

tube de verre avec un tube de porcelaine que l'on peut chauffer fortement; l'appareil est terminé par un flacon ou par un tube de Liebig contenant une dissolution d'azotate d'argent. L'appareil est représenté par la figure 12.

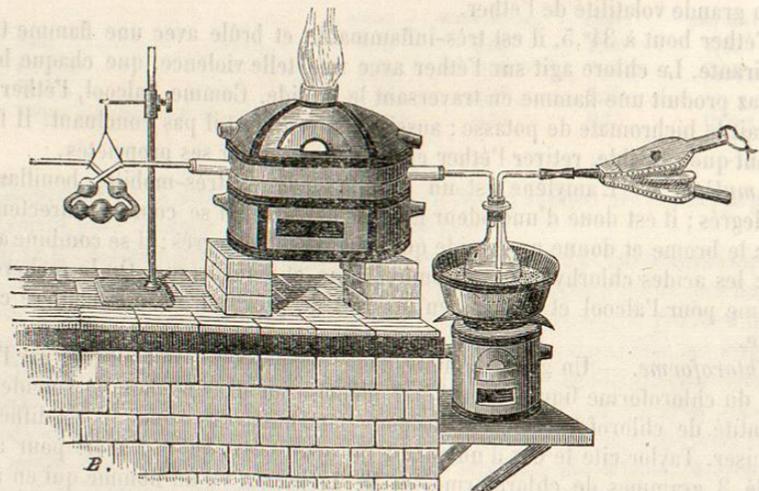


FIG. 12.

Le ballon, chauffé au bain-marie à 40 degrés, est muni d'un tube qui plonge jusqu'au fond et qui permet de faire circuler de l'air au sein des matières, soit à l'aide d'un soufflet à double effet, soit à l'aide d'un aspirateur adapté au tube de Liebig. Lorsque l'on s'est assuré qu'après quelques minutes le courant d'air n'a rien produit dans l'azotate d'argent, on chauffe le tube de porcelaine au rouge. La moindre trace de chloroforme produit dans ces conditions du chlore et de l'acide chlorhydrique qui forment du chlorure d'argent avec l'azotate d'argent du tube de Liebig. Ce chlorure est recueilli et examiné pour s'assurer qu'il ne contient pas de cyanure.

Ce procédé indique que dans les matières suspectes il y avait un composé volatil de chlore, mais il ne permet pas d'affirmer que ce corps est du chloroforme. En effet, on a proposé depuis peu de nouveaux agents anesthésiques qui conduiraient au même résultat.

Bichlorure de méthylène. — M. Richardson a fait usage du bichlorure de méthylène, qui endormirait plus rapidement sans période d'excitation; le sommeil une fois produit serait facile à maintenir, et le réveil se ferait ensuite complètement, sans hébétude, fatigue, ni pesanteur de tête.

Ce corps brûle avec une flamme vive, en produisant de l'acide chlorhydrique et de l'acide carbonique; c'est un anesthésique général, efficace, qui produit une insensibilité aussi profonde que celle du chloroforme; son action est un peu plus rapide que celle du chloroforme.

M. Richardson a aussi essayé le chlorure de méthyle et le perchlorure de carbone, et M. Simpson (d'Édimbourg) s'est servi du bichlorure de carbone sous le nom de chloro-carbone. Ces divers composés n'étant employés qu'exceptionnellement, nous ne faisons que les indiquer.

CHAPITRE IV.

CHIMIE ORGANIQUE.

Il nous serait impossible de passer en revue tous les composés de la chimie organique; nous devons nous borner simplement à l'examen de quelques acides, des alcaloïdes et des principaux poisons d'origine animale ou végétale.

§ I. — Acides organiques.

Parmi les acides organiques que l'on peut rencontrer dans les recherches toxicologiques ou dans les affaires litigieuses, nous ne citerons que les acides formique, oxalique, acétique, tartrique, citrique et picrique. Tous les autres acides, à l'état de concentration et à doses plus ou moins élevées, peuvent être considérés comme toxiques; mais ce sont des corps que l'on n'a pas l'habitude de manier souvent, à moins d'être dans des laboratoires spéciaux; ils n'ont pas occasionné d'accidents graves. Aussi, il n'y a aucun inconvénient à renvoyer aux ouvrages de chimie pour l'examen de leurs propriétés.

Acide formique. — Cet acide se rencontre dans les fourmis rouges, d'où il a été extrait; il prend naissance par l'oxydation de l'esprit de bois, des matières amylacées, de l'acide tartrique; il se produit par la décomposition de l'acide cyanhydrique sous l'influence des alcalis. C'est un liquide incolore, d'une odeur piquante, d'une saveur très-acide; il bout à 99 degrés; il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; il réduit les dissolutions d'argent et de mercure en dégageant de l'acide carbonique; l'acide sulfurique à chaud le transforme en oxyde de carbone et en eau.

L'acide formique se combine avec les bases et donne des sels généralement bien définis et cristallisés.

Cet acide, versé sur la peau, détermine la formation d'une vésicule; c'est à lui qu'on doit probablement attribuer les effets produits par certaines fourmis, appelées *fourmis de feu*, dont la piqûre est très-redoutée.

Adanson rapporte que sur les bords du Niger il fut assailli par ces insectes et qu'il eut les mains et le visage couverts d'ampoules semblables à celles des brûlures.

Acide oxalique. — Sous les noms d'*acide de sucre*, *acide de l'oseille*, l'acide oxalique est très-employé pour enlever les taches de rouille ou d'encre, pour nettoyer le cuivre; il sert aux teinturiers, aux fabricants de chapeaux de paille; en pharmacie, il entre dans la composition de pastilles ou de tablettes rafraîchissantes. On trouve dans le commerce des encres bleues formées par du bleu de Prusse dissous dans l'acide oxalique. Ses nombreux usages produisent de fréquents empoisonnements volontaires ou accidentels; les empoisonnements criminels sont rares en France.

L'acide oxalique cristallise en prismes transparents qui s'effleurissent à l'air en perdant une partie de leur eau; il fond à 98 degrés; vers 160 degrés, il se dédouble en eau, oxyde de carbone, acide carbonique et acide formique. Une partie de l'acide oxalique se sublime et se condense en aiguilles. Mêlé avec du sable et distillé avec ménagement, il se transforme en acide carbonique et acide formique. L'acide sulfurique à chaud le dissout sans noircir, et puis le dédouble en oxyde de carbone et acide carbonique à volumes égaux. Les alcalis hydratés

chauffés avec l'acide oxalique forment un carbonate et dégagent de l'hydrogène pur. Sous l'influence de la glycérine, l'acide oxalique se dédouble en acide formique et en acide carbonique.

L'acide oxalique est soluble dans l'eau et dans l'alcool; il précipite les sels de chaux et forme un précipité blanc insoluble dans l'acide acétique. Le meilleur moyen consiste à le précipiter par une dissolution saturée de sulfate de chaux acidulé par l'acide acétique. Il possède une saveur acide piquante qui permet de le distinguer du sulfate de soude ou du sulfate de magnésie, avec lesquels on le confond par la forme des cristaux. Il produit avec les sels d'argent un précipité blanc qui se décompose avec explosion lorsqu'on le chauffe.

L'acide oxalique pur doit brûler complètement sur une lame de platine sans laisser le moindre résidu.

L'acide oxalique est un poison redoutable, classé parmi les irritants et corrosifs. En solution concentrée, il ramollit les tissus et détermine des phénomènes d'inflammation locale. A dose égale et en solution étendue, son action est plus intense et plus prompte.

Dans les empoisonnements par l'acide oxalique, on doit administrer le plus vite possible de l'eau de chaux, de la craie ou de la magnésie en bouillie; puis il faut évacuer le poison par des vomitifs.

La coloration du sang, chez les personnes empoisonnées par cet acide, est généralement vermeille; il est bien probable que l'acide se dédouble en oxyde de carbone, dont le caractère essentiel est de rendre le sang vermeil.

Recherche de l'acide oxalique dans les empoisonnements. — Les matières suspectes sont découpées en petits morceaux et réduites en bouillie claire par l'addition d'eau, si cela est nécessaire. Le mélange est évaporé presque à siccité au bain-marie et repris par l'alcool concentré qui dissout l'acide oxalique; le liquide alcoolique, évaporé au bain-marie, abandonne l'acide oxalique qui peut se présenter à l'état cristallisé; mais s'il est souillé d'impuretés qui empêchent sa séparation, on le précipite par l'addition d'un sel de chaux; l'oxalate de chaux recueilli sur un filtre est lavé à l'eau, puis à l'alcool; on vérifie sur l'oxalate ainsi obtenu les propriétés de l'acide oxalique. On peut essayer d'isoler l'acide oxalique en broyant l'oxalate de chaux avec de l'alcool et une petite quantité d'acide sulfurique; il se forme du sulfate de chaux complètement insoluble, et l'acide oxalique dissous dans l'alcool est séparé par la filtration. La dissolution, débarrassée de l'alcool, doit réduire le chlorure d'or et dégager de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone par l'action de l'acide sulfurique.

On peut encore isoler l'acide oxalique en précipitant les liquides qui le renferment par un sel de plomb; l'oxalate produit est lavé et décomposé par un courant d'acide sulfhydrique qui enlève le plomb à l'état de sulfure. Le liquide filtré est évaporé d'abord au bain-marie, puis placé dans le vide ou sous une cloche avec de la chaux ou de l'acide sulfurique. L'acide oxalique se sépare à l'état cristallisé.

Dans le cas où l'on aurait donné comme contre-poison de la craie ou de la magnésie, il faudrait traiter les organes par de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, afin de décomposer l'oxalate insoluble. La dissolution acide et filtrée est neutralisée par l'ammoniaque et additionnée d'un sel soluble de chaux. Le précipité formé pouvant contenir du phosphate de chaux est lavé à l'acide acétique qui laisse l'oxalate de chaux.

Un grand nombre de végétaux, comme l'oseille, introduisent dans l'économie de l'acide oxalique; il ne faudrait donc se prononcer pour dire qu'il y a eu empoisonnement qu'après s'être assuré que la proportion d'acide oxalique trouvée

est très-considérable par rapport à celle contenue dans les aliments ingérés.

Pour doser l'acide oxalique, il faudrait peser la quantité de chaux produite par la décomposition de l'oxalate obtenu. Si la température à laquelle on opère n'est pas trop élevée, il reste pour résidu du carbonate de chaux.

Ajoutons encore que les personnes qui font usage d'aliments renfermant de l'acide oxalique rendent des urines qui contiennent de l'oxalate de chaux. On reconnaît ce sel dans l'urine en la laissant reposer dans un vase conique; le dépôt qui se forme au fond du vase est placé sous le microscope; l'oxalate de chaux forme de petits octaèdres réguliers, transparents et très-réfringents.

Oxalate acide de potasse. — L'oxalate acide de potasse, communément appelé *sel d'oseille*, donne lieu à de nombreux accidents, à cause de sa ressemblance avec la crème de tartre. C'est un poison violent dont les effets sont rapides. M. Tardieu a fait observer cependant qu'il ne faut pas confondre l'empoisonnement par l'acide oxalique avec celui produit par le sel d'oseille, et il place celui-ci parmi les poisons hyposthénisants, à côté de l'azotate de potasse.

Le sel d'oseille est un sel blanc, d'une saveur acide; il est peu soluble dans l'eau; il se décompose sans noircir lorsqu'on le chauffe sur des charbons, et il dégage des vapeurs blanches acides, piquantes, en laissant pour résidu du carbonate de potasse.

Traité par l'acide sulfurique, il se comporte comme l'acide oxalique.

On retrouverait le sel d'oseille par le procédé que nous avons indiqué plus haut, en précipitant les liquides par un sel de chaux; on décèlerait ainsi l'acide oxalique. Pour constater la présence de la potasse, il conviendrait d'évaporer à sec une portion du liquide, de le décomposer par la chaleur et de vérifier sur ce résidu alcalin les caractères du carbonate de potasse.

Acide acétique. — L'acide acétique concentré est un poison irritant, énergique, qui peut produire une mort prompte s'il est introduit dans l'estomac. C'est un liquide incolore, d'une saveur fortement acide, d'une odeur piquante de vinaigre; il se solidifie au-dessous de 17 degrés lorsqu'il est monohydraté et il donne des cristaux en grandes lames; chauffé, il bout à 120 degrés et sa vapeur brûle avec une flamme bleuâtre. Il est soluble dans l'eau et l'alcool en toutes proportions. Le perchlorure de fer lui communique une coloration rouge. L'acide acétique forme avec la potasse l'acétate de potasse, sel déliquescent, soluble dans l'alcool, d'une saveur piquante, qui se boursoufle lorsqu'on le chauffe et se carbonne en répandant une fumée ayant l'odeur de la gomme brûlée.

L'acétate de potasse chauffé avec l'acide arsénieux dégage des vapeurs épaisses de cacodyle et d'oxyde de cacodyle dont l'odeur, forte et irritante, est très-caractéristique.

L'acétate de potasse chauffé avec de l'alcool et de l'acide sulfurique produit de l'éther acétique, bouillant à 74 degrés et répandant une odeur éthérée suave.

L'acétate de potasse donne avec l'azotate d'argent de l'acétate d'argent qui peut cristalliser en lames nacrées, flexibles, blanches, qui noircissent par l'action de la chaleur et laissent de l'argent métallique sans *détoner*, comme l'oxalate.

Pour rechercher la présence de l'acide acétique, il faut délayer les matières dans l'eau ou dans l'alcool, filtrer et distiller dans un bain de chlorure de calcium sans dépasser 130 degrés. Le liquide distillé est saturé par la potasse et évaporé à sec. On constate sur ce sel les propriétés que nous venons d'indiquer.

L'acide acétique est journellement employé comme aliment; il est également sécrété par l'estomac et se forme spontanément par l'altération de certaines ma-

tières organiques; il faudrait donc apporter une grande réserve dans ses conclusions s'il s'agissait d'un empoisonnement par cet acide.

Acide tartrique. — Cet acide se rencontre libre ou en combinaison dans le tartre du vin, dans les tamarins, les topinambours, les mûres, les baies de sorbier, etc. C'est un acide qui dévie le plan de polarisation à droite. On connaît maintenant, depuis les beaux travaux de M. Pasteur, quatre variétés d'acide tartrique : l'acide *droit*, l'acide *gauche*, l'acide *inactif* et l'acide *paratartrique*. Nous n'avons à considérer ici que les propriétés de l'acide ordinaire, celui que l'on rencontre habituellement dans les laboratoires. Il cristallise en gros prismes rhomboïdaux obliques, inaltérables à l'air; il se dissout dans la moitié de son poids d'eau froide; il est soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. La dissolution aqueuse d'acide tartrique s'altère promptement et se remplit de moisissures. Cet acide fond entre 170 et 180 degrés; chauffé sur une lame de platine, il fond, se boursoufle, prend feu en projetant des jets de gaz; il répand l'odeur du caramel.

Traité par l'acide sulfurique, il donne de l'oxyde de carbone et de l'acide sulfureux, et le mélange noircit. L'acide azotique le transforme en acide oxalique; l'oxyde puce de plomb, le bioxyde de manganèse, l'attaquent en produisant de l'acide carbonique et de l'acide formique. L'azotate d'argent ne précipite pas l'acide libre, mais précipite en blanc les sels neutres; ce précipité est soluble dans l'acide azotique et dans l'ammoniaque; il noircit par l'ébullition. Si l'on chauffe lentement du tartrate de chaux, auquel on a ajouté une petite quantité d'ammoniaque, avec un fragment d'azotate d'argent, les parois du tube se recouvrent d'une couche miroitante d'argent.

Avec les dissolutions concentrées des sels de potasse, l'acide tartrique produit un précipité grenu de bitartrate de potasse. Cette formation est favorisée par l'agitation ou le frottement des parois du vase avec une baguette de verre.

L'acide tartrique versé dans l'eau de chaux, l'eau de baryte ou de strontiane, forme des précipités blancs qui se dissolvent dans un excès d'acide ou dans le sel ammoniac.

L'acide tartrique ne précipite les chlorures de calcium ou de baryum qu'autant qu'on neutralise l'acide par l'ammoniaque.

Cet acide empêche la précipitation du sesquioxyde de fer, de l'alumine et du protoxyde de manganèse par la potasse ou l'ammoniaque.

L'empoisonnement par l'acide tartrique peut être rapproché de l'empoisonnement par l'acide oxalique et être classé parmi les poisons irritants et corrosifs. Pour retrouver l'acide tartrique dans une recherche chimico-légale, il faut diviser les matières suspectes et les traiter par l'eau; le liquide filtré est évaporé à sec au bain-marie et le résidu repris par l'alcool qui dissout l'acide tartrique. On peut aussi faire bouillir les matières avec l'eau, filtrer, évaporer en partie et précipiter par l'acétate basique de plomb. Le précipité de tartrate de plomb est lavé, puis décomposé par l'acide sulfurique ou l'acide sulfhydrique. La dissolution filtrée contient l'acide tartrique que l'on peut avoir cristallisé et sur lequel on peut vérifier les différents caractères.

La variété d'acide tartrique connue sous le nom d'acide *paratartrique* ou *racémique* ne dévie pas le plan de polarisation, et se distingue encore de l'acide tartrique ordinaire par la manière de se comporter avec les sels de chaux.

L'acide paratartrique avec l'eau de chaux en excès donne un précipité blanc qui ne se dissout pas dans le sel ammoniac.

Le sulfate de chaux, dans une dissolution d'acide paratartrique, ne produit pas immédiatement un précipité, comme le ferait l'acide oxalique; mais, au bout de

dix ou quinze minutes, il se dépose du paratartrate de chaux, ce qui le distingue de l'acide tartrique; dans les dissolutions des sels neutres, le précipité se forme aussitôt.

Acide citrique. — C'est un acide que l'on trouve dans les citrons, les groseilles, les oranges, les cerises, etc. Souvent il est associé à l'acide tartrique et à l'acide oxalique. Il cristallise en cristaux transparents, incolores, d'une saveur acide agréable; il est soluble dans les trois quarts de son poids d'eau froide; l'alcool et l'éther le dissolvent très-bien.

Cet acide fond facilement et brûle en répandant des vapeurs acides, d'une odeur forte, mais différente de celle de l'acide tartrique. Traité par l'acide sulfurique concentré, il laisse dégager de l'oxyde de carbone et de l'acétone, puis après de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux. Si on le broie avec du bioxyde de plomb bien sec, on obtient une masse qui devient incandescente quand on la chauffe. L'acide citrique ne précipite pas l'eau de chaux ni les sels de chaux. Si l'on fait bouillir la dissolution additionnée d'un grand excès d'eau de chaux, il se forme un précipité de citrate de chaux, qui disparaît en partie par le refroidissement.

Acide picrique. — Cet acide est quelquefois employé pour donner de l'amertume à la bière. Pour le rechercher dans les matières animales on les divise et on les fait bouillir avec de l'alcool et de l'acide chlorhydrique, on filtre, on évapore à sec et l'on reprend le résidu par l'eau bouillante; on plonge dans le liquide de la laine qui se teint en jaune s'il y a de l'acide picrique. On opère de la même manière sur l'extrait obtenu par l'évaporation de la bière. L'acide picrique est peu soluble dans l'eau froide, très-soluble dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther. Il donne avec les sels de potasse un précipité jaune peu soluble; chauffé avec de la potasse ou de l'ammoniaque et du cyanure de potassium, il donne une coloration rouge; il précipite en vert une solution ammoniacale de sulfate de cuivre; chauffé avec une dissolution alcaline étendue et de la glycose il produit une coloration rouge de sang.

§ II. — Alcaloïdes.

Les alcaloïdes exercent une action énergique sur l'économie; ce sont des poisons redoutables; aussi leur étude mérite-t-elle de fixer notre attention. Les alcaloïdes sont liquides ou solides. Les premiers sont volatils et ne contiennent pas d'oxygène: nous connaissons dans cette classe la nicotine, la conicine et l'aniline. Les alcaloïdes solides sont fixes, à l'exception de la cinchonine; ils sont incolores et cristallisent généralement très-bien. Les alcaloïdes ont des réactions alcalines et se combinent avec les acides pour former des sels. Comme l'ammoniaque, ils entrent en combinaison avec le chlorure de platine, le chlorure de mercure, le chlorure d'or. Ils sont insolubles ou peu solubles dans l'eau; la codéine et la narcéine sont les plus solubles. Ils sont solubles dans l'alcool. Certains se dissolvent dans l'éther, l'alcool amylique, le chloroforme, les carbures d'hydrogène ou les huiles grasses.

M. Pettenkofer a dressé le tableau suivant, représentant les quantités pour 100 d'alcaloïdes dissous dans le chloroforme et l'huile d'olive:

	Chloroforme.	Huile d'olive.
Morphine.....	0,57	0,00
Narcotine.....	34,17	1,25
Cinchonine.....	4,31	1,00

	Chloroforme.	Huile d'olive.
Quinine.....	57,47	4,20
Strychnine.....	20,09	1,00
Brucine.....	56,70	1,78
Atropine.....	51,19	2,62
Vératrine.....	58,49	1,78

La solubilité peut être augmentée en combinant les alcaloïdes à l'acide oléique et en dissolvant l'oléate dans l'alcool ou dans les huiles. On peut ainsi administrer aux animaux des doses d'alcaloïdes déterminées de manière à essayer leur action comme médicament ou comme toxique.

Tous les alcaloïdes dévient à gauche le plan de polarisation, sauf la cinchonine et la quinidine qui dévient à droite. La narcotine pure et libre dévie à gauche les rayons polarisés; en combinaison avec les acides, elle exerce la déviation à droite. Ces faits ont depuis longtemps été observés par M. Bouchardat. La potasse, la soude, l'ammoniaque, précipitent généralement les alcaloïdes de leurs dissolutions salines. La noix de galle, le tannin, forment un composé insoluble qui se dissout dans les acides faibles et dans les liqueurs alcalines. L'eau iodée les précipite en brun marron; il vaut mieux se servir d'iodure de potassium ioduré, qui précipite d'une manière complète les alcaloïdes. L'acide phosphomolybdique forme avec les bases organiques un précipité très-insoluble dans l'eau, même acidulée, et peu soluble dans l'alcool et l'éther. Il est dissous et décomposé par les alcalis et les sels alcalins. Il présente l'inconvénient de précipiter l'ammoniaque, les sels ammoniacaux et certaines matières colorantes azotées.

L'iodure double de mercure et de potassium est un des meilleurs réactifs généraux pour déceler la présence des alcaloïdes. Tous donnent avec lui un précipité blanc jaunâtre, caillebotte, d'une grande insolubilité dans l'eau, les acides et les alcalis étendus, soluble dans l'alcool et souvent dans l'éther, quand l'alcaloïde lui-même peut se dissoudre dans ce liquide. En 1862, M. Valser a repris l'étude de ce réactif et l'a même appliqué à la détermination d'un certain nombre d'équivalents d'alcaloïdes. M. Valser prépare son réactif en dissolvant 10 grammes d'iodure de potassium dans 100 grammes d'eau distillée, ajoutant un excès de biiodure de mercure, agitant et filtrant. Peu de temps après, M. Mayer a fait ressortir l'extrême sensibilité de ce réactif en précipitant les alcaloïdes par une liqueur titrée obtenue en faisant dissoudre 13^{gr},546 de sublimé corrosif et 49 grammes d'iodure de potassium dans un litre d'eau.

Un centimètre cube de cette solution précipite :

gram.	gram.
0,0267 d'aconitine.	0,0269 de vératrine.
0,0145 d'atropine.	0,0200 de morphine.
0,0213 de narcotine.	0,0041 de conicine.
0,0167 de strychnine.	0,0040 de nicotine.
0,0233 de brucine.	0,0108 de quinine.

Pour obtenir de bons résultats, il faut que la liqueur normale soit versée dans la solution qui renferme l'alcaloïde. On peut opérer avec des dissolutions acides, neutres ou légèrement alcalines. D'après M. Ressler, ce moyen permettrait de séparer les alcaloïdes de l'ammoniaque.

Les matières protéiques et gélatineuses ne sont pas précipitées dans une liqueur alcaline; mais, en présence des acides, elles donnent lieu à un précipité ressemblant jusqu'à un certain point à celui produit par les alcaloïdes, mais

s'agglomérant en masse gélatineuse, élastique. Cette propriété empêche, selon les observations de M. Valser, que l'on puisse s'en servir directement pour constater, dans une liqueur extractive, la présence des alcaloïdes.

M. Schulze a encore indiqué un réactif d'une très-grande sensibilité; il l'obtient en faisant tomber goutte à goutte du perchlorure d'antimoine dans une solution d'acide phosphorique.

Le réactif de Fröhde s'obtient en ajoutant 1 milligramme de molybdate de soude par centimètre cube d'acide sulfurique.

Plusieurs matières organiques, telles que le sucre, l'albumine, l'acide tartrique, masquent les réactions de beaucoup d'alcaloïdes et empêchent leur précipitation.

Recherche des alcaloïdes dans les cas d'empoisonnement. — Autrefois on décolorait les matières par le noir animal; mais on s'exposait à perdre l'alcaloïde que le charbon absorbe. L'emploi du sous-acétate de plomb a aussi été abandonné, parce qu'il ne précipite pas complètement toutes les matières organiques; de plus, il introduit un métal étranger dans les matières suspectes, et il faut ensuite se débarrasser du sel de plomb par l'hydrogène sulfuré. Ce gaz peut se combiner avec la plupart des matières organiques et produire des composés d'une odeur infecte, masquant les caractères des alcaloïdes.

M. Stas a indiqué une méthode générale de recherche des alcaloïdes basée sur les procédés d'extraction des alcaloïdes. Elle repose : 1° sur la solubilité dans l'eau et l'alcool des sels acides formés par les alcaloïdes avec l'acide tartrique ou l'acide oxalique; 2° sur la décomposition de ces sels acides en solution, par les alcalis caustiques, par le bicarbonate de potasse ou de soude, et la solubilité des alcaloïdes au sein du liquide; 3° sur la faculté que possède l'éther, employé en suffisante quantité, de s'emparer des alcaloïdes mis ainsi en liberté.

Quand on veut rechercher un alcaloïde dans le tissu d'un organe, comme le foie, le cœur, les poumons, etc., on le divise en petits fragments; on mouille la masse avec de l'alcool pur et concentré, on exprime et l'on épuise avec de l'alcool le tissu de toutes les substances solubles. On agit sur le liquide obtenu comme pour un mélange de matière suspecte et d'alcool, d'après la marche suivante : On commence par additionner les matières avec le double de leur poids d'alcool pur et concentré; on ajoute ensuite, suivant la quantité et l'état de la matière suspecte, 1/2 ou 2 grammes d'acide tartrique; on introduit le mélange dans un ballon qu'on chauffe à 70 ou 75 degrés. Après le refroidissement, on filtre et on lave la partie insoluble avec de l'alcool concentré; le liquide filtré est évaporé dans le vide ou dans un courant d'air à une température ne dépassant pas 35 degrés.

Si le résidu renferme des corps gras ou des matières insolubles, on verse de nouveau le liquide sur un filtre mouillé par de l'eau distillée; on évapore ensuite dans le vide, presque à siccité, ou sous une cloche au-dessus de l'acide sulfurique concentré. On reprend le résidu par de l'alcool absolu et froid; on évapore l'alcool à l'air libre à la température ordinaire ou dans le vide; on dissout le résidu acide dans la plus petite quantité d'eau possible, on introduit la solution dans un petit flacon éprouvette, et l'on ajoute peu à peu du bicarbonate de potasse ou de soude pur et en poudre, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'effervescence. On agite alors le tout avec quatre ou cinq fois son volume d'éther, et l'on abandonne au repos. Quand l'éther est parfaitement éclairci, on en décante une petite partie dans une capsule de verre et on l'abandonne dans un

lieu bien sec à l'évaporation spontanée. L'alcaloïde peut être liquide et volatil, ou solide et fixe.

L'alcaloïde est liquide et volatil. — Dans ce cas, par l'évaporation de l'éther, il reste sur les parois de la capsule des stries liquides qui exhalent, dès qu'on chauffe la capsule, même avec la main, une odeur plus ou moins désagréable, plus ou moins piquante. Si l'on découvre quelque indice de la présence d'un alcaloïde volatil, on ajoute alors au contenu du flacon, dont on a décanté une petite quantité d'éther, 1 ou 2 centimètres cubes de potasse ou de soude caustique en solution, et l'on agite le mélange. Après un repos convenable, on décante l'éther dans un flacon éprouvette; on épuise le mélange par trois ou quatre traitements à l'éther, et l'on réunit tout le liquide étheré dans le même flacon. On verse ensuite dans cet éther, tenant l'alcaloïde en solution, 1 ou 2 centimètres cubes d'eau acidulée par un cinquième de son poids d'acide sulfurique pur; on agite pendant quelque temps et l'on abandonne au repos; on décante l'éther surnageant et on lave le liquide acide à l'aide d'une nouvelle quantité d'éther. L'eau acidulée renferme l'alcaloïde à l'état de sulfate, tandis que l'éther retient les matières animales qu'il a enlevées à la solution alcaline.

Pour extraire l'alcaloïde de la solution du sulfate acide, on additionne celle-ci d'une solution aqueuse et concentrée de potasse ou de soude caustique; on agite et l'on épuise le mélange par l'éther. On abandonne la solution étherée à la plus basse température possible, à l'évaporation spontanée; l'alcaloïde reste pour résidu. Il s'agit de déterminer sa nature.

L'alcaloïde est solide et fixe. — Si le résidu laissé par l'évaporation de l'éther a donné dans la capsule un alcaloïde solide, on ajoute une solution de potasse ou de soude au liquide, et l'on agite vivement avec l'éther, qui dissout l'alcaloïde devenu libre; on épuise par l'éther, et par l'évaporation de ce liquide il reste, sur les parois de la capsule, un corps solide, mais le plus souvent une liqueur incolore, laiteuse, tenant des corps solides en suspension. L'odeur de la matière est animale, désagréable, mais nullement piquante. Elle bleuit d'une manière permanente le papier de tournesol.

Il faut maintenant tâcher d'obtenir l'alcaloïde cristallisé. On verse quelques gouttes d'alcool dans la capsule qui renferme l'alcaloïde, et l'on abandonne la solution à l'évaporation spontanée. Pour isoler l'alcaloïde des matières étrangères dont il peut être souillé, on verse dans la capsule quelques gouttes d'eau très-faiblement acidulée par l'acide sulfurique, et on les promène dans la capsule pour mettre le liquide acide en contact avec la matière; souvent les corps gras restent adhérents à la capsule, et l'alcaloïde, passé à l'état de sulfate, se dissout dans l'eau acide. Ce liquide, décanté, est évaporé aux trois quarts dans le vide ou sous une cloche au-dessus de l'acide sulfurique. On verse ensuite dans le résidu une solution très-concentrée de carbonate de potasse pur, et l'on reprend le tout par de l'alcool absolu. Celui-ci dissout l'alcaloïde et laisse le sulfate de potasse et l'excès de carbonate de potasse. La solution alcoolique fournit l'alcaloïde cristallisé. On en détermine ensuite sa nature par l'examen de ses diverses propriétés.

Tel est le procédé de Stas que, vu son importance, nous avons décrit avec tous les détails consignés dans le travail de notre savant ami.

On a reproché à ce procédé de ne pas s'appliquer à la recherche de la morphine, à cause de son insolubilité dans l'éther; et M. Valser a proposé de terminer l'opération en traitant la liqueur aqueuse alcaline par l'éther acétique qui dissout parfaitement la morphine. Cette modification est bonne, mais n'est pas indispensable, car on a reconnu que la morphine se dissout dans l'éther si l'on

agite la dissolution immédiatement après l'addition du bicarbonate alcalin et si l'on décante peu de temps après l'éther.

MM. Usler et J. Erdmann ont proposé une méthode qui a une grande analogie avec la précédente, et qui est basée sur :

1° *La solubilité des alcaloïdes dans l'alcool amylique;*

2° *L'insolubilité des combinaisons salines des alcaloïdes dans cet alcool.*

On réduit les matières suspectes en bouillie claire avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique; on laisse en contact pendant deux heures environ, à une température de 70 à 80 degrés. On passe le liquide à travers un linge mouillé, et l'on épuise le résidu par l'eau chaude aiguillée d'acide chlorhydrique. Les liqueurs réunies sont saturées par l'ammoniaque et évaporées au bain-marie, après addition de sable quartzeux. Le résidu desséché est pulvérisé et traité par l'alcool amylique chaud, qui enlève les alcaloïdes. Ce liquide contient en outre les matières grasses et les matières colorantes dont il faut se débarrasser. A cet effet, on le met dans un flacon avec dix ou douze fois son volume d'eau bouillante acidulée par l'acide chlorhydrique, et l'on agite fortement. L'eau dissout l'alcaloïde à l'état de sel, tandis que les matières colorantes et grasses restent dans l'alcool amylique. On décante l'alcool ou on l'enlève au moyen d'une pipette à boule de caoutchouc, pour ne pas aspirer les vapeurs; on épuise le liquide avec de l'alcool amylique jusqu'à ce qu'il ne contienne plus de matières grasses ni colorantes. La dissolution incolore est concentrée et additionnée d'ammoniaque; on agite ensuite avec de l'alcool amylique chaud; par le repos, la solution alcoolique surnage, on l'enlève et l'on évapore. Si l'alcaloïde n'était pas assez pur, on recommencerait le même traitement par l'acide chlorhydrique.

Recherche des alcaloïdes par l'acide phosphomolybdique. — On a proposé de se servir d'acide phosphomolybdique pour isoler les alcaloïdes; il faut pour cela traiter les matières par l'eau aiguillée d'acide chlorhydrique, filtrer et évaporer en consistance sirupeuse à la température de 25 ou 30 degrés; on précipite par l'acide phosphomolybdique; le précipité recueilli est lavé avec de l'eau contenant de l'acide phosphomolybdique et de l'acide azotique; on ajoute ensuite de la baryte hydratée ou de l'eau de baryte, et l'on place ce mélange dans un petit ballon muni d'un tube abducteur qui communique avec un appareil à boules contenant de l'acide chlorhydrique étendu d'eau. On chauffe le ballon; la baryte met l'alcaloïde en liberté. S'il est volatil, il est absorbé par l'acide chlorhydrique, d'où on l'extrait plus tard. S'il est fixe, il reste dans le ballon; on fait passer un courant d'acide carbonique qui précipite la baryte; on évapore au bain-marie et l'on reprend le résidu par l'alcool, qui ne dissout que l'alcaloïde.

L'acide phosphomolybdique pourrait être remplacé par l'iodure de potassium ioduré ou par l'iodure double de mercure et de potassium.

Une méthode simple et pratique qui permet de reconnaître rapidement l'existence des alcaloïdes consiste à ajouter aux matières de la chaux hydratée en poudre fine de manière à former une bouillie épaisse. Après avoir bien broyé le tout, on dessèche au bain-marie, et le résidu sec est traité par l'éther, l'alcool, le chloroforme, etc., qui peuvent dissoudre les alcaloïdes.

Cette méthode, indiquée par Flandin, et qui nous a toujours donné de bons résultats si l'alcaloïde est en proportion assez forte, a reçu, de la part de M. Valser, une modification qui permet d'extraire rapidement des alcaloïdes de faibles quantités de matières et de les doser. Si la substance est liquide, on l'évapore après l'avoir acidulée et l'on opère sur le résidu comme pour les matières solides. Celles-ci sont divisées et traitées par de l'alcool à 85 degrés,