

blancs et mats disséminés sur toute la surface de la membrane muqueuse, et plusieurs plaques de même couleur; celles-ci formées par une lame excessivement mince de mucus pouvaient être facilement enlevées en les frottant avec un linge propre, tandis que les points blancs résistaient à ce frottement. En faisant bouillir l'estomac pendant un quart d'heure avec de l'eau distillée, les points blancs ne subissaient aucune altération, et l'eau ne renfermait point de traces de sel de plomb. L'acide azotique faible laissé pendant une demi heure à froid sur une portion d'estomac ainsi traitée par l'eau bouillante, donnait une dissolution qui contenait une petite quantité de plomb, tandis que le même acide bouillant fournissait au bout d'une demi heure un liquide jaune huileux, qui étant refroidi pour en séparer la graisse, filtré et saturé par le carbonate de potasse, acquérait une couleur orangée, brunissait à l'instant même par l'acide sulfhydrique, et laissait déposer au bout de quelques minutes une quantité notable de sulfure de plomb noir. En disséquant attentivement la membrane séreuse de l'estomac et en l'enlevant, on voyait que la portion de la tunique musculieuse qui lui correspondait verdissait assez promptement par son immersion dans l'acide sulfhydrique liquide; mais il ne se développait aucun point noir, même au bout de vingt-quatre heures; tandis que le même acide versé sur la membrane muqueuse, laissait apercevoir cinq minutes après, et à l'œil nu une prodigieuse quantité de ces points, qui n'étaient évidemment autre chose que les houpes vilieuses de la membrane noircies par du sulfure de plomb. Trente-huit jours après avoir retiré cette portion d'estomac du bain hydrosulfurique, et lorsque déjà la dessiccation l'avait réduite à un très-petit volume, on voyait encore facilement à l'œil nu le pointillé noir dont je parle.

Les intestins placés dans de l'acide sulfhydrique liquide, cinq minutes après l'ouverture de l'abdomen, et après avoir été lavés avec une grande quantité d'eau distillée, jusqu'à ce que le liquide ne contient plus de sel de plomb, étaient verdâtres, au bout de quelques minutes; vingt-quatre heures après leur immersion dans le liquide, la couleur verte était plus prononcée et l'on voyait çà et là, mais très-épars, quelques points noirs de sulfure de plomb.

Sixième expérience. Le troisième chien dont il a déjà été fait mention (Voyez expérience 1<sup>re</sup>) n'a été pendu que le 2 octobre, c'est-à-dire dix-sept jours après le commencement de l'expérience, jusqu'alors il avait mangé et bu comme à l'ordinaire, et ne paraissait pas malade. L'estomac et les intestins, lavés avec soin et débarrassés à l'aide d'un linge fin du mucus qui tapisse l'intérieur, ne présente aucune trace de points blancs. L'acide sulfhydrique liquide, au milieu duquel on le laisse pendant deux heures, ne développe aucun point noir. Si, alors on fait bouillir ces viscères pendant une demi heure avec de l'acide azotique à 50 degrés étendu de son volume d'eau, et qu'on laisse refroidir la liqueur pour en séparer la graisse qui ne tarde pas à se figer; si on filtre la liqueur, qu'on la fasse évaporer pour chasser l'excès d'acide, et qu'on la sature par du carbonate de potasse, on verra en traitant la dissolution par l'acide sulfhydrique qu'il se forme à l'in-

stant même un précipité brun foncé abondant de sulfure de plomb; il suffit en effet de le chauffer avec de l'acide azotique faible pour obtenir de l'azotate de plomb, que précipitent en noir, en blanc et en jaune l'acide sulfhydrique, le sulfate de soude et de chromate de potasse.

Septième expérience. Le 17 septembre, à dix heures du matin, on a fait avaler à un chien robuste de moyenne taille, 12 grains d'acétate de plomb neutre finement pulvérisé. Deux heures après, l'animal, qui n'avait point vomé, a été pendu, placé dans une boîte de sapin, et enterré à quatre pieds de profondeur dans le jardin attenant à l'école pratique de la faculté. L'exhumation du cadavre a eu lieu le 3 octobre. Ouverture du cadavre. L'estomac contient un liquide noirâtre dans lequel nagent des flocons muqueux de même couleur; la surface interne de ce viscère offre dans presque toute son étendue des plaques, des traînées et une innombrable quantité de points noirs formés par du sulfure de plomb; résultat évident de la réaction de l'acide sulfhydrique qui s'est développé pendant la putréfaction de l'animal, sur le composé blanc de plomb et de matière organique.

Huitième expérience. On a pendu un chien de moyenne taille; on a extrait l'estomac, après avoir appliqué deux ligatures, l'une au-dessus du cardia et l'autre au delà du pylore. Dès que ce viscère a été parfaitement refroidi, on a pratiqué un petit trou à sa partie supérieure et on a introduit 6 grains d'acétate de plomb neutre, dissous dans une once d'eau distillée. Au bout de deux heures, on a fendu cet estomac et l'on en a retiré un liquide incolore, sans mélange notable de mucus, tandis que constamment dans les expériences faites sur les animaux vivants, avec la même dose de sel, le liquide avait été trouvé jaune et troublé par des flocons muqueux de la même couleur: ce liquide renfermait encore beaucoup d'acétate de plomb. L'estomac a été parfaitement lavé avec de l'eau distillée, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne se colorassent plus par l'acide sulfhydrique. Dans cet état, on voyait çà et là un très-petit nombre de points blancs semblables à ceux qui ont été décrits aux expériences première, deuxième et troisième; en immergeant le viscère dans un bain d'acide sulfhydrique, ces points noircissaient et ne pouvaient être que fort difficilement détachés avec un scalpel; mais il existait sur toute la surface de la membrane interne, du mucus de couleur vert bouteille que l'on enlevait facilement en frottant avec un linge; ce mucus traité par l'acide azotique faible et bouillant, fournissait de l'azotate de plomb. Les portions de l'estomac, dépourvues de points noirs, parfaitement débarrassées de ce mucus, ayant bouilli pendant une heure environ avec de l'acide azotique étendu d'eau, ont fourni une liqueur jaune qui, refroidie et séparée de la graisse, a été filtrée, évaporée et saturée par du carbonate de potasse; elle offrait alors une couleur orangée et brunissait instantanément, sans se troubler par l'addition de l'acide sulfhydrique. Six jours après, elle n'avait encore laissé déposer aucune trace de sulfure de plomb.

Neuvième expérience. Une portion d'estomac de chien, bien lavée avec de l'eau distillée, a été

laissée pendant une heure dans un solum de 12 grains d'acétate de plomb dissous dans une once d'eau distillée. Le fragment ne présentait, au sortir de la dissolution, aucun point blanc, mais il avait acquis une teinte blanchâtre uniforme. Lavé à plusieurs reprises avec de l'eau distillée, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne se colorassent plus par l'acide sulfhydrique, il a été traité, pendant une demi heure, avec de l'acide azotique étendu d'eau et bouillant; le solum huileux et jaune a été filtré, après avoir été refroidi, pour en séparer la graisse; la liqueur filtrée a été évaporée, saturée par du carbonate de potasse et mise en contact avec l'acide sulfhydrique, le chromate de potasse et le sulfate de soude qui y ont démontré la présence du plomb.

Dixième expérience. On a immergé et laissé, pendant plusieurs heures, dans un bain d'acide sulfhydrique, des estomacs et des intestins d'homme et de chien; les tissus ont acquis une couleur verdâtre, et l'on voyait trois petits points noirs sur la membrane muqueuse de l'estomac et deux autres dans le canal intestinal; ces points, bien différenciés de ceux qui ont été précédemment décrits, s'enlevaient facilement avec le doigt, et n'étaient point formés par du sulfure de plomb.

Onzième expérience. Lorsqu'on fait bouillir, pendant une demi heure, le canal digestif d'un chien, avec de l'acide azotique à 50 degrés, étendu de son volume d'eau, et qu'après avoir filtré et évaporé pendant un certain temps le liquide, on le sature par du carbonate de potasse, l'acide sulfhydrique produit dans la liqueur, au bout de quelques heures, un précipité roussâtre qui ne contient pas de sulfure de plomb.

Douzième expérience. Si l'on incinère le canal digestif d'un chien, et que l'on traite les cendres d'abord par l'acide chlorhydrique bouillant, puis par l'eau régale, on obtient deux dissolutions que l'acide sulfhydrique précipite en brun; ces précipités, composés de sulfure de plomb et de sulfure de cuivre, lorsqu'ils ont été bien lavés et traités par l'acide azotique, fournissent des dissolutions presque incolores d'azotate de plomb et de cuivre; on peut réunir ces deux dissolutions, et, à l'aide du sulfate de soude, précipiter le plomb à l'état de sulfate, et séparer le sel de cuivre par la filtration. Les proportions de cuivre et de plomb retirées du canal digestif des chiens sont excessivement minimes.

Conclusions. Il résulte des expériences qui précèdent:

1<sup>o</sup> Qu'il suffit de deux heures pour que l'acétate et l'azotate de plomb, donnés à petite dose, développent sur la membrane muqueuse de l'estomac des chiens vivants, et quelquefois même sur celle des intestins, une altération particulière, visible à l'œil nu, et qui consiste en une série de petits points d'un blanc mat, tantôt réunis dans le sens de la longueur et formant des espèces de traînées sur les plis de la membrane, tantôt disséminés sur toute la surface du tissu. Ces points, évidemment composés de matière organique et d'une préparation de plomb, adhèrent intimement à la membrane muqueuse dont on ne peut pas les séparer, même en grattant pendant longtemps avec un scalpel: ils fournissent instantanément et à froid, par l'acide sulfhydrique, du

sulfure noir de plomb; ils sont insolubles dans l'eau distillée froide ou bouillante, décomposables à la température ordinaire par l'acide azotique faible, avec production d'azotate de plomb.

2<sup>o</sup> Que l'on remarque la même altération chez les chiens qui ont vécu quatre jours et qui n'avaient été sous l'influence des mêmes sels de plomb, aux mêmes doses que pendant deux heures; que toutefois les points blancs, évidemment moins nombreux, ne sont plus visibles qu'à la loupe; d'où il suit que, s'ils ont été en partie décomposés ou absorbés par un acte vital, il n'a pas suffi de quatre jours pour les faire disparaître complètement; qu'en tout cas, l'acide sulfhydrique les noircit à l'instant même, et il ne faut pas plus d'une demi heure d'ébullition avec de l'acide azotique à 50 degrés, étendu de son volume d'eau, pour former avec l'estomac et les intestins une quantité notable d'azotate de plomb.

3<sup>o</sup> Qu'en laissant vivre pendant dix-sept jours, des chiens soumis à l'action de ces poisons, donnés aux mêmes doses, on ne découvre plus la moindre trace de points blancs, et que l'immersion du canal digestif dans un bain d'acide sulfhydrique ne développe plus de points noirs, même au bout de quatre heures; mais qu'alors encore, si l'on fait bouillir les tissus pendant une demi heure avec de l'acide azotique à 50 degrés étendu de son volume d'eau, il se produit une assez grande quantité d'azotate de plomb pour qu'il soit permis de conclure qu'on aurait pu retrouver une partie du plomb ingéré, même un mois après l'empoisonnement, en employant l'acide azotique.

4<sup>o</sup> Qu'il est dès lors incontestable que le composé blanc de plomb et de matière organique qui s'était d'abord formé, disparaît au bout d'un certain temps, probablement après avoir été décomposé; qu'en tout cas, une portion du plomb qu'il renfermait reste combinée avec les tissus de l'estomac pendant un temps plus ou moins long.

5<sup>o</sup> Que l'on peut, d'après les caractères que présente l'estomac des chiens soumis pendant deux heures seulement, à l'action de 56 grains d'acétate de plomb et que l'on a laissés vivre, sinon déterminer rigoureusement l'époque à laquelle l'empoisonnement a eu lieu, du moins indiquer approximativement cette époque; en effet, suivant que la vie des animaux empoisonnés s'est plus ou moins prolongée, on trouve dans la première période de la maladie, des traînées et des points blancs visibles à l'œil nu; dans la deuxième période, ces points ne sont visibles qu'à la loupe et noircissent par l'acide sulfhydrique; ils sont en outre moins nombreux; enfin le caractère de la troisième période consiste dans la disparition des points blancs, dans l'absence de coloration noire par l'acide sulfhydrique et dans la possibilité d'obtenir de l'azotate de plomb en faisant bouillir pendant une demi heure l'estomac avec de l'acide azotique étendu de son volume d'eau.

6<sup>o</sup> Que si la dose d'acétate de plomb était plus forte ou plus faible que celle qui vient d'être indiquée (voy. 5<sup>o</sup>) et que l'animal eût été sous l'influence du sel plus ou moins de deux heures, on observerait également les trois périodes dont j'ai parlé, mais alors leur durée ne serait pas la même que dans l'espèce qui fait l'objet de ce mémoire.

7° Que l'altération dont il s'agit, se forme indépendamment de tout acte vital, puisqu'elle s'est développée dans un estomac détaché du corps et déjà froid (Voyez Expérience 8°).

8° Qu'elle a été constatée par nous une fois au bout de dix-sept jours d'inhumation et une autre fois trente-huit jours après l'exposition de l'estomac à l'air et qu'elle était encore tellement visible dans les deux cas, qu'il n'est pas douteux qu'on ne puisse l'apercevoir plusieurs mois plus tard.

9° Qu'en admettant, avec M. Devergie, que les tissus du canal digestif à l'état normal contiennent une petite quantité de plomb, il devient extrêmement facile de distinguer si le plomb obtenu dans une expertise médico-légale provient d'un sel introduit comme médicament ou dans l'intention de nuire, ou bien s'il appartient naturellement aux tissus; en effet, dans le premier cas, la présence de points blancs semblables à ceux qui ont été décrits ne laisse aucun doute, et à défaut de ces points, on acquiert la même conviction en traitant le tissu pendant une demi-heure avec de l'acide azotique étendu d'eau et bouillant, puisqu'il se forme de l'azotate de plomb, caractères que ne présenteraient jamais les tissus du canal digestif, lorsqu'ils ne renfermeraient que le plomb normal.

10° Que l'on chercherait à tort à résoudre ce problème de médecine légale, en s'appuyant sur les quantités de plomb que fournirait l'analyse; car indépendamment de l'impossibilité où l'on serait d'indiquer, même d'une manière approximative, la proportion moyenne de plomb normal qui existe

dans ces tissus, proportion qui, pour être ordinairement faible, pourrait quelquefois être assez notable, il est une difficulté tout à fait insurmontable dans beaucoup de cas; en effet, l'observation nous apprend que souvent dans l'empoisonnement produit par des doses de poison susceptibles d'occasionner une mort prompte, les malades peuvent tellement vomir, qu'il ne reste après la mort, dans le canal digestif, que des traces de la substance vénéneuse ingérée, c'est-à-dire de quantités à peu près égales à celles que pourrait contenir l'estomac à l'état normal; à quel mécompte ne s'exposerait-on pas alors, si au lieu de recourir aux caractères positifs et tranchés que j'ai donnés, on se bornait à constater la proportion de la substance vénéneuse trouvée?

Je dirai en terminant, que si l'on fait application des données qui précèdent à l'affaire de Schneider, on sera forcé d'admettre 1° que le plomb décelé par l'analyse était entièrement combiné avec les tissus du canal digestif; 2° qu'il n'a été tenté aucune des recherches susceptibles de faire connaître si le métal obtenu provenait d'un sel de plomb introduit dans l'estomac comme médicament ou comme poison, ou bien s'il n'était pas naturellement contenu dans le canal digestif; 3° qu'à la vérité la science manquait alors des données qu'elle possède aujourd'hui: 4° que rien dans les faits relatés par les experts, n'autorisait à énoncer, même sous forme dubitative, que l'empoisonnement avait dû avoir lieu, peu de jours avant la mort.

# JOURNAL DE PHARMACIE

ET

## DES SCIENCES ACCESSOIRES.

FÉVRIER 1839.

Notice sur les acides citrique et gallique; par M. ROBIQUET.

A la fin de mes remarques (1) sur les diverses modifications que la chaleur fait éprouver à l'acide citrique, j'ai parlé de la singulière et prompt réaction que l'acide sulfurique exerce sur cet acide organique; j'avais même annoncé que je chercherais à en bien connaître les résultats, pensant qu'il devait se passer là quelque chose de très-digne d'attention. J'ai, en effet, étudié cette réaction, et, bien que je n'aie rien vu qui pût justifier mes prévisions, j'indiquerai néanmoins ce qui m'a paru le plus saillant, parce qu'il est toujours utile d'enregistrer des faits, qui, quoique d'abord sans importance, peuvent cependant en acquiescer plus tard.

J'avais été surtout frappé de la faible température à laquelle cette réaction se manifeste; 25 à 50° suffisent, en effet, si les deux acides ne contiennent que la quantité d'eau nécessaire à leur existence. Ainsi, quand on mélange 1 partie d'acide citrique sec et pulvérisé avec 12 parties d'acide sulfurique concentré, la dissolution s'opère facilement et sans la moindre coloration d'abord, si on l'abandonne pendant quelques instants à elle-même; mais exposée à la température indiquée, on remarque bientôt une sorte de mouvement intestin qui simule une fermentation, et qui se manifeste par une multitude de bulles très-fines qui surgissent de toutes parts et qui, sans donner lieu à une tuméfaction, se dégagent avec une régularité remarquable. Le gaz qu'on recueille à cette première époque de la réaction est de l'oxyde de carbone presque pur. Il est probable que ce gaz contient un peu d'hydrogène carboné; car il absorbe toujours pour sa combustion une quantité d'oxygène un peu plus considérable que celle représentée par l'acide carbonique produit. Au reste, ce gaz a assez ordinairement une légère odeur alliée qui est presque nulle quand l'acide citrique est bien pur. Au bout de quelques heures, le dégagement se ralentit, et il s'arrêterait complètement si on n'élevait la température de quelques degrés. Le gaz oxyde de carbone se maintient pur jusqu'à ce qu'on ait atteint

40° environ, et alors, mais alors seulement, commence à se produire un peu d'acide carbonique et dans une proportion minime d'abord, mais qui s'augmente graduellement et suit la progression de la température; en telle sorte qu'arrivé vers 75°, le gaz oxyde de carbone a totalement disparu, et ce n'est que vers 100° que commencent à se manifester quelques traces d'acide sulfurique. Cette réaction que j'ai maintenue pendant huit jours entiers, en augmentant chaque jour de 5° à peu près, n'a déterminé dans le mélange qu'une légère teinte citrine, et on ne remarquait pas dans les tubes de dégagement la moindre apparence d'humidité. En opérant immédiatement à 100°, et maintenant la réaction jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz, ce qui exige cinq à six heures, la perte éprouvée par l'acide citrique, séché à 100°, n'est jamais moindre de 55 à 55 p. 100.

Lorsqu'on sature par de la chaux ou de la baryte le résidu de cette réaction, on est étonné de la quantité minime de matière organique qui y reste. Ainsi, le sulfate insoluble qui résulte de cette saturation prend à peine une légère teinte grisâtre quand on le calcine en vaisseaux clos, et il ne contient que des traces de sulfure; les eaux de lavage ne laissent pour produit de leur évaporation qu'un résidu presque inappréciable. Cependant, si on opère sur d'assez grandes proportions, et qu'on sature le résidu par du sous-carbonate de soude, voici ce qu'on observe quand l'opération a été poussée assez loin. Il se précipite d'abord quelques grumeaux bruns, résinoïdes, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, et les solutions alcalines où elle développe une belle couleur rose. C'est une matière colorante qui n'a aucune stabilité, et il est probable que c'est à elle qu'on doit attribuer la couleur rougeâtre que possède toute la liqueur. Aussitôt qu'on a ajouté de l'eau dans le mélange des deux acides, il se développe une odeur fort prononcée d'acide acétique ou plutôt d'acétone, et cependant on n'en retrouve aucune trace dans le produit de la distillation, soit avant, soit après la saturation par la soude. On obtient, par l'évaporation de cette solution saturée, une grande quantité de sulfate de soude légèrement empreint de la teinte rougeâtre des eaux-mères. On fait évaporer de nouveau pour obtenir une deuxième levée de cristaux, et on réitère ainsi jusqu'à ce que la liqueur refuse

(1) Annales de chimie et de physique, mai 1837.