sur ce sous-phosphate de cuivre vert et soumis fort longtemps à l'action de l'eau bouillante que j'ai expérimenté.

J'en ai mis 0 gram., 6 (12 grains) dans un morceau de bœuf que j'ai fait avaler à un chien. Un quart d'heure après, des vomissements assez violents, sont survenus, et se sont répétés à plusieurs reprises. La première fois, ils se composaient de la matière alimentaire qui avait été donnée et dans laquelle on apercevait quelques vers; les autres fois, la matière rendue avait une couleur analogue à celle de la bile.

Ces matières de vomissement ont été recueillies, étendues d'eau distillée, mises à bouillir pendant quelques minutes, filtrées et le liquide essayé par les réactifs.

Le cyanure jaune de potassium et de fer y a déterminé une couleur rougeâtre assez intense, la potasse et l'ammoniaque une coloration violette, le sulfhydrate d'ammoniaque une couleur brun jaunâtre; enfin une lame de fer plongée dans la liqueur acidulée s'est recouverte, au bout de quelque temps, d'une couche de cuivre.

Dans le liquide des matières de vomissement filtrées à froid, les réactifs avaient donné les mêmes résultats, mais avec moins d'intensité.

Pour être certain que la matière alimentaire n'avait nullement influé sur la solubilité de ce phosphate basique, non plus que l'action de l'ébullition, et que seuls les sucs gastriques avaient été assez puissants pour réagir sur son excès de base, j'ai mêlé ensemble du bœuf coupé par petits morceaux, du phosphate de cuivre et de l'eau; après quelques instants de contact, j'ai filtré une partie de ce mélange, et j'ai essayé la liqueur par les réactifs: ils ne m'ont rien indiqué; ils se sont comportés de la même manière dans le liquide de l'autre partie du mélange mis à bouillir et filtré.

C'est donc un fait bien établi, que les sucs gastriques sont assez puissants pour déterminer la solubilité du phosphate de cuivre basique, quand ils se trouvent en contact avec lui. Sans doute il n'est pas probable que le pharmacien soit jamais appelé à constater un empoisonnement par ce sel, et les documents apportés par ces expériences peuvent paraître en ce sens de très-peu d'importance; mais comme mon but était de constater l'influence des liquides contenus dans l'estomac sur les sels de cuivre insolubles, je ne devais pas le passer sous silence.

Quant au phosphate de cuivre du commerce, ce

sel doit-il être regardé comme poison? Évidemment, oui. Je l'ai administré plusieurs fois, et toujours il a provoqué des vomissements.

Sels solubles de cuivre.

Les composés de cuivre solubles peuvent-ils devenir insolubles, quand ils sont introduits dans l'économie animale?

Cette question n'est pas moins importante que la précédente; car, s'il était vrai que les liquides ou les matières contenues dans l'estomac ou enfin l'estomac lui-même, fussent capables d'exercer assez d'influence sur les sels de cuivre solubles, pour les faire passer à l'état insoluble; si quelquefois la dose de poison administré avait été peu considérable, le délit pourrait être très-difficile à constater; le lavage des matières contenues dans l'estomac, celui de l'estomac lui-même, deviendraient des moyens insuffisants d'expérimentation, et il faudrait recourir à d'autres procédés.

Acétate de cuivre neutre. — L'acétate de cuivre neutre, cristaux de Vénus, verdet cristallisé, est solide, ordinairement recouvert d'une efflorescence bleuâtre ou verdâtre, d'une saveur styptique. Il est entièrement soluble dans l'eau, traité par l'acide sulfurique, il dégage des vapeurs d'acide acétique; soumis à l'action de la chaleur dans un tube fermé à l'une de ses extrémités, il donne du cuivre métallique par la décomposition de l'acide acétique et de produits gazeux; il présente d'ailleurs avec les réactifs, tous les caractères des sels de cuivre.

Après avoir dissous dans la plus petite quantité d'eau possible 1 gram., 5 (24 grains) d'acétate de cuivre neutre, j'ai fait avaler, de force, cette dissolution à un chien de taille ordinaire, auquel j'avais eu soin de donner à l'avance une certaine quantité d'aliments; puis je lui ai lié fortement la gueule pour empêcher les vomissements. Dans les expériences de ce genre, je préfère ce moyen à la ligature de l'œsophage, opération toujours sanglante, et qui, demandant un certain temps, peut quelquefois permettre de rejeter par le vomissement les matières ingérées dans l'estomac, surtout lorsque le poison a une saveur aussi désagréable que celui sur lequel j'expérimentais.

L'animal mort a été ouvert au bout de vingt-quatre heures, pour enlever l'estomac et les intestins. L'estomac m'a paru phlogosé dans toute son étendue; après l'avoir lié à ses deux extrémités, j'ai retiré les matières qui y étaient contenues, et je l'ai étendu pour l'examiner. J'ai remarqué que sa paroi intérieure était recouverte d'une matière pulvérulente qui s'enlevait facilement avec le couteau; c'était, je pense, la membrane muqueuse de l'estomac qui avait été désorganisée par suite de l'inflammation occasionnée par le poison. Je n'y ai point remarqué d'ulcérations.

L'estomac, coupé par petites lanières, a été mis à bouillir avec de l'eau distillée, jusqu'à ce que les réactifs aient cessé d'indiquer du cuivre en dissolution. Alors la partie solide a été partagée en deux parties, l'une pour être traitée par l'acide azotique, l'autre pour être incinérée et essayée comme nous le dirons plus bas.

Les matières contenues dans l'estomac ont été également soumises plusieurs fois à l'action de l'eau bouillante; mais ici s'est présenté à l'observation un fait important. Les réactifs n'indiquaient plus la moindre trace de cuivre dans la liqueur, et cependant on voyait, à sa surface, surnager de petits globules de matière grasse colorés en vert. J'ai enlevé ces globules par décantation pour les soumettre à un examen particulier.

J'ai incinéré dans un creuset, les matières solides trouvées dans l'estomac. Le produit de l'incinération traité à chaud, par l'acide azotique étendu, puis filtré, a donné une dissolution de couleur légèrement bleuâtre; cette dissolution a été évaporée à siccité pour chasser l'excès d'acide; le produit de l'évaporation repris par l'eau, ne s'est pas dissous en totalité; il est resté un dépôt bleuâtre, probablement de phosphate de chaux mêlé de phosphate de cuivre, tous deux dissous d'abord par l'acide azotique, puis précipités par l'évaporation.

Quoi qu'il en soit, le liquide essayé par les réactifs a donné avec le cyanure jaune de potassium et de fer une couleur rougeâtre très-intense, et au bout de quelques instants un dépôt assez abondant; avec l'ammoniaque une coloration bleu céleste, avec le sulfhydrate d'ammoniaque, une coloration brune.

Une lame de fer plongée dans la liqueur acidulée, a présenté la couleur du cuivre.

La partie de l'estomac incinérée a été traitée de la même manière; les réactifs ont donné les mêmes résultats, mais moins prononcés.

L'autre partie a été dissoute par l'acide nitrique à chaud; la liqueur filtrée a été évaporée à siccité pour chasser l'acide en excès. Le produit de l'évaporation repris par l'eau, m'a donné une dissolution colorée dans laquelle je n'ai pu découvrir la plus petite trace de cuivre, même par la lame de fer.

Quant aux globules soumis à l'incinération et aux traitements subséquents, ils ont donné un liquide dans lequel le cyanure jaune de potassium et de fer, la potasse, l'ammoniaque et la lame de fer ont démontré la présence d'un peu de cuivre en dissolution.

Ce qui prouve que dans ces globules, le sel de cuivre se trouvait à un état tel qu'il ne pouvait être découvert par les moyens ordinaires, qu'il y était à l'état de combinaison intime.

Sulfate de cuivre. — Cette première expérience faite, il était nécessaire de la répéter sur un sel de cuivre composé de deux éléments dont l'affinité fût plus grande, c'est-à-dire de décomposition moins facile, le sulfate par exemple.

Le sulfate de cuivre est un sel solide, inodore, cristallisé, de couleur bleue quand il est hydraté, blanc quand il est anhydre; sa saveur est styptique. Il est très-soluble dans l'eau, et sa dissolution se comporte avec les réactifs comme celle des autres dissolutions de cuivre; mais elle s'en distingue en ce qu'elle donne avec l'azotate de baryte un précipité blanc, insoluble dans l'eau et dans l'acide azotique, et avec l'eau de baryte un précipité blanc bleuâtre, dont la partie bleue est soluble dans le même acide.

J'ai fait avaler à un chien de forte taille, 8 grammes (2 gros) de sulfate de cuivre, dissous dans une

petite quantité d'eau, et je lui ai lié fortement la gueule. Quelques instants après il a fait de violents efforts pour vomir: il rendait, par les narines, une assez grande quantité de mucosités verdâtres; ses excréments étaient de même couleur. Au bout de trois quarts d'heure il a succombé.

Cinq jours après je l'ai ouvert; son estomac m'a paru plus enflammé que celui du chien soumis à l'expérience précédente, ce qui du reste ne devait pas surprendre, eu égard à la quantité plus grande de poison administré. Je l'ai enlevé avec les intestins, et j'ai abandonné le tout pendant trois semaines. Au bout de ce temps, j'ai retiré les matières solides contenues dans l'estomac; ces matières devaient être et étaient en effet fortement colorées; aussi a-t-il fallu les faire bouillir un grand nombre de fois, avec de l'eau distillée, pour enlever tout le sulfate qu'elles pouvaient retenir. Je n'ai point remarqué, comme dans le cas précédent, de globules colorés surnager le liquide.

Quand elles ont été bien lavées, l'incinération et les traitements indiqués ont été employés, et m'ont donné une dissolution dans laquelle le cyanure jaune de potassium et de fer, a déterminé une coloration rougeâtre, mais faible; l'ammoniaque une très-légère couleur bleue, le sulfhydrate d'ammoniaque une coloration brune aussi très-faible; la lame de fer s'est pourtant recouverte d'une couche de cuivre bien visible.

Une partie de l'estomac bien lavé, traitée par l'acide azotique, ne m'a pas donné de résultat satisfaisant.

L'autre partie incinérée, traitée par l'acide azotique, la dissolution évaporée reprise par l'eau, a donné un liquide avec lequel les réactifs ont donné des colorations, mais excessivement faibles; pourtant il y avait du cuivre, car la lame de fer en a présenté.

De ces expériences, il résulte donc que les sels solubles de cuivre peuvent en partie devenir insolubles lorsqu'ils sont introduits dans les voies digestives, et la cause de ce phénomène doit, sans aucun doute, être attribuée aux liquides, qui dans cette circonstance, agissent comme l'albumine sur les sels de cuivre.

L'incinération doit donc toujours être employée pour rechercher les composés cuivreux dans les cas de chimie légale, et les résultats que nous avons obtenus prouvent combien ce procédé est préférable au traitement direct par l'acide azotique. Toutefois il demeure évident que le sulfate de cuivre passe plus difficilement à l'état insoluble que l'acétate de cuivre; et en effet, bien qu'il eût été administré en plus grande quantité, bien qu'il fût resté plus longtemps en contact avec les matières contenues dans l'estomac, on a vu qu'il a donné avec les réactifs des résultats beaucoup moins prononcés que ceux présentés par l'acétate de cuivre.

Ces faits constatés, j'ai cru devoir borner là mes expériences sur le passage à l'état soluble dans l'économie animale des composés cuivreux, généralement regardés comme insolubles, et sur le passage à l'état insoluble de ces mêmes composés solubles, et pouvoir en conclure que tous les sels de cuivre possédaient la même propriété, puisque j'ai opéré

tout à-la-fois et sur un de ceux qui sont le plus facilement décomposables et sur un de ceux dont les éléments sont les plus difficiles à dissocier; désirant rendre ce travail aussi complet que possible, j'ai cru aussi devoir examiner quels sont les inconvénients attachés à l'emploi des vases de cuivre dans l'économie domestique, et quels sont enfin les procédés à employer pour parvenir à reconnaître la présence des composés cuivreux, dans les cas d'empoisonnement.

§ II. USAGES ÉCONOMIQUES DU CUIVRE.

Depuis longtemps on emploie le cuivre dans les usages culinaires, et malgré les dangers auxquels il expose tous les jours, on n'a pu réussir à faire généralement adopter un métal d'un emploi plus avantageux sous le rapport hygiénique, tellement son usage est répandu et telle est l'habitude que l'on a de s'en servir.

Les annales de la médecine fournissent en effet une multitude d'observations, sinon d'empoisonnements, du moins d'accidents fort graves arrivés pour avoir usé d'aliments, tantôt ayant refroidi, tantôt seulement ayant été préparés dans des vases de cuivre, alors que ces aliments contenaient des matières grasses ou des acides.

Nous avons établi précédemment que le cuivre, tant qu'il était à l'état métallique, ne pouvait avoir une action délétère sur nos organes. Avec quelques précautions on pourrait donc se mettre à l'abri de tout danger; il suffirait pour cela de nettoyer fréquemment les vases faits de ce métal pour enlever la couche d'oxide formée par l'air humide, et de n'y laisser séjourner aucun corps gras, huileux, acide ou alcalin; mais on a préféré avoir recours à l'étamage.

Le plus ordinairement les vases de cuivre sont étamés, c'est-à-dire recouverts d'une couche d'étain contenant tantôt une certaine quantité de plomb, tantôt une certaine quantité de fer. Ces vases, lorsque l'étamage est bien fait, n'offrent plus alors les inconvénients qui peuvent résulter de l'emploi du cuivre seul. Sans doute lorsqu'ils se trouvent dans les conditions que nous avons indiquées, il y a toujours oxidation et formation d'un sel; mais comme l'étain est plus facilement oxidé que le cuivre, il est attaqué de préférence; or, comme l'oxide et les sels d'étain sont beaucoup moins vénéneux que les mêmes composés de cuivre, il n'y aurait donc aucun danger à se servir des vases faits de ce métal si l'étamage était indestructible; mais il n'en est pas ainsi, car, sans parler du frottement et du récurage qui chaque jour diminuent l'épaisseur de la lame d'étain, les matières alimentaires réagissent aussi sur lui: il arrive donc une époque où une certaine quantité de cuivre peut être mis à nu, et alors on se trouve exposé à tous les dangers qu'offre le cuivre, qui peut alors s'oxidier.

Il est quelques substances alimentaires préparées dans des vases de cuivre dont la coloration paraît être due évidemment à une certaine quantité de ce métal en dissolution, tels sont l'oseille et les épinars. L'expérience de tous les jours nous démontre

qu'ils sont très-verts quand ils ont été préparés dans des vases de cuivre non étamés, et jaunes quand ils l'ont été dans des vases d'une autre nature. On a indiqué pour reconnaître la présence du cuivre, dans ces circonstances, l'emploi d'une lame de fer parfaitement décapée au moyen de la cendre ou du sable. Sur cette lame il se dépose une couche de cuivre métallique.

Il est un fait assez curieux, c'est que ces matières ainsi chargées de cuivre, et qui dans quelques circonstances produisent des accidents, des indispositions assez graves, peuvent dans d'autres cas être sans action sur l'économie animale.

M. Planche a eu l'occasion d'observer ce cas particulier sur de l'oseille; il a vu de plus que dans cette oseille, qui avait une couleur verte magnifique, et qui contenait une quantité de cuivre assez notable pour en déposer sur une lame de fer, le cyanure jaune de potassium et de fer, ordinairement si sensible, ne donnait aucune réaction; ce qui prouve que lorsque le cuivre est ainsi masqué dans ses réactions par certaines substances végétales, les réactifs ordinaires ne sont plus suffisants: il faut toujours avoir recours à la lame de fer, à l'incinération et au traitement par l'acide azotique.

Qui ne sait pas aussi que la couleur verte des cornichons est due à de l'acétate de cuivre, et que cet acétate se produit, en faisant bouillir le vinaigre dans lequel on doit les laisser macérer dans un vase de cuivre; du reste le procédé pour le reconnaître est toujours le même. Il suffit de placer dans un cornichon une aiguille bien décapée: on la verra se recouvrir au bout de quelques instants d'une légère couche de cuivre.

En pharmacie on est dans l'usage de se servir de vases de cuivre pour la préparation de quelques médicaments: cet emploi peut avoir des inconvénients. Rien ne dit, par exemple, que l'on ne pourrait pas trouver du cuivre dans certains extraits préparés par évaporation lente, dans des bassines faites de ce métal, puisque ces extraits peuvent contenir des sels. Le suc de réglisse, on le sait, renferme presque toujours du cuivre, et ce métal s'y trouve parce qu'on s'est servi d'une spatule en fer qui a détaché des particules cuivreuses pour empêcher l'extrait de prendre au fond de la bassine.

On a vu dans quelques circonstances l'eau de fleur d'oranger déterminer des accidents: ces accidents étaient dus à l'acétate de cuivre qu'elle tenait en dissolution. En effet, dans le midi de la France, on se sert d'estagnons en cuivre pour la conservation des eaux de fleurs d'oranger; or, comme au bout de quelque temps, il se développe dans ces vases de l'acide acétique, cet acide réagit sur le cuivre et en dissout une certaine quantité. Les réactifs ordinaires des sels de cuivre peuvent servir à constater la présence de cet acétate.

Le cuivre existe dans un grand nombre de substances organisées; c'est ce qui résulte des expériences de Meissner, Vauquelin et Sarzeau. Ce dernier dit l'avoir trouvé dans le blé, le son, le riz, le sarrasin, le seigle, l'orge et l'avoine; mais il peut arriver quelquefois qu'il s'y rencontre accidentellement. Ainsi M. Thiellen l'a trouvé dans du pain qu'il avait été chargé d'analyser par les autorités de La

Rochelle, et il a vu que, dans cette circonstance, sa présence était due à ce que différentes pièces de cuivre qui composaient un moulin, avaient perdu, par le frottement, une certaine quantité de métal, qui une fois dans la farine, était passé par la fermentation à l'état salin.

En 1829 et 1850, on a aussi constaté la présence du cuivre dans le pain, en France et surtout en Belgique. Les expériences à ce sujet, dues à MM. Kuhlmann, Barruel, Chevallier, et Gaultier de Claubry nous ont appris qu'il s'y trouvait, parce que les boulangers avaient mêlé à leur farine une certaine quantité de sulfate de cuivre, dans le but de communiquer au pain plus de blancheur.

Pour analyser du pain ainsi falsifié, M. Orfila conseille le procédé suivant: on commence par incinérer la masse dans un creuset, on obtient ainsi des cendres bleuâtres dont la coloration est due à du phosphate de cuivre. En effet, les matières organiques contenant toujours des phosphates, par double décomposition, il doit se former du phosphate de cuivre. Ce phosphate, réduit par le charbon à l'état de phosphure, passe de nouveau à l'état de phosphate par son exposition à l'air; il suffit alors de traiter cette cendre par l'eau aiguisée d'acide sulfurique, et d'essayer le liquide filtré par les réactifs.

Depuis longtemps les vases et les tonneaux de cuivre sont interdits aux marchands de vins et liquoristes pour la conservation des vins, eaux-de-vie et liqueurs: on conçoit en effet que leur emploi pourrait offrir des inconvénients très-graves. C'est déjà trop de permettre l'usage des robinets de cuivre.

Du reste, l'autorité exerce à cet égard une surveillance active; mais qu'il me soit permis de faire observer que cette surveillance devrait, non-seulement se porter sur les vases qui renferment les liquides mais sur les liquides eux-mêmes.

L'expérience en effet m'a démontré d'une manière positive, que quelques liquoristes avaient recours aux préparations cuivreuses pour donner une couleur plus verte à certains fruits, les prunes à l'eau-de-vie par exemple.

Frappé de l'intensité de cette coloration, j'ai expérimenté sur ces fruits pris en différents endroits, et il m'a suffi d'enfoncer une aiguille bien décapée, partie dans le fruit, partie dans le liquide, pour voir cette aiguille se recouvrir au bout de deux à trois heures d'une couche de cuivre bien visible. J'avais supposé, et j'ai su depuis que le sel employé était du sulfate de cuivre.

Le cuivre en se combinant aux divers métaux, forme plusieurs alliages. Parmi ces alliages quelques-uns sont employés dans l'art culinaire: ainsi le maillechort composé de cuivre, de zinc et de nickel.

M. le docteur Tessereau a rapporté l'observation d'un accident assez grave arrivé à une dame qui s'était servie d'une cuillère en maillechort, abandonnée dans une circonstance où elle s'était oxidée, et en a conclu le rejet de ce métal des usages domestiques. M. Chevallier a émis une opinion contraire; il pense que le métal qui avait causé l'empoisonnement n'était pas de véritable maillechort, mais un alliage

venu comme tel, ainsi qu'il arrive très-souvent. M. D'Arcet préfère même le maillechort à l'argenterie à bas titre.

§ III. PROCÉDÉS A EMPLOYER POUR CONSTATER UN EMPOISONNEMENT PAR UN COMPOSÉ CUIVREUX.

Avant de faire connaître les procédés à employer pour découvrir le cuivre dans des cas de chimie légale, il est nécessaire de donner les caractères essentiels de quelques sels cuivreux que nous n'avons pas soumis aux expériences précédentes sur les sels solubles. Ces composés sont l'azotate de cuivre, le sulfate de cuivre ammoniacal et le sous-acétate de cuivre ou vert-de-gris.

Azotate de cuivre.—L'azotate de cuivre se présente sous forme de cristaux prismatiques, fins, semblables à des aiguilles et d'une belle couleur bleue. Il a une saveur âcre, caustique. Mis sur des charbons ardents, il se dessèche et détonne avec scintillation. Chauffé dans un creuset, il donne de l'oxide et des vapeurs rutilantes, en laissant pour résidu, une poudre noire de deutoxide de cuivre. Mis en contact avec l'acide sulfurique concentré, il laisse dégager des vapeurs intenses. Il est très-soluble dans l'eau; sa dissolution présente les caractères des autres sels cuivreux.

Son action sur l'économie animale est très-prompte et très-énergique. On a constaté que 0 gram. 5 (6 gr.) pouvaient tuer un chien en moins d'un quart d'heure; ce qui prouve que les sels de cuivre sont d'autant plus vénéneux, que les acides avec lesquels le cuivre est combiné, sont plus forts et plus solubles.

Sulfate de cuivre ammoniacal.—Le sulfate de cuivre ammoniacal est liquide, d'un beau bleu céleste; il verdit le sirop de violettes et répand une odeur d'ammoniaque. Sa dissolution se comporte avec les réactifs comme celle des autres dissolutions de cuivre; son caractère distinctif est de donner immédiatement, avec l'acide arsénieux, un précipité vert d'arsénite de cuivre (vert de Scheele); la potasse et la soude en dégagent l'ammoniaque, et précipitent le deutoxide de cuivre hydraté.

Sous-acétate de cuivre.—Le sous-acétate de cuivre (vert-de-gris) est un composé d'acétate neutre et d'hydrate de deutoxide; on y trouve aussi du cuivre métallique et des rafles du raisin qui a servi à sa préparation.

Il se présente ordinairement en poudre ou en masse d'un blanc bleuâtre; sa saveur est âcre, stiptique, cuivreuse. Traité par l'eau froide, l'acétate neutre se dissout, et il reste un dépôt d'hydrate de deutoxide et de matières étrangères insolubles. La dissolution de couleur verte offre aux réactifs les caractères des sels cuivreux. L'eau bouillante dissout également l'acétate neutre, mais elle fait passer le deutoxide hydraté à l'état d'oxide anhydre noir.

Soumis à l'action de la chaleur, il se décompose, et donne du cuivre métallique, en même temps que des produits volatils. L'acide sulfurique, versé sur ce sel, dégage des vapeurs d'acide acétique reconnaissable à leur odeur.

Lorsqu'il est appelé pour constater un empoisonnement, le pharmacien légiste peut se trouver dans