

En résumé, nous plaçons sous forme de tableau les caractères distinctifs suivants :

ARSENIC.	ANTIMOINE.
Volatil, se déplaçant facilement dans un courant d'hydrogène.	Moins volatil, fondant en petits globules.
Disparaissant par l'acide azotique. La dissolution évaporée à sec donne avec l'azotate d'argent un précipité rouge-brique.	Ne donnant rien avec l'azotate d'argent.
Se dissolvant par l'addition d'un hypochlorite alcalin.	Conservant l'éclat métallique si la couche est un peu épaisse.
L'anneau chauffé dans un courant d'acide sulfhydrique donne du sulfure jaune, soluble dans l'ammoniaque, inaltérable par le gaz chlorhydrique.	L'anneau donne un sulfure orangé ou noir, transformé en chlorure volatil par le gaz chlorhydrique.
Le gaz dégagé de l'appareil de Marsh réduit l'azotate d'argent et donne de l'acide arsénieux soluble.	Le gaz réduit l'azotate d'argent, et l'antimoine se précipite entièrement.

Une difficulté se présente lorsque de l'émétique a été administré en même temps qu'un composé arsenical. Comment séparer l'antimoine de l'arsenic ? M. Bunsen a indiqué une méthode basée sur ce que le sulfure d'arsenic récemment précipité est soluble dans le bisulfite de potasse, tandis que le sulfure d'antimoine est insoluble. A cet effet, on précipite la dissolution des deux corps par le sulfure de potassium avec un grand excès d'une dissolution aqueuse d'acide sulfureux, on fait digérer quelque temps au bain-marie, on fait bouillir pour chasser l'excès d'acide sulfureux et l'on filtre. Le sulfure d'antimoine reste sur le filtre; dans le liquide on trouve l'arsenic à l'état d'arsénite de potasse. Il suffit d'aciduler par l'acide chlorhydrique et de précipiter par l'acide sulfurique.

Il faut cependant remarquer que dans cette réaction il s'est formé de l'hyposulfite de potasse, et que par conséquent du soufre s'est déposé avec le sulfure d'arsenic. Il est donc indispensable de séparer ces deux corps ou de transformer tout le soufre en acide sulfurique par l'acide azotique fumant; l'arsenic se trouve alors en dissolution à l'état d'acide arsénique.

D'après MM. Ph. de Clermont et Frommel, il faut précipiter les métaux à l'état de sulfure, bien laver et faire bouillir avec de l'eau; le sulfure d'arsenic se change en acide arsénieux qui reste en dissolution.

On peut isoler l'arsenic de l'antimoine en faisant passer dans le tube contenant l'anneau mixte et recourbé à angle droit, un courant d'hydrogène sulfuré, puis du gaz chlorhydrique. D'après ce que nous avons vu plus haut, il se forme du chlorure d'antimoine volatil que l'on recueille dans l'eau. Le sulfure d'arsenic inaltéré reste dans le tube.

Un troisième procédé, qui me paraît préférable, est basé sur l'action de l'hydrogène antimonié sur la dissolution d'azotate d'argent. Au lieu de former l'anneau métallique avec l'appareil de Marsh, on fait passer le gaz dans un tube à boules ou dans une éprouvette contenant une dissolution d'azotate d'argent: l'hydrogène arsénié se transforme en acide arsénieux; l'hydrogène antimonié donne de l'antimoniure d'argent insoluble; les deux gaz produisent en même temps de l'argent réduit. Lorsque toute la matière suspecte a été introduite dans l'appareil et que le gaz s'est dégagé assez longtemps, on recueille le précipité noir d'argent et d'antimoniure d'argent sur un filtre, et on le lave complètement. Dans la liqueur filtrée on précipite l'argent en excès par l'acide chlorhydrique; on filtre de nouveau, et dans le liquide limpide on précipite l'arsenic par l'acide

sulfhydrique. Quant au résidu noir resté sur le filtre, on peut le traiter par l'eau régale et étendre ensuite d'un peu d'eau: le chlorure d'argent se dépose, et dans le liquide filtré on a le chlorure d'antimoine. Au lieu de traiter le résidu par l'eau régale, on a conseillé de le faire bouillir avec une dissolution concentrée d'acide tartrique qui dissout l'antimoine sans attaquer l'argent.

On peut arriver à séparer l'arsenic de l'antimoine en se fondant sur la solubilité de l'arséniate de soude et l'insolubilité de l'antimoniure de soude; à cet effet, on traite les matières suspectes par de l'acide azotique, on évapore jusqu'à ce qu'elles aient pris une teinte jaunâtre, on neutralise par de la soude caustique, on ajoute du carbonate de soude en poudre et l'on dessèche le tout. On chauffe dans un creuset et après refroidissement on reprend la masse par l'eau qui dissout l'arséniate de soude et les autres sels solubles et laisse à l'état insoluble l'antimoniure de soude.

Enfin on peut placer les matières suspectes dans une cornue tubulée avec de l'acide chlorhydrique fumant; en distillant, l'arsenic, s'il est à l'état d'acide arsénieux, est entraîné rapidement à l'état de chlorure et est recueilli dans l'eau du récipient. Cette eau, acidulée par l'acide chlorhydrique qui distille, renferme alors l'acide arsénieux que l'on peut précipiter par l'acide sulfhydrique, ou bien si la proportion d'arsenic est très-faible, on verse ce liquide acide dans un appareil de Marsh et l'on cherche à obtenir les taches ou les anneaux d'arsenic.

Le résidu de la cornue, carbonisé par les procédés ordinaires, renferme l'antimoine exempt d'arsenic.

Il faut rechercher l'antimoine principalement dans le foie, la rate, les reins et l'urine.

## Azote.

L'azote, le protoxyde d'azote et le bioxyde d'azote sont trois gaz que nous examinerons au chapitre des gaz et vapeurs. Les autres combinaisons que l'azote forme avec l'oxygène sont l'acide azoteux, l'acide hypoazotique et l'acide azotique. L'acide hypoazotique ne peut exister en présence de l'eau; il se dédouble alors en acide azoteux et en bioxyde d'azote, ou si l'eau est en excès, l'acide azoteux lui-même donne de l'acide azotique. C'est un produit constant de la décomposition de l'acide azotique, et ce n'est que dans ces cas-là que nous avons à nous en occuper.

L'acide azoteux ne se rencontre guère qu'à l'état d'azotite. Les azotites sont décomposés à froid par l'acide sulfurique en donnant des vapeurs nitreuses. Les azotites colorent en noir les dissolutions de protoxyde de fer. En présence d'un acide étendu ou d'un acide faible comme l'acide acétique, ils décomposent l'iode de potassium et mettent l'iode en liberté. Les plus petites quantités de nitrites peuvent être découvertes de cette manière en ajoutant à une dissolution très-étendue d'un azotite une dissolution d'iodure de potassium, d'acide sulfurique et d'amidon; le liquide bleuit immédiatement par la formation de l'iodure d'amidon. Les dissolutions des azotites décomposent l'acide sulfhydrique; il se sépare du soufre et il se fait de l'ammoniaque; aussi on peut retrouver au moyen de l'hydrogène sulfuré de petites quantités d'acide azoteux dans l'acide azotique, au trouble laiteux qui se produit. Toutes les fois que le cuivre est attaqué par l'ammoniaque, il se produit de l'azotite; le liquide bleu qui résulte de cette réaction est très-employé pour dissoudre la cellulose; il est formé par un azotite double de cuivre et d'ammoniaque.

L'acide azotique hydraté est un acide puissant qui colore en jaune les matières animales; cette propriété a été mise à profit pour la coloration des plumes

et de la soie ; la couleur est avivée par les alcalis. L'acide azotique étendu dissout certains métaux en formant en même temps de l'azotate d'ammoniaque. La plupart des métaux sont attaqués par l'acide azotique ordinaire en produisant du bioxyde d'azote qui à l'air se transforme en vapeurs rutilantes. Le soufre, le phosphore, le carbone, se comportent de même.

Tous les azotates sont solubles dans l'eau ; certains, comme l'azotate de chaux, sont solubles dans l'alcool. Ils fusent sur des charbons ardents ; ils sont décomposés par la chaleur. L'acide sulfurique versé sur les azotates dégage l'acide azotique sans produire de vapeurs rutilantes. Pour reconnaître de petites proportions d'acide azotique on a indiqué un grand nombre de procédés, parmi lesquels nous pouvons citer les suivants :

La morphine et la brucine sont colorées en rouge par l'acide azotique libre ; les azotates ne donnent rien avec ces alcaloïdes ; il faut mettre l'acide azotique en liberté.

L'indigo dissous dans l'acide sulfurique perd sa coloration bleue par la présence de l'acide azotique et devient jaunâtre. Si à de l'acide azotique ou à une dissolution d'un azotate on ajoute de l'acide chlorhydrique et une feuille d'or, celle-ci disparaît par suite de la formation d'eau régale.

Le réactif de Richemont des Bassyns est d'une grande sensibilité. Le meilleur moyen de l'employer consiste à ajouter quelques gouttes de dissolution de sulfate de protoxyde de fer dans de l'acide sulfurique concentré. Si l'acide est exempt de produits nitreux, le mélange est incolore ; lorsqu'il est froid, on y verse quelques gouttes du liquide que l'on veut examiner, et il se produit aussitôt une coloration pourpre ou rouge brun due à la dissolution du bioxyde d'azote produit dans le sulfate de protoxyde de fer. La coloration disparaît par l'élévation de température. Il faut donc opérer sur le réactif refroidi et n'ajouter les matières à examiner que par petites proportions, précautions sans lesquelles on s'exposerait à ne rien voir.

Le sulfate d'aniline avec excès d'acide sulfurique donne par l'addition d'un azotate une couleur brune rougeâtre.

L'acide phénique additionné d'acide sulfurique produit avec les azotates une coloration brune qui devient jaune par l'ammoniaque.

On reconnaît encore des traces d'azotates par leur transformation en ammoniaque sous l'influence de l'hydrogène naissant obtenu par l'amalgame de sodium ou par le zinc et l'acide sulfurique.

L'acide azotique, plus connu dans l'industrie sous le nom d'eau-forte, a donné lieu à un grand nombre d'empoisonnements accidentels ou de suicides ; ces cas sont plus rares aujourd'hui, et l'on suppose que le récit des souffrances que l'on éprouve a arrêté les malheureux qui voulaient se détruire par ce moyen.

Dans les empoisonnements par l'acide azotique on remarque sur les lèvres des taches jaunes caractéristiques qu'on pourrait confondre avec des taches de bile ou d'iode, mais un lavage à l'eau alcaline avive la couleur. La membrane interne de la bouche est blanchâtre, souvent citrine. Si l'estomac contient des aliments, l'acide se trouve étendu, et au lieu de colorer les organes en jaune, il les colore en brun noirâtre. Pour reconnaître l'acide azotique mêlé à des aliments ou aux matières de l'estomac, on traite ces matières par de l'eau tiède et l'on broie le tout avec du carbonate de chaux pur ; on dessèche au bain-marie et l'on reprend le résidu par l'alcool concentré, qui dissout l'azotate de chaux formé ; on filtre, et par l'évaporation de l'alcool il reste le sel, qui doit présenter tous les caractères des azotates : projeté sur des charbons ardents, il fusera ;

traité par le cuivre et l'acide sulfurique dans un petit tube bouché, il répandra des vapeurs rutilantes ; une très-petite portion du sel versée dans le réactif de des Bassyns produira une coloration rouge plus ou moins intense. L'azotate de chaux peut aussi être transformé, au moyen du carbonate de potasse, en salpêtre facilement reconnaissable à sa forme cristalline. La proportion d'acide ingéré dans un cas d'empoisonnement sera toujours assez forte pour que sa constatation ne présente aucune difficulté ; mais il n'en sera pas de même s'il s'agit de reconnaître la nature des taches formées sur des vêtements ou des étoffes de fil, de coton, de laine, etc. D'après Orfila, des taches faites depuis quinze jours rougissent le papier de tournesol humecté ; sur du feutre elles sont orangées au centre et rouges à la circonférence ; le drap marron est couleur de rouille ; la peau de chamois jaunâtre offre une coloration brune.

Pour s'assurer que la coloration est bien due à l'acide azotique, on découpe la tache et on la met dans une petite capsule avec une dissolution étendue de bicarbonate de soude ou de potasse ; l'alcali caustique pourrait détruire le tissu ; après avoir chauffé légèrement, on filtre et l'on évapore à sec. Le résidu, mélangé à de la limaille de cuivre, est placé dans un petit tube d'essai surmonté d'un bouchon portant un tube recourbé qui plonge dans une dissolution de sulfate de protoxyde de fer. Dans le tube on verse quelques gouttes d'acide sulfurique et l'on chauffe légèrement ; il se produit des vapeurs rutilantes et la dissolution du sulfate de fer brunit. Une portion du résidu, placée dans un verre de montre ou dans une capsule et additionnée d'une trace de brucine, donne une belle coloration rouge, si l'on met l'acide azotique en liberté par une goutte d'acide sulfurique.

Rappelons, en terminant, que dans l'organisme on ne rencontre ni acide azotique ni azotates. D'après le docteur Bence Jones, l'ammoniaque ou le carbonate d'ammoniaque, en traversant l'organisme, passent dans les urines à l'état d'acide azotique.

#### Ammoniaque.

L'azote, en se combinant avec l'hydrogène, forme le gaz ammoniac, qui se reconnaît à son odeur et aux vapeurs blanches qui se produisent par l'approche d'un corps imprégné d'acide chlorhydrique, à la coloration bleue qu'il fait prendre au papier rouge de tournesol, à la teinte noire qu'il donne au papier imprégné d'azotate de protoxyde de mercure, et à la couleur violette qu'il communique à la teinture de campêche.

Nessler se sert pour déceler des traces d'ammoniaque d'un réactif préparé en ajoutant à une solution d'iodure de potassium du sublimé corrosif jusqu'à ce que l'iodure de mercure formé reste insoluble, et en additionnant la liqueur d'un poids de potasse caustique égal au double de celui de l'iodure employé. On laisse reposer, on filtre, et le réactif se colore en jaune ou en brun par la plus petite trace d'ammoniaque. — Un quart de milligramme d'ammoniaque peut être reconnu ainsi dans 125 grammes d'eau.

Les azotates étant transformés en ammoniaque par l'hydrogène naissant sont constatés par le réactif de Nessler.

La dissolution du gaz dans l'eau constitue l'alcali volatil des pharmacies. La solution aqueuse réagit à la manière des alcalis ; à 100 degrés ou par l'exposition dans le vide, la solution perd tout son gaz. Les sels ammoniacaux sont généralement fort solubles, volatils ou décomposables par la chaleur ; ils sont décomposés par la potasse ou la chaux qui chasse le gaz ammoniac.

Lorsque dans un sel ammoniacal on verse du chlorure de platine, il se forme

un précipité jaune grenu cristallin de chlorure double de platine et d'ammonium insoluble dans l'alcool et l'éther. L'ammoniaque libre ou en combinaison et contenue dans une dissolution peut être dosée en chauffant le liquide dans un ballon avec de la potasse ou de la chaux, et en recueillant l'ammoniaque dans un volume déterminé d'acide sulfurique titré.

On se sert également de l'appareil de Schläesing, modifié par Deville (fig. 9).

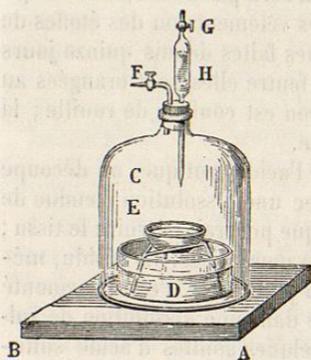


FIG. 9.

Il est basé sur la propriété que possède l'ammoniaque d'être déplacée, à froid, de ses combinaisons et d'être absorbée par les dissolutions acides. Cet appareil se compose d'une plaque de verre ou de pierre AB, sur laquelle on place une cristallisoire D contenant un volume déterminé d'acide sulfurique titré, et par-dessus une capsule E renfermant la dissolution ammoniacale à analyser. On recouvre le tout d'une cloche qui porte une pipette H remplie d'une dissolution de potasse; en ouvrant le robinet G, la potasse tombe dans la capsule, l'ammoniaque est dégagée dans la cloche et absorbée par l'acide sulfurique. Une bandelette de papier de tournesol rougi, placée sous la cloche, indique, en reprenant sa

teinte rouge, que l'absorption est complète; on soulève alors la cloche, et au moyen d'une liqueur alcaline on voit la proportion d'acide qui a été saturée par l'ammoniaque.

Le réactif de Nessler forme avec l'ammoniaque un précipité d'iodure de tétramercureammonium insoluble dans les dissolutions alcalines, les sels de chaux et de magnésie, mais soluble dans l'hyposulfite de soude. On peut donc doser des traces d'ammoniaque en lavant le précipité à l'eau alcaline, le dissolvant sur le filtre par une solution d'hyposulfite de soude et dosant le mercure dans le liquide obtenu.

La recherche de l'ammoniaque dans les empoisonnements ne peut avoir lieu que très-peu de temps après la mort de la victime; sans cela, par suite de la putréfaction, l'ammoniaque prend naissance, et il serait impossible de reconnaître si l'empoisonnement provient de l'ingestion de ce corps. Si, au contraire, l'ouverture du cadavre est faite immédiatement après la mort, on peut reconnaître l'ammoniaque en approchant des matières de l'estomac un papier rouge de tournesol qui bleuirait, ou une baguette plongée dans l'acide chlorhydrique qui répandra des vapeurs blanches. Les matières suspectes, découpées en morceaux, seront ensuite placées avec de l'eau dans un ballon surmonté d'un tube qui sera mis en communication avec un réfrigérant. En chauffant le ballon avec ménagement, une partie du liquide distillera en entraînant l'ammoniaque qu'on pourra recueillir dans de l'eau acidulée. Lorsque le liquide distillé cessera d'être alcalin, on arrêtera l'opération et l'on concentrera la dissolution du sel ammoniacal, sur laquelle il sera facile de constater la présence de l'ammoniaque par les caractères indiqués ci-dessus.

Acide cyanhydrique. — Cyanures.

Le cyanogène, que nous étudierons plus loin, est le radical de l'acide cyanhydrique et des cyanures, qui jouent un grand rôle dans les empoisonnements. L'acide cyanhydrique ou prussique, un des poisons les plus violents que l'on connaisse, se rencontre à l'état de liberté et est employé en médecine sous le

nom d'*acide prussique médicinal*; il prend naissance, sous l'influence de certaines conditions, dans un grand nombre de végétaux appartenant aux rosacées alimentaires, aux drupacées ou aux amygdalées : les amandes amères, les noyaux de pêches, de cerises, de prunes, les feuilles du laurier-cerise; il se rencontre tout formé dans le manioc, d'après M. Payen; il se produit aussi lorsqu'on fait passer de l'ammoniaque sur des charbons chauffés au rouge, ou dans la combustion du gaz de l'éclairage renfermant du gaz ammoniac.

L'acide cyanhydrique anhydre est un liquide incolore, exhalant une forte odeur d'amandes amères, entrant en ébullition à 26 degrés et brûlant à l'air avec une flamme jaune violacée; il se dissout dans l'eau, l'alcool et l'éther. Généralement, l'acide prussique s'altère spontanément et laisse déposer une matière brune, souvent noire. Cette altération peut être entravée ou activée par certains corps; les acides et l'alcool l'entravent. D'après les expériences inédites de MM. Bussy et Buignet, et confirmées par M. A. Gautier, l'acide *parfaitement anhydre* se conserve sans la moindre altération, même au soleil. Les acides énergiques, les bases fortes, transforment l'acide cyanhydrique en formiate d'ammoniaque. L'acide prussique s'oppose aux combustions lentes; sa présence rend les ferments passifs, sans action sur les liquides sucrés; il empêche les graines de germer.

D'après M. Schönbein, le sang défibriné et étendu de deux fois son volume d'eau décompose vivement l'eau oxygénée, mais il suffit de peu de gouttes d'acide cyanhydrique pour paralyser l'effet; aussi ce chimiste voit dans cette réaction un moyen précieux pour reconnaître la présence des moindres traces d'acide prussique. Pour réussir, il faut ajouter d'abord le liquide cyanhydrique au sang, puis l'eau oxygénée.

On ne rencontre habituellement l'acide prussique qu'en dissolution étendue ou à l'état de cyanure. Le cyanure de potassium, très-employé dans l'industrie pour la galvanoplastie et la photographie, est le seul qui présente pour nous quelque intérêt. Il est en poudre ou sous forme de plaques blanches, très-soluble dans l'eau; il exhale une odeur faible d'acide prussique. La dissolution du cyanure de potassium s'altère rapidement au contact de l'air en se transformant en carbonate de potasse.

Les cyanures sont facilement décomposés par les acides; les cyanures alcalins fondent sans décomposition. L'azotate d'argent produit, dans les dissolutions d'acide prussique ou d'un cyanure alcalin, un précipité blanc de cyanure d'argent, soluble dans un excès de cyanure alcalin et dans l'ammoniaque. Ce précipité pourrait être confondu avec le chlorure d'argent, mais il s'en distingue par quelques caractères. Ainsi, le chlorure se colore rapidement à la lumière, le cyanure conserve sa blancheur; le chlorure fond sans s'altérer, le cyanure se décompose par la chaleur en cyanogène qui brûle avec une flamme bordée de pourpre et en argent métallique; le chlorure est insoluble dans l'acide azotique bouillant, le cyanure est attaqué dans les mêmes conditions. La plus petite trace de cyanure d'argent peut être décelée par la formation de l'iodure de cyanogène, comme l'ont indiqué MM. Henry et Humbert. On introduit pour cela le cyanure bien sec avec une petite quantité d'iode au fond d'un tube étroit de 20 centimètres de longueur, on place par-dessus une couche de carbonate de soude *sec* et l'on chauffe légèrement. Il se forme de belles aiguilles blanches très-volatiles d'iodure de cyanogène qui viennent se condenser dans la partie froide du tube, et qui se conservent indéfiniment si le tube est bien sec et scellé à la lampe. Le carbonate de soude est destiné à retenir l'iode en excès qui souillerait l'iodure de cyanogène.

L'expérience ne réussit pas toujours très-bien. Nous préférons mettre le cyanure d'argent et un fragment d'iode au fond d'un tube et chauffer très-légalement. Le carbonate de soude est plutôt nuisible qu'utile.

On démontre la présence de l'acide cyanhydrique libre en donnant naissance à du bleu de Prusse, et voici comment il convient d'opérer : Dans le liquide à examiner on verse un mélange de sulfate de protoxyde et de sulfate de sesquioxyde de fer, puis de la potasse en dissolution, de manière à précipiter les oxydes de fer; pendant la réaction, il s'est formé du bleu de Prusse qu'on isole en traitant le précipité par l'acide chlorhydrique. Les oxydes de fer sont dissous, et le bleu de Prusse se sépare. Le liquide reste ordinairement vert, et il est difficile d'apercevoir le bleu de Prusse s'il est en petite quantité; il convient alors de jeter le liquide sur un filtre de papier blanc; le bleu de Prusse, retenu sur le papier, se montre avec sa belle couleur bleue. Les mêmes phénomènes se présentent en opérant avec les cyanures alcalins et le mélange des deux sels de fer; l'iodure de cyanogène, dissous dans la potasse, donne également du bleu de Prusse par le même procédé. Il faut éviter l'emploi d'un trop grand excès de réactif qui, développant une température élevée, pourrait détruire l'acide cyanhydrique.

Si l'on ajoute à un liquide contenant de l'acide prussique ou un cyanure alcalin du sulfhydrate d'ammoniaque jaune, et si l'on chauffe de manière à volatiliser l'excès du sulfhydrate, on produit du sulfocyanure qui donne une très-belle coloration rouge par l'addition d'acide chlorhydrique et de perchlore de fer; cette réaction est très-sensible.

En neutralisant l'acide cyanhydrique par un alcali, l'addition de l'acide picrique produit une coloration rouge.

Si à de l'acide cyanhydrique on ajoute de la potasse et un sel de cuivre, il se forme du cyanure de cuivre et de l'hydrate de cuivre; par l'addition d'acide chlorhydrique, l'hydrate de cuivre se dissout et il reste un précipité blanc de cyanure de cuivre.

Schœnbein a indiqué un réactif d'une sensibilité extraordinaire fondé sur l'emploi de la résine de gaïac. On trempe dans de la teinture alcoolique de gaïac du papier qu'on fait sécher; d'un autre côté, on fait une dissolution de sulfate de cuivre à 2 pour 1000 (2 décigrammes de ce sel pour 100 centimètres cubes d'eau). Lorsqu'on veut expérimenter, on coupe de petites bandelettes de ce papier, on les humecte avec la dissolution de sulfate de cuivre et on les met dans une atmosphère contenant de l'acide cyanhydrique; le papier devient bleu immédiatement. Il faut éviter de plonger le papier réactif dans les liquides et s'assurer de l'absence de l'ammoniaque.

On admet généralement que lorsqu'on mélange du protochlorure de mercure avec un composé renfermant de l'acide cyanhydrique, on donne naissance à du cyanure de mercure. Les expériences de MM. Bussy et Buignet prouvent que le protochlorure se dédouble en bichlorure et en mercure métallique sans formation de cyanure; et ce fait a de l'importance, car nous verrons que le cyanure de mercure ne présente pas les caractères que nous avons exposés plus haut, ni ceux des sels de mercure. Il faudrait précipiter le mercure par l'acide sulfhydrique, qui mettrait l'acide cyanhydrique en liberté, et rechercher celui-ci dans le liquide filtré.

Ajoutons que les prussiates jaune ou rouge de potasse ne sont pas vénéneux comme les cyanures simples, et qu'on les reconnaît immédiatement par les réactions qu'ils produisent avec les sels de fer. Le prussiate jaune donne avec les sels de sesquioxyde de fer un précipité bleu, et avec les sels de protoxyde un

précipité blanc bleuisant à l'air. Le prussiate rouge fournit un précipité bleu avec les sels de protoxyde de fer, et ne donne qu'une coloration brune sans précipité avec les sels de sesquioxyde. Le sulfate de cuivre donne un précipité rouge brun avec le prussiate jaune et un précipité vert jaunâtre avec le prussiate rouge.

Pour constater la présence du cyanogène dans les prussiates ou dans les bleus de Prusse, on les transforme d'abord en cyanure de mercure par leur ébullition avec de l'oxyde de mercure.

Le cyanure de mercure ne donne ni les réactions de l'acide cyanhydrique, ni celles des sels de mercure. Pour le reconnaître, on peut précipiter le mercure par l'acide sulfhydrique et dans la liqueur filtrée rechercher l'acide cyanhydrique, ou bien mettre le cyanure en contact avec du fer et de l'acide sulfurique; dans le liquide filtré on ajoute quelques gouttes de perchlore de fer et l'addition de potasse, puis d'acide chlorhydrique, forme du bleu de Prusse.

Les nitroprussiates alcalins sont très-vénéneux; ils se reconnaissent à la coloration violette ou bleue qu'ils donnent avec les sulfures.

Quant aux sulfocyanures, on les reconnaît, comme nous l'avons déjà dit, au moyen des sels de sesquioxyde de fer qui donnent une coloration rouge intense, et l'on doit se tenir en garde contre cette réaction, qui est souvent fournie par l'ammoniaque du commerce provenant des usines à gaz.

*Recherche de l'acide cyanhydrique dans les cas d'empoisonnement.* — Les empoisonnements par l'acide cyanhydrique pur sont assez rares, mais ils sont très-fréquents par le cyanure de potassium. La présence de l'acide cyanhydrique dans les matières suspectes peut déjà être soupçonnée si le papier de Schœnbein placé près d'elles se colore en bleu. Pour isoler l'acide cyanhydrique, il faut le séparer par distillation et le caractériser dans les produits distillés. A cet effet on introduit les matières suspectes coupées en morceaux dans une cornue tubulée, et l'on y ajoute de l'eau pour former une bouillie claire; on acidule par l'addition d'acide tartrique ou d'acide phosphorique, acides qui n'ont pas d'action sur l'acide cyanhydrique. La cornue est mise en communication, par un tube recourbé, avec un petit flacon contenant une dissolution d'azotate d'argent étendu; le tube doit plonger dans la dissolution de 4 ou 5 centimètres. Un tube à boules renfermant de la même dissolution est placé à la suite du flacon pour retenir les portions d'acide qui ne seraient pas absorbées dans le flacon; cela fait, on chauffe la cornue au bain de sable ou dans un bain de chlorure de calcium, et l'on entretient une ébullition modérée et non interrompue pendant quelque temps.

L'acide cyanhydrique qui distille forme avec l'azotate d'argent un précipité blanc; lorsque ce précipité paraît ne plus augmenter, on enlève la cornue du feu en ayant soin de la séparer du flacon pour éviter l'absorption; on pourrait, il est vrai, placer un tube de sûreté à la tubulure de la cornue et laisser refroidir le tout. Le liquide du flacon, réuni à celui du tube à boules, est jeté sur un filtre pour recueillir le précipité formé. Après l'avoir lavé et séché à 100 degrés, il faut s'assurer de sa nature, car il renferme ordinairement du chlorure d'argent provenant de la décomposition des chlorures des matières suspectes; ce précipité est soumis aux différents essais que nous avons fait connaître. Une portion est chauffée dans un petit tube effilé, et l'on voit si le gaz qui se dégage brûle comme le cyanogène. Une autre portion, chauffée avec de l'iode, doit produire des aiguilles blanches d'iodure de cyanogène. En chauffant une petite quantité du précipité avec du sulfhydrate d'ammoniaque, on forme du sulfocyanure qui colore en rouge les sels de sesquioxyde de fer.

Les prussiates jaune ou rouge de potasse, non vénéneux, pourraient avoir été

administrés comme antidotes, et de ce que les matières, additionnées d'un sel de fer, fourniraient du bleu de Prusse, il ne faudrait pas en conclure la présence d'un cyanure simple. Pour reconnaître un mélange d'un cyanure alcalin et d'un prussiate, il suffit de faire passer dans leur dissolution un courant d'acide carbonique; le prussiate reste inattaqué et le cyanure abandonne l'acide cyanhydrique qu'on reconnaît par le papier de Schœnbein et qui peut être facilement condensé.

L'expert ne doit pas perdre de vue que l'acide cyanhydrique prend naissance toutes les fois que l'acide azotique agit sur les corps gras.

Depuis quelque temps, on a constaté que certains kirschs sont fabriqués en mélangeant parties égales d'eau de laurier-cerise avec de l'alcool à 85 degrés. Une pareille liqueur renferme dans ce cas-là des proportions d'acide cyanhydrique très-fortes, et peut donner lieu à des accidents. On a indiqué comme moyen de distinguer le vrai kirsch de ses imitations frauduleuses, l'emploi du bois de gaïac. Ce bois, mis en contact en très-petites proportions avec le vrai kirsch, produit de la fermentation des cerises noires ou merises, le colore rapidement en beau bleu indigo, tandis qu'il ne donne qu'une teinte jaunâtre aux autres produits. Nous avons constaté que la coloration bleue, obtenue par l'addition du gaïac, n'est due qu'à la présence du cuivre provenant des appareils distillatoires. Mais il est mieux de doser l'acide cyanhydrique; le même procédé de dosage doit s'appliquer aux eaux de laurier-cerise ou d'amandes amères et même à l'acide prussique médicinal. On y parvient en ajoutant dans les dissolutions de l'azotate d'argent en excès, puis de l'acide azotique: le précipité recueilli, lavé et séché à 100 degrés, est pesé; son poids donne la proportion de cyanogène, et par suite celle d'acide cyanhydrique; ou bien 100 de cyanure d'argent représentent 20,4 d'acide cyanhydrique. Dans l'eau de laurier-cerise ou d'amandes, après avoir ajouté l'azotate d'argent, on verse de l'ammoniaque jusqu'à ce que le liquide redevienne limpide, puis aussitôt de l'acide azotique jusqu'à réaction acide.

On peut doser l'acide cyanhydrique par des liqueurs titrées, ce qui permet d'opérer beaucoup plus rapidement et peut-être avec plus d'exactitude. Les méthodes les plus employées sont dues à MM. Liebig, Buignet, Fordos et Gélis. Nous regrettons de ne pouvoir les décrire ici.

#### Soufre.

Le soufre, à l'état libre, se reconnaît à ses caractères physiques: il est ordinairement jaune, fond vers 110 degrés, et se volatilise à l'air; il brûle avec une flamme livide, en répandant une odeur caractéristique d'acide sulfureux. Les corps oxydants le transforment en acide sulfurique; l'acide azotique, l'eau régale, le chlore, en présence d'une dissolution concentrée de potasse, l'azotate de potasse en fusion, sont dans ce cas, et les mêmes réactifs servent à constater la présence du soufre dans les combinaisons. On peut aussi réduire le composé à l'état de sulfure en le fondant avec du carbonate de potasse et du charbon.

Il est quelquefois utile de connaître la proportion de soufre renfermée dans une terre volcanique. Un moyen simple d'arriver à ce résultat consiste à sécher d'abord la terre à 100 degrés, à peser 5 grammes de la terre sèche et bien mélangée, et à chauffer ce poids dans une petite capsule de porcelaine. La perte de poids indique la proportion de soufre. Industriellement, on opère sur un kilogramme de terre chauffée dans une cornue; on condense dans l'eau le soufre qui distille, on le sèche et on le pèse.

Depuis quelques années, on emploie de grandes quantités de *soufre sublimé* pour combattre l'*oidium*; le prix de ce soufre étant plus élevé que celui du soufre en canons pulvérisé mécaniquement, il en est résulté des fraudes nombreuses dues à la substitution du second au premier. M. Chancel a indiqué, pour reconnaître la fraude, de peser 5 grammes du soufre à essayer et de le comparer à un poids égal de soufre sublimé authentique. Les deux échantillons sont placés dans deux tubes gradués de même diamètre et recouverts d'une couche égale d'éther; par l'agitation et le repos, les volumes occupés par le soufre doivent être les mêmes. Si le volume du soufre essayé était moitié de l'autre, c'est qu'on aurait du soufre pulvérisé: c'est le procédé pratique employé par les viticulteurs du Midi.

Le soufre donne naissance à l'acide sulfhydrique, que nous étudierons au chapitre des gaz.

Les *sulfures* alcalins sont solubles; les autres sont insolubles et diversement colorés, ce qui permet souvent de les distinguer. L'acide sulfhydrique libre ne donne rien avec le nitro-prussiate de soude.

Les *monosulfures* alcalins solubles sont incolores; les *polysulfures* sont colorés en jaune rougeâtre; les monosulfures donnent avec les nitro-prussiates une belle coloration pourpre; traités par les acides, ils laissent dégager de l'acide sulfhydrique; les polysulfures, dans les mêmes conditions, dégagent aussi de l'acide sulfhydrique, mais en même temps laissent déposer du soufre. Les *sulhydrates de sulfures* se comportent avec les acides comme les monosulfures; on peut les distinguer en ajoutant à leur dissolution une dissolution neutre et concentrée d'un sel de protoxyde de fer ou de manganèse; il se fait dans les deux cas un sulfure de fer ou de manganèse; mais avec les sulhydrates de sulfures il y a de plus dégagement d'acide sulfhydrique.

Les empoisonnements par les sulfures alcalins sont assez fréquents; nous les étudierons en parlant des sels de potasse et de soude.

Parmi les nombreux composés formés par le soufre et l'oxygène, nous ne nous occuperons que de l'acide sulfureux en dissolution et de l'acide sulfurique. L'*acide sulfureux* en dissolution a une odeur piquante, caractéristique; par l'ébullition, l'acide sulfureux se volatilise et la dissolution perd son odeur. Cet acide réduit très-vite l'or contenu dans une dissolution de chlorure d'or; il décolore le manganate et le permanganate de potasse; il fait passer l'acide chromique des chromates à l'état de sesquioxyde vert de chrome. L'acide sulfhydrique produit dans la dissolution d'acide sulfureux un précipité de soufre. Les sulfites sont décomposés, même à froid, par les acides chlorhydrique et sulfurique; l'acide sulfureux se dégage avec effervescence et se reconnaît à son odeur ou à l'action qu'il exerce sur l'acide iodique. Ainsi, en faisant arriver de l'acide sulfureux sur un papier collé à l'amidon, imprégné d'acide iodique, le papier se colore en bleu par l'iode mis en liberté. L'acide sulfureux et les sulfites sont transformés rapidement en acide sulfurique et en sulfates par un courant de chlore ou par l'action des corps oxydants, comme l'acide azotique, le permanganate de potasse. L'oxygène de l'air agit de la même manière, mais plus lentement, et pour cette raison il est souvent utile de s'assurer si des étoffes de laine blanchies à l'acide sulfureux contiennent encore des traces de cet acide. La transformation de l'acide sulfureux en acide sulfhydrique par l'hydrogène naissant a été mise à profit pour arriver à ce résultat. On introduit la laine dans un appareil à hydrogène et l'on fait passer le gaz dans une dissolution d'acétate de plomb; il y a aussitôt formation de sulfure noir de plomb, si la laine contient encore de l'acide sulfureux.