

L'acide sulfurique hydraté, que l'on rencontre habituellement dans les laboratoires et dans l'industrie, a une densité de 1,843; il bout à 325 degrés et distille sans altération; en contact avec les matières organiques, il les noircit rapidement et les détruit avec énergie; chauffé avec le cuivre, l'argent, le mercure, il dégage de l'acide sulfureux. Le charbon, le soufre, le phosphore produisent le même gaz. On reconnaît très-facilement la présence de l'acide sulfurique soit libre, soit à l'état de sulfate soluble, au moyen d'un sel de baryte soluble (azotate ou chlorure), qui donne un précipité blanc de sulfate de baryte, insoluble dans les acides; il faut opérer avec des dissolutions étendues, parce que l'azotate de baryte et le chlorure de baryum, étant très-peu solubles dans les acides azotique et chlorhydrique, pourraient se précipiter et faire croire à la présence d'un sulfate. Les sulfates neutres sont en général solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool. Les sulfates de sesquioxyle se dissolvent dans l'alcool.

Pour constater si l'acide sulfurique est libre, on peut se baser sur ce que le sucre de canne est décomposé par cet acide au-dessous de 100 degrés; on ajoute quelques gouttes de la dissolution acide sur une petite quantité de sucre, on chauffe dans une capsule au bain-marie, et le sucre ne tarde pas à noircir; la tache est vert foncé s'il n'y a que des traces d'acide sulfurique.

Les dissolutions des sulfates neutres, même de ceux qui rougissent le tournesol, ne produisent pas cette réaction. Par ce procédé, on peut reconnaître la falsification du vinaigre par l'acide sulfurique, l'acide acétique ne changeant pas la coloration du sucre. On arrive au même résultat en se basant sur le pouvoir saccharifiant de l'acide sulfurique: on fait bouillir 100 centimètres cubes de vinaigre avec 0,5 de fécule pendant vingt à vingt-cinq minutes; après ce temps le liquide ne doit plus colorer l'iode en bleu, s'il y a dans le vinaigre de l'acide sulfurique ou un autre acide minéral; mais si un essai a déjà constaté qu'il n'y a pas d'acide chlorhydrique dans le liquide suspect, et qu'il précipite par le chlorure de baryum, on admet que le vinaigre renferme de l'acide sulfurique. Enfin, en écrivant sur du papier avec un liquide contenant de l'acide sulfurique et en chauffant légèrement, le papier noircit partout où il y a eu des caractères tracés.

Le mélange d'un sulfate neutre soluble avec l'acide sulfurique libre peut se constater en ajoutant au mélange du carbonate de baryte obtenu par précipitation et bien lavé. Le sulfate soluble n'agira pas sur le carbonate de baryte, tandis que l'acide sulfurique libre formera du sulfate de baryte en dégageant de l'acide carbonique; après avoir bien agité le mélange on le jettera sur un filtre qui retiendra le sulfate formé et le carbonate de baryte en excès; le filtre sera lavé jusqu'à ce que tous les sels solubles aient été enlevés; dans cette dissolution, on pourra précipiter le sulfate qui était à l'état soluble. Le résidu resté sur le filtre, traité par de l'acide chlorhydrique étendu, abandonnera tout le carbonate qui sera transformé en chlorure soluble et laissera le sulfate de baryte produit par l'action de l'acide sulfurique libre. Si l'on voulait s'assurer que ce résidu est bien du sulfate, on le mélangerait avec du charbon et on le chaufferait fortement dans un petit creuset. Il se formerait du sulfure de baryum qui, traité par l'acide chlorhydrique, dégagerait de l'acide sulfhydrique, reconnaissable à son odeur et à l'action qu'il exercerait sur le papier d'acétate de plomb.

La proportion d'acide sulfurique contenu dans un liquide à l'état de liberté ou à l'état de sulfate soluble se détermine en précipitant par un sel de baryte ou un sel de plomb. On rend d'abord la liqueur légèrement acide par l'addition d'acide chlorhydrique ou d'acide azotique, on étend d'eau et l'on verse du chlorure de baryum en léger excès; il se fait du sulfate de baryte. Avant de filtrer, on laisse

en contact vingt-quatre heures, ou bien on fait bouillir le liquide; sans cela, le sulfate passe à travers le filtre; après avoir filtré, lavé et séché le filtre, on calcine le sulfate de baryte, et le poids qu'on obtient, multiplié par 0,3434, indique celui de l'acide sulfurique.

On dose quelquefois rapidement l'acide sulfurique au moyen de liqueurs titrées de chlorure de baryum ou d'azotate de plomb.

Recherche de l'acide sulfurique dans les empoisonnements. — Les usages nombreux de l'acide sulfurique dans l'industrie donnent souvent lieu à des suicides ou à des empoisonnements accidentels par cet acide. La forte saveur acide qu'il communique aux liquides avec lesquels on le mêle est un obstacle aux empoisonnements criminels; on en cite cependant quelques-uns qui se sont produits dans des circonstances particulières.

L'acide sulfurique noircit les matières des vomissements ou celles contenues dans le tube intestinal; si l'acide est concentré et le contact prolongé, il les convertit en bouillie noire. Les vêtements sur lesquels tombe cet acide sont colorés ou détruits; les taches produites sur les étoffes noires sont ordinairement rouges; les tissus teints en bleu par l'indigo ou le bleu de Prusse ne changent pas de couleur, mais ils peuvent être profondément altérés.

Ces caractères, et l'acidité des matières suspectes, ne suffisent pas pour déclarer que l'empoisonnement a eu lieu par l'acide sulfurique; pour s'en assurer, on délaye les matières dans l'eau, on filtre et l'on évapore le liquide jusqu'à consistance sirupeuse. Ce liquide acide doit précipiter abondamment par les sels de baryte; chauffé dans un petit ballon avec de la tournure de cuivre, il dégagera de l'acide sulfureux. L'odeur de ce gaz peut être masquée par la décomposition des matières organiques; on fait alors arriver par un tube de dégagement le gaz dans une dissolution d'acide iodique contenant de l'empois d'amidon. La plus petite quantité d'acide sulfureux colore le liquide en bleu.

On peut également faire rendre le gaz dans de l'eau de chlore ou dans une dissolution étendue de permanganate de potasse: l'acide sulfureux se transforme en acide sulfurique que l'on reconnaît facilement dans la dissolution.

Une portion du liquide acide provenant du lavage des matières est placée avec un peu de sucre et évaporée à 100 degrés; la coloration noire que prend le sucre est un indice de la présence de l'acide sulfurique.

Orfila avait proposé d'agiter le liquide acide avec de l'éther qui, selon lui, dissolvait l'acide sulfurique et l'abandonnait par l'évaporation. L'alcool a été substitué à l'éther; mais l'emploi de ces liquides laisse beaucoup à désirer.

M. Roussin a imaginé de saturer l'acide sulfurique libre par l'hydrate de quinine, qui donne un sulfate soluble dans l'alcool. Les liqueurs acides résultant du lavage des matières suspectes, sont placées dans une capsule de porcelaine et additionnées d'un petit excès d'hydrate de quinine récemment précipité. On évapore au bain-marie, et l'extrait qui en résulte est traité à plusieurs reprises par de l'alcool absolu, qui dissout le sulfate de quinine formé aux dépens de l'acide libre et laisse les autres sulfates insolubles. La solution alcoolique, chauffée au bain-marie, perd son alcool, et le résidu dissous dans l'eau est précipité par les sels de baryte. En général, il ne faut pas employer un corps toxique et surtout un alcaloïde pour rechercher un poison, car cela ne peut qu'augmenter les difficultés de l'analyse et priver au moins l'expert de la portion de matière sacrifiée à cet essai. J'aimerais mieux saturer le liquide acide par l'hydrate de sesquioxyle de fer, dont le sulfate est aussi soluble dans l'alcool, ou bien employer le procédé que nous avons indiqué plus haut, et qui consiste à neutraliser l'acide par le carbonate de baryte.

Pour déceler l'acide sulfurique sur les étoffes ou les vêtements, on découpe les parties tachées, on les humecte ou on les fait bouillir avec une petite quantité d'eau, on filtre et l'on opère comme pour les matières suspectes. Mais il ne faut pas perdre de vue que les tissus colorés peuvent contenir des sulfates acides provenant de la teinture, et par conséquent il conviendra toujours de faire des expériences comparatives sur des portions égales des mêmes étoffes non tachées.

Le *bleu de composition*, *bleu en liqueur*, *bleu des blanchisseuses*, qui est une dissolution d'indigo dans l'acide sulfurique de Saxe, agit sur l'économie comme l'acide sulfurique. Il est décoloré par le chlore et par l'acide azotique, et il prend alors une teinte jaune. L'acide sulfurique se constate par les procédés ordinaires.

Si, pour combattre l'empoisonnement par l'acide sulfurique, on a fait avaler au malade de la craie, de la magnésie ou du savon, l'expert devra rechercher la présence des sulfates de ces bases et fournir ainsi un argument pour ou contre l'empoisonnement, s'il est démontré aux débats qu'un contre-poison de cette nature a été administré à la victime.

Chlore.

La dissolution du chlore dans l'eau est jaune; elle blanchit le tournesol et les matières colorantes végétales; cette dissolution se décompose en donnant de l'acide chlorhydrique. Le mercure et la plupart des autres métaux absorbent le chlore. On reconnaît le chlore en petite quantité dans un liquide, en ajoutant un sel de protoxyde de fer contenant du sulfo-cyanure de potassium; il se forme aussitôt une coloration rouge.

L'*acide chlorhydrique*, connu sous les noms d'*acide muriatique*, d'*esprit de sel*, est un liquide qui fume à l'air lorsqu'il est concentré; par l'ébullition, il perd une partie du gaz que l'eau tenait en dissolution. Cet acide dissout avec dégagement d'hydrogène la plupart des métaux, comme le fer, le zinc; avec le bioxyde de manganèse ou l'oxyde puce de plomb, il dégage du chlore; il détruit très-facilement la couleur du permanganate de potasse et celle du chromate de potasse.

L'acide chlorhydrique et les chlorures solubles donnent avec l'azotate d'argent un précipité blanc, cailleboté, se colorant à la lumière, insoluble dans l'eau, dans l'acide azotique, très-soluble dans l'ammoniaque, dans l'hyposulfite de soude et dans les cyanures alcalins. Par l'action de la chaleur, le chlorure d'argent fond, sans se décomposer, et forme une matière qu'on appelait autrefois *lune cornée*, à cause de son aspect. Ce caractère permet de distinguer facilement le chlorure d'argent du cyanure qui, soumis à la même épreuve, se décompose en laissant dégager du cyanogène.

L'acide sulfurique concentré, versé sur les chlorures à l'état solide, dégage des vapeurs d'acide chlorhydrique que l'on reconnaît à la production de fumées épaisses en approchant une baguette mouillée d'ammoniaque.

En raison de son emploi fréquent dans les arts, l'acide chlorhydrique est souvent employé par les ouvriers comme moyen de suicide; rarement il est administré pour produire l'empoisonnement. Cet acide produit sur les muqueuses et les tissus mous des eschares grisâtres qui passent au brun noirâtre; ces taches grisâtres se remarquent autour de la bouche, sur les lèvres et à l'intérieur de la cavité buccale. Les vêtements sur lesquels tombe l'acide chlorhydrique changent de couleur: généralement ils rougissent; les taches sont d'un rouge plus clair

que celles formées par l'acide sulfurique; les tissus sont moins attaqués et les taches disparaissent souvent lorsqu'on les humecte d'ammoniaque.

Pour reconnaître si les taches sont produites par l'acide chlorhydrique, on découpe les vêtements de manière à isoler les taches; on ajoute un peu d'eau, on chauffe, et après s'être assuré que le liquide est acide, on constate s'il précipite par l'azotate d'argent. Une expérience comparative doit être faite sur une portion égale de la même étoffe non tachée.

Recherche de l'acide chlorhydrique dans les empoisonnements. — Cette opération présente souvent de grandes difficultés si la proportion d'acide est faible et si l'on a à la rechercher dans les matières des vomissements ou dans les organes gastriques. On a proposé de soumettre les matières à la distillation et de recueillir les produits dans lesquels on recherche l'acide chlorhydrique par l'azotate d'argent. Mais on ne parvient pas à enlever ainsi tout l'acide chlorhydrique, et si l'on pousse trop loin la distillation, on s'expose à volatiliser des chlorures qui donnent avec l'azotate d'argent le même caractère que l'acide.

D'après M. Roussin, voici comment il convient d'opérer. Les matières suspectes sont réduites en bouillie et divisées en deux parties égales. L'une de ces parties est évaporée jusqu'à dessiccation complète; l'autre est additionnée d'un excès de carbonate de soude pur et évaporée au bain-marie. Les deux produits sont calcinés séparément, et les charbons obtenus épuisés par l'eau chaude; les dissolutions acidulées par l'acide azotique sont précipitées par l'azotate d'argent; les précipités recueillis, lavés et séchés, sont pesés. Si la proportion de chlorure d'argent est sensiblement la même dans les deux cas, cela indique qu'il n'y avait pas d'acide chlorhydrique libre dans les matières suspectes. Si, au contraire, la portion saturée par le carbonate de soude fournit une proportion beaucoup plus forte de chlorure d'argent, il faut attribuer l'excédant à la présence de l'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on ajoute aux liquides suspects une petite quantité de bioxyde de plomb ou de peroxyde de manganèse et qu'on chauffe légèrement, la présence de l'acide chlorhydrique libre se manifeste par un dégagement de chlore, qui souvent peut être reconnu par l'iodure de potassium amidonné, ou en recevant le gaz dans un tube à boules, contenant une dissolution d'acide sulfureux, qui se trouve transformé en acide sulfurique. Mais la présence des matières animales qui absorbent le chlore met quelquefois obstacle au dégagement de ce gaz, et j'ai obtenu de meilleurs résultats en cherchant à constater dans les liquides la dissolution d'une quantité plus ou moins forte d'or. L'expérience est basée sur ce fait, bien connu du reste, que, si l'on fait un mélange d'azotate de potasse et d'acide chlorhydrique, il y a formation d'eau régale en élevant légèrement la température, tandis que le même effet n'a pas lieu en chauffant une dissolution d'azotate et de chlorure de sodium.

De même, si l'on remplace l'azotate par le chlorate, le phénomène est bien plus sensible. Voici donc comment il convient d'opérer: Après avoir passé les matières à travers un linge et sur du papier préalablement lavé à l'eau acidulée par l'acide acétique, on met dans le liquide filtré une lame mince d'or ou de l'or en feuilles, et l'on ajoute quelques fragments de chlorate de potasse. En maintenant le mélange au bain-marie pendant une heure ou deux, ou un peu plus si cela est nécessaire, l'or est attaqué s'il y a la moindre trace d'acide chlorhydrique libre. Le protochlorure d'étain indique immédiatement si l'or a été dissous. La quantité d'or entrée en dissolution fait connaître la proportion d'acide chlorhydrique. Si les liqueurs sont trop étendues, on les évapore au bain-marie en présence de l'or ou du chlorate. J'ai pu ainsi reconnaître quelques centi-

grammes d'acide chlorhydrique contenus dans une grande quantité de liquide.

Je me suis assuré, par des expériences directes, que des dissolutions de chlorure de sodium et de chlorate de potasse ou d'azotate de potasse, n'ont aucune action sur l'or, même lorsqu'on les fait bouillir avec les acides qui peuvent se rencontrer dans l'économie, comme l'acide acétique, l'acide lactique. Il est superflu d'ajouter qu'avant de faire l'essai, on doit s'assurer que les liquides ne renferment ni acide sulfurique, ni acide azotique libres. Le procédé que je viens d'indiquer donne d'excellents résultats, et l'on pourrait lui reprocher sa trop grande sensibilité, si, comme certains physiologistes l'admettent, l'acide chlorhydrique se rencontre à l'état de liberté dans le suc gastrique.

Pour éviter que le chlorure d'or formé ne soit réduit par la matière organique, on peut employer une petite lame d'or et la peser avant et après l'opération ou bien l'enlever et calciner les matières qui laisseront de l'or dans les cendres.

D'après les expériences de quelques physiologistes, il existe de l'acide chlorhydrique dans l'estomac dans certains états morbides. La connaissance de ce fait doit imposer une grande réserve aux experts, qui ne devront se prononcer affirmativement qu'après avoir constaté qu'il y a accord entre les résultats de l'analyse, et les symptômes et les lésions pathologiques observés par le médecin.

Nous examinerons plus loin la recherche des hypochlorites ou chlorures décolorants, l'acide hypochloreux ne se rencontrant pas à l'état de liberté.

Brome.

Le brome, découvert en 1826 par M. Balard, est un liquide rouge bouillant à 63 degrés; à la température ordinaire il émet des vapeurs rouges très-irritantes; comme le chlore, il blanchit les matières colorantes végétales; il est un peu soluble dans l'eau, qu'il colore; il se dissout en grande quantité dans l'alcool et l'éther. Le brome a une odeur forte, désagréable, une saveur âcre.

Les bromures solubles donnent avec l'azotate d'argent un précipité blanc jaunâtre de bromure d'argent, insoluble dans l'eau et l'acide azotique, un peu soluble dans l'ammoniaque. Le chlore décompose les bromures et colore leur dissolution par suite du brome qui est mis en liberté; pour isoler ce brome, on agite le liquide avec de l'éther qui s'empare du brome et vient nager à la surface de l'eau. On décante la solution étherée et on la traite par la potasse, qui donne du bromure et du bromate.

Il faut éviter l'emploi d'un trop grand excès de chlore qui décolore le liquide. Le chloroforme, le sulfure de carbone, se chargent du brome comme l'éther.

Si l'on avait à rechercher la présence d'un bromure, on pourrait évaporer à siccité, incinérer et reprendre le résidu par l'alcool qui dissoudrait le bromure. L'addition d'une petite quantité de chlore mettrait le brome en liberté et on le séparerait comme nous avons vu plus haut.

On a reconnu depuis quelque temps que les effets du bromure de potassium sont beaucoup plus actifs sur l'économie que ceux produits par les iodures; il est donc important de pouvoir reconnaître le mélange de ces deux composés. Nous indiquerons le moyen à l'occasion de l'iode.

Iode.

L'iode présente les plus grandes analogies avec le chlore et le brome: c'est un corps solide, cristallisé, d'un éclat métallique; il se volatilise facilement sans

fondre et donne des vapeurs violettes très-belles; il bout à 175 degrés. Ce corps est souvent falsifié avec de la plombagine, du charbon, etc. Pour reconnaître la fraude, on chauffe un poids donné de l'iode à examiner dans une petite capsule: s'il est pur, tout se volatilise; s'il reste un résidu, il faut l'attribuer aux matières étrangères dont on peut déterminer le poids. L'iode est peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone; il colore la peau en jaune, mais la tache disparaît en la lavant avec une dissolution alcaline. Une des propriétés caractéristiques de l'iode est de bleuir en présence de l'empois d'amidon; cette coloration bleue disparaît en chauffant le composé à 80 degrés; par le refroidissement, la couleur bleue apparaît de nouveau, et ce phénomène peut être renouvelé un grand nombre de fois. Pour reconnaître l'iode libre, il suffit de plonger dans le liquide à examiner ou d'exposer au-dessus du corps légèrement chauffé une bandelette de papier à écrire mouillé; le papier se colore en bleu par la plus petite trace d'iode.

L'iode forme des iodures de couleur différente qui permettent de reconnaître ce corps avec facilité. Les iodures alcalins sont solubles dans l'eau; les iodures d'argent, de mercure, de plomb, de palladium, le protoiodure de cuivre, sont insolubles. Lorsqu'on verse un iodure dans un sel d'argent, il se forme un précipité jaunâtre, insoluble dans l'eau et dans l'ammoniaque; il devient blanc après l'action de l'ammoniaque. L'iodure de plomb est jaune, soluble dans l'eau chaude; par le refroidissement, il se sépare sous forme de paillettes brillantes. Le protoiodure de mercure est vert; le biiodure est d'abord jaune, puis il devient rouge et se dissout dans un excès d'iodure alcalin ou de sel mercuriel employé comme réactif. L'iodure de palladium, d'un rouge sombre, presque noir, est complètement insoluble dans l'eau et dans les chlorures alcalins, ce qui le distingue du bromure.

Les iodures insolubles sont décomposés lorsqu'on les chauffe avec les carbonates alcalins; ils sont tous décomposés par le chlore et par le brome. Pour constater la présence de l'iode dans un iodure, on ajoute à la substance de l'empois d'amidon, et l'on met l'iode en liberté par une petite quantité de chlore; il convient de ne faire arriver le chlore qu'à l'état de gaz à la surface du liquide; un excès de gaz détruit la coloration. On arrive à faire reparaitre la couleur par l'addition de quelques gouttes d'acide arsénieux dissous dans l'acide chlorhydrique. L'acide azotique contenant des vapeurs nitreuses met aussi l'iode en liberté. Au lieu d'empois d'amidon, pour reconnaître l'iode, on agite souvent les liquides additionnés de chlore ou d'acide azotique nitreux avec du sulfure de carbone, de la benzine ou du chloroforme, qui prennent une coloration rouge ou rose en s'emparant de l'iode mis en liberté.

Un des meilleurs moyens de constater la présence de l'iode contenu à l'état d'iodure dans un liquide ou dans une matière solide, est basé sur ce que l'iode est déplacé par le perchlorure de fer; il suffit, en effet, de chauffer légèrement dans un tube bouché la matière à examiner avec une dissolution de perchlorure de fer pour que l'iode se volatilise et vienne se condenser sur les parois du tube. Lorsque la proportion d'iode est minime, on plonge un morceau de papier à écrire dans le tube et le papier bleuit. Ce procédé que j'emploie depuis une vingtaine d'années est d'une sensibilité extrême, et permet de reconnaître l'iode dans des eaux mères chargées de chlorures et de bromures qui ne sont pas décomposés par le perchlorure de fer. Des cendres de certains végétaux traitées par ce réactif laissent dégager de l'iode; il faut avoir le soin de neutraliser d'abord les cendres par de l'acide chlorhydrique ou de mettre assez de perchlorure de fer pour que la liqueur soit acide.

Si l'iode se trouve à l'état d'acide iodique, on commence par ajouter un corps réducteur comme l'acide sulfureux ou l'acide arsénieux, et l'on opère ensuite par les procédés décrits ci-dessus.

L'iode est une substance irritante qui, à haute dose, produit des accidents toxiques. Appliqué sur la peau sous forme de pommade ou de teinture, il est rapidement absorbé et on le retrouve dans le sang, les urines, la sueur, la salive, le lait. L'iodure de potassium, dont on fait aujourd'hui un si fréquent usage, est absorbé plus rapidement que l'iode libre. Au moyen du perchlorure de fer, nous avons pu constater la présence de l'iode dans *deux gouttes* d'urine d'un malade soumis à un traitement ioduré. Ce même procédé servirait pour reconnaître l'iode dans les différents organes; nous ferons toutefois observer que dans certaines circonstances l'iode contracte avec les matières organiques des combinaisons qui le rendent *latent*, qui en masquent les réactions. On ajoute alors aux matières une petite quantité de carbonate de potasse pur, on incinère et l'on reprend les cendres par de l'alcool concentré qui dissout l'iodure de potassium; on évapore l'alcool au bain-marie, et dans le résidu on constate les caractères de l'iode.

L'iodure de potassium, administré à haute dose, a produit souvent des accidents qui ont été attribués au bromure contenu dans l'iodure; pour reconnaître un tel mélange, on dissout le sel dans l'eau et l'on y ajoute du chlorure de palladium, additionné de chlorure de sodium; l'iodure de palladium se précipite; on filtre, et dans la dissolution on retrouve le brome à l'état de bromure.

On peut encore reconnaître le mélange de ces deux sels en y versant du sulfate de cuivre et un excès d'acide sulfureux; il se précipite du protoiodure de cuivre blanc. La liqueur filtrée renferme le brome, que l'on peut mettre en liberté par le chlore.

M. Phipson a mis à profit, pour constater ce mélange, la coloration différente que prend le sulfure de carbone par l'iode ou par le brome. Pour cela, on met la dissolution des deux sels dans un tube et l'on y ajoute 2 ou 3 centimètres cubes de sulfure de carbone; on acidule par l'acide chlorhydrique et l'on verse goutte à goutte une solution d'un hypochlorite en agitant de temps en temps: l'iode est d'abord mis en liberté et colore le sulfure de carbone en pourpre violacé; la coloration s'affaiblit de plus en plus et disparaît par un excès d'hypochlorite, puis le brome mis en liberté donne au sulfure de carbone une coloration jaune orange. Ce procédé, convenablement employé, est très-sensible.

L'iodure de potassium renferme quelquefois de l'iodate de potasse, et, dans ce cas, les acides mettent l'iode en liberté. Les acides de l'estomac peuvent produire cet effet. C'est probablement à la cause des effets fâcheux résultant quelquefois de l'administration de l'iodure de potassium. Pour voir si l'iodure contient de l'iodate, il faut ajouter à la dissolution du sel de l'empois d'amidon et une ou deux gouttes d'acide chlorhydrique; l'iode mis en liberté colore l'amidon en bleu. Si l'iodure est exempt d'iodate, la coloration bleue ne se produit pas, car l'acide chlorhydrique pur ne déplace pas l'iode des iodures.

Fluor.

Le fluor n'est pas connu à l'état de liberté; en combinaison avec l'hydrogène, il forme l'acide *fluorhydrique*, liquide très-acide qui répand à l'air d'épaisses fumées. Il bout à 15 degrés. La propriété que cet acide possède de corroder le verre est mise à profit pour le reconnaître et déceler de petites quantités de fluorures. D'après les observations de M. Nicklès, il vaut mieux employer des lames de quartz.

L'acide fluorhydrique est un des poisons irritants les plus violents et qu'il faut manier avec les plus grandes précautions. Une goutte, en agissant sur la peau, fait naître une violente inflammation, puis une pustule profonde. Ses vapeurs exercent une action des plus irritantes.

§ II. — Métaux.

Parmi les métaux nous n'examinerons que les plus usuels, laissant de côté un grand nombre de corps très-peu connus et que l'on a très-rarement l'occasion de rencontrer dans les expertises légales. Nous nous arrêterons particulièrement sur les métaux dont les composés exercent une action plus ou moins funeste sur l'organisme, comme le plomb, le cuivre, le mercure, etc.

Potassium. — Sodium.

Les composés du potassium et ceux du sodium ont entre eux une si grande analogie, qu'il nous paraît impossible de séparer leur étude. D'ailleurs leur action sur l'économie est souvent la même, et leur recherche dans les cas d'empoisonnement est, à peu de chose près, identique.

Le *potassium* projeté sur l'eau brûle avec une flamme violette, en tournoyant sur l'eau; le *sodium*, dans les mêmes conditions, ne brûle pas; pour qu'il s'enflamme, il faut l'empêcher de courir à la surface de l'eau; il doit être fixé à un point par une solution visqueuse de gomme ou d'empois; il brûle avec une flamme jaune. Ce caractère distingue les deux métaux.

Le potassium et le sodium donnent la potasse et la soude que l'on rencontre dans les laboratoires sous les noms de *potasse*, *soude à la chaux*, à l'alcool. Les sels de ces deux métaux sont incolores quand l'acide est incolore; presque tous sont solubles; quelques sels de potasse sont peu solubles et l'on utilise ces caractères pour les reconnaître. Les sels de potasse donnent avec l'acide perchlorique un précipité blanc peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante. Avec l'acide hydrofluosilicique, ils produisent un précipité gélatineux, transparent, insoluble dans l'acide acétique faible. L'acide tartrique, le sulfate d'alumine, précipitent aussi les sels de potasse, si les dissolutions sont concentrées; on facilite la précipitation en agitant le liquide avec une baguette. Le chlorure de platine fournit avec les sels de potasse un précipité jaune, peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. L'acide picrique donne un précipité jaune très-peu soluble. Les sels de soude ne donnent rien par tous ces réactifs; l'antimoniate de potasse produit avec les sels de soude neutres un précipité grenu d'antimoniate de soude; les sels de potasse communiquent à la flamme de l'alcool une coloration violacée, les sels de soude rendent la flamme jaune. La présence d'un sel de soude masque complètement la coloration de la flamme par la potasse. Lorsque les sels sont à l'état solide, on peut souvent les distinguer à leur forme cristalline et à leurs propriétés physiques. Ainsi, le carbonate de potasse ne cristallise pas, et exposé à l'air, tombe en déliquescence; le carbonate de soude donne des cristaux transparents qui s'effleurissent en perdant leur eau de cristallisation.

L'azotate de potasse donne des cristaux prismatiques cannelés; l'azotate de soude cristallise en rhomboèdres, se rapprochant du cube, car ce sel est connu sous le nom de *nitre cubique*. Le sulfate de potasse cristallise en prismes inaltérables à l'air; le sulfate de soude donne des cristaux aiguillés qui s'effleurissent rapidement à l'air.

La potasse et la soude sont des poisons corrosifs très-énergiques; ils détruisent rapidement les organes avec lesquels ils sont en contact, et les transforment en bouillie si les alcalis sont concentrés.

Les carbonates de ces bases, que l'on rencontre surtout dans le commerce, produisent les mêmes effets, mais avec moins d'intensité.

Si l'on a à reconnaître un empoisonnement par les alcalis caustiques, on découpe les matières solides en petits fragments et on les fait digérer avec de l'eau pendant quelques heures dans un flacon bouché; on filtre, et l'on évapore rapidement. Le résidu repris par l'alcool dissout l'alcali caustique, et il reste à l'état insoluble l'alcali carbonaté. Deux essais alcalimétriques faits sur les deux portions donneraient les proportions relatives de caustique et de carbonate. Cependant, si la proportion d'alcali caustique est très-grande relativement à celle de carbonate, le procédé ne réussit pas pour le dosage. Il vaut mieux diviser le résidu alcoolique des lavages en deux parties: l'une sert à prendre le degré alcalimétrique, dans l'autre on ajoute du chlorure de baryum ou du chlorure de calcium et l'on agite; on filtre et l'on prend encore le titre alcalimétrique du liquide filtré. Ce second essai indique l'alcali qui se trouvait à l'état caustique, car il se forme un équivalent de baryte ou de chaux pour un équivalent de potasse ou de soude; par différence on obtient l'alcali carbonaté. Dans la plupart des cas, il n'est pas nécessaire de recourir à ce moyen de dosage, et l'on peut se contenter d'essayer le résidu par les différents réactifs de la potasse et de la soude, en se rappelant que dans les liquides de l'économie il y a presque toujours du chlorure de sodium dont il faut tenir compte.

Les *sulfures alcalins* constituent des poisons violents qui donneraient les caractères des sels de potasse ou de soude, ainsi que ceux des sulfures que nous avons indiqués page 305.

Parmi les sels de potasse toxiques, nous devons encore citer l'*azotate* ou *nitre*, qui donne souvent lieu à des accidents à la dose de 15 à 25 grammes; il produit des effets locaux et irritants d'abord, et une fois absorbé, il exerce un effet hyposthénisant des plus marqués sur l'organisme. On l'a plusieurs fois administré pour du sel de Glauber ou du sel d'Epsom. Pour le reconnaître dans les vomissements ou dans l'estomac, on fait bouillir les matières suspectes avec de l'eau, on filtre et l'on évapore au bain-marie. Il se sépare souvent des cristaux de nitre. Si la formation des cristaux n'a pas lieu, on évapore à sec, on lave à l'alcool et l'on reprend le résidu par une petite quantité d'eau, on filtre et l'on évapore de nouveau. Si le nitre n'a pas cristallisé, on projette quelques parcelles du résidu sur des charbons incandescents pour s'assurer si l'on obtiendra une déflagration. Dans ce cas on pourra vérifier les caractères des azotates. Si l'on soupçonne un empoisonnement par le nitre, il sera bon d'examiner les urines par lesquelles le nitre est rapidement éliminé.

Enfin, nous ajouterons que les *chlorures décolorants*, les *hypochlorites* de potasse ou de soude, connus sous les noms d'*eau de Javelle*, *liqueur de Labarraque*, donnent de temps en temps lieu à des empoisonnements. Ces liquides décolorent le tournesol, l'indigo; dégagent du chlore par l'addition d'un acide faible, comme l'acide acétique. En agissant sur les matières organiques, les chlorures décolorants perdent leurs propriétés, l'odeur de chlore disparaît très-vite. Il résulte de là que si l'empoisonnement a eu lieu depuis quelque temps, on ne retrouvera plus dans les matières suspectes de chlore libre, et il faudra examiner attentivement les différents organes de la victime, principalement les reins, l'urine, et voir s'ils ne renferment pas des proportions anormales de chlorures. L'expert ne perdra pas de vue l'action des hypochlorites sur les tissus, les métaux, et cher-

chera si parmi les vêtements ou les objets appartenant à la victime, des taches particulières ne pourraient pas le mettre sur la voie. Dans un empoisonnement récent, au contraire, on reconnaîtrait l'odeur spéciale et caractéristique des hypochlorites.

Baryum.

La plupart des sels de baryte sont insolubles dans l'eau; l'azotate, l'acétate et le chlorure se dissolvent dans ce liquide. Lorsque dans un sel de baryte soluble on verse un sulfate, il se forme un précipité blanc de sulfate de baryte insoluble dans l'eau et dans les acides. Les chromates donnent avec les sels de baryte un précipité jaune soluble dans les acides étendus. L'ammoniaque ne produit rien avec les sels de baryte; mais en laissant le mélange à l'air, l'ammoniaque absorbe l'acide carbonique, et il se précipite bientôt du carbonate de baryte.

Les sels de baryte sont vénéneux; ils exercent principalement leur action sur la moelle épinière. Les symptômes ressemblent à ceux des narcotiques; les effets sont rapides.

Si l'on avait à rechercher la présence d'un sel de baryte dans un cas d'empoisonnement, on traiterait les matières par de l'eau, on filtrerait, et dans la dissolution on verserait du sulfate de soude. Le précipité de sulfate de baryte, recueilli et lavé, serait calciné avec du charbon pour transformer le sulfate en sulfure. Le produit de la calcination repris par l'eau bouillante abandonnerait le sulfure soluble, et dans la dissolution filtrée on essayerait les divers réactifs de la baryte.

Il pourrait arriver que l'on eût donné comme contre-poison un sulfate: dans ce cas, le traitement à l'eau n'enlèverait rien. Il faudrait évaporer à sec, calciner les matières; puis reprendre le résidu et le chauffer fortement dans un creuset avec un excès de charbon pur. L'opération serait ensuite continuée comme précédemment.

Calcium.

Très-rarement la chaux a donné lieu à des empoisonnements; à l'exception du *chlorure de chaux*, qui agit par son chlore, les sels de chaux ne sont pas vénéneux et nous aurions passé ce corps sous silence; mais ses usages nombreux et son abondance dans la nature et dans l'économie nous engagent à donner les principaux caractères de ses sels.

La plupart des sels de chaux sont insolubles ou peu solubles dans l'eau; l'azotate de chaux et le chlorure de calcium sont très-solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Dans les dissolutions concentrées des sels de chaux l'acide sulfurique ou les sulfates donnent un précipité volumineux, insoluble dans l'alcool. Les alcalis caustiques produisent un précipité gélatineux d'hydrate de chaux, soluble dans une grande quantité d'eau.

Les carbonates alcalins forment un précipité volumineux qui s'agrége et se dépose vite par l'ébullition.

L'acide oxalique donne un précipité blanc qui se dissout dans un excès d'acide *oxalique*, surtout à chaud. L'addition de l'ammoniaque précipite complètement la chaux. Ce précipité d'oxalate de chaux se dissout dans les acides azotique et chlorhydrique; il est insoluble dans l'acide acétique. Le phosphate de soude produit un précipité gélatineux, soluble dans les acides, même dans l'acide acétique. Les sels de chaux solubles dans l'alcool colorent la flamme de l'alcool en rouge.