

Ces caractères distinctifs n'ont, du reste, qu'une valeur restreinte, les produits commerciaux renfermant toujours des quantités variables de potasse et de soude mélangées.

Ammoniac. — Pour être probante, la constatation de l'ammoniacque doit être faite sur des déjections ou des organes frais. La rapidité avec laquelle les substances amidées faisant partie constituante de l'organisme se dédoublent en donnant des sels ammoniacaux, rend toute recherche illusoire au bout d'un temps très court. Limitée ainsi au cas d'une autopsie presque immédiate, la détermination de l'ammoniacque est très simple : les organes, réduits en pulpe, sont additionnés d'eau distillée et introduits dans un ballon relié à un réfrigérant de Liebig ou mieux encore à un serpent in fortement refroidi. On distille doucement la moitié ou les deux tiers du liquide qui entraîne avec lui les vapeurs d'ammoniacque. Le liquide condensé est acidulé par l'acide sulfurique et évaporé, au bain-marie, à siccité. Le résidu, constitué par du sulfate d'ammoniacque, est redissous dans un peu d'eau, introduit dans un ballon, et additionné de potasse pure.

On distille en condensant les vapeurs dans un serpent in refroidi dans un mélange de glace et de sel, et on constate avec le produit de la distillation les caractères de l'ammoniacque : odeur, action sur les sels de cuivre, formation de chloroplatinate ammoniacque, etc. On peut, s'il est nécessaire, doser la proportion d'ammoniacque sous cette dernière forme.

Si la mort a été déterminée par l'inhalation du gaz ammoniac, il ne sera possible, le plus souvent, que d'essayer de démontrer la présence du gaz toxique dans l'atmosphère dans laquelle a succombé la victime. Les lésions constatées à l'autopsie possèdent, dans ce cas, une valeur supérieure aux résultats de l'analyse chimique.

La détermination de la chaux et de la baryte nécessite la destruction complète des matières organiques comme la recherche des autres métaux toxiques.

III. — RECHERCHE DES MÉTAUX TOXIQUES

Il est une condition indispensable à réaliser dans la recherche et surtout le dosage des métaux toxiques ; c'est celle relative à la destruction des matières organiques, dont la présence empêche plus ou moins complètement les réactions caractéristiques de chaque élément minéral toxique.

Destruction des matières organiques. — Un grand nombre de procédés ont été mis en usage pour arriver à ce but. Nous avons déjà décrit en détail, à propos des procédés généraux de recherche (p. 1424), celui auquel nous donnons la préférence, parcequ'il réduit à leur minimum les pertes de substance toxique ; nous décrirons ici maintenant les principales méthodes utilisées pour la destruction des matières organiques.

Procédé de Flandin et Danger. — Ce procédé consiste à carboniser les matières organiques au moyen de l'acide sulfurique concentré et chaud. Il fournit un charbon poreux, friable, facile à laver avec une solution acide, mais

il présente deux graves inconvénients. Le premier résulte de la formation d'acide chlorhydrique, aux dépens des chlorures contenus dans les matières organiques, et de la perte plus ou moins complète des substances toxiques facilement volatiles, surtout à l'état de chlorures : d'autre part, les métaux proprement dits (mercure, plomb, cuivre, etc.), restent intimement mélangés au charbon et ne peuvent en être séparés qu'en très minime proportion par le traitement de ce charbon même au moyen des acides concentrés et bouillants. Il faut alors incinérer le charbon, ce qui expose à la perte complète des métaux facilement réductibles, tels que le plomb et le mercure. En raison de ces inconvénients, ce procédé est généralement abandonné : il ne pourrait donner de résultats certains que pour la recherche et la séparation de métaux non volatils ou irréductibles, tels que le cuivre, le baryum, le strontium, le calcium.

Procédé de Frésenius et Babo. — Il repose sur la destruction des matières organiques par le mélange d'acides chloréux et chlorique produits dans la réaction de l'acide chlorhydrique sur le chlorate de potassium.

Les matières suspectes, convenablement divisées, sont délayées dans leur poids d'acide chlorhydrique concentré pur, et le mélange est introduit dans une cornue tubulée assez vaste, mise en communication avec un récipient refroidi destiné à condenser les produits de distillation, point très important dans la recherche de l'arsenic et de l'antimoine, ces deux éléments passant facilement à l'état de chlorures volatils. La tubulure de la cornue doit être fermée par un bouchon à l'émeri. On chauffe au bain-marie, et l'on introduit le chlorate de potassium par portions de 2 grammes au plus, et en attendant, pour opérer une nouvelle addition, que la réaction assez violente qui se manifeste au début soit calmée.

Cette opération doit être menée lentement, surtout au début, et surveillée avec beaucoup de soin : le gaz jaune qui se dégage attaque avec une grande violence beaucoup de matières organiques, l'amidon, le sucre, l'alcool. Si les matières suspectes ont été mélangées à de l'alcool, l'opération peut devenir dangereuse, et il faudrait alors distiller au bain-marie pour séparer la presque totalité de l'alcool.

La destruction des matières organiques peut être considérée comme achevée lorsque, par un chauffage d'une demi-heure après addition de chlorate de potassium, la liqueur contenue dans la cornue reste d'une couleur jaune clair, sans que la nuance devienne sensiblement plus foncée qu'avant la dernière addition de chlorate.

Il faut alors diriger dans le liquide de la cornue un courant rapide d'acide carbonique pour chasser le chlore libre et filtrer sur un filtre de papier Berzélius, mouillé au préalable, pour séparer les matières grasses et quelques débris de tissus inattaqués. Le filtre est lavé à l'eau distillée, et conservé avec le résidu pour être soumis à un examen spécial : ce résidu insoluble dans la liqueur acide peut en effet contenir du chlorure d'argent et du sulfate de plomb. La liqueur filtrée peut contenir tous les métaux à l'état de chlorures ; l'antimoine peut s'y trouver à l'état de chlorure, l'arsenic à l'état d'acide

arsénique, mais les produits condensés dans le récipient contiennent, à l'état de chlorures, la majeure partie de ces deux toxiques.

Ce procédé permet d'arriver à une destruction des matières organiques sinon complète, du moins suffisante pour permettre de caractériser *qualitativement* les métaux et certains métalloïdes toxiques; mais, d'après notre expérience personnelle, cette destruction est insuffisante pour évaluer *quantitativement* la proportion des substances toxiques dans les cas où cette proportion est très faible, et il faut reconnaître que le plus souvent le dosage exact de très petites quantités de substances toxiques présente un intérêt considérable.

En effet, le toxicologiste doit chercher à se rendre compte de la rapidité d'absorption des poisons, ainsi que de leur ordre d'élimination; et il faut qu'il puisse suivre pas à pas la trace du poison à travers l'organisme. Il a donc besoin de méthodes qui lui permettent de le doser avec exactitude, même dans le cas où il n'existe qu'en très petite quantité. Ayant alors simplement en mains des preuves chimiques, il peut établir si le poison a été introduit dans l'organisme longtemps avant la mort, ou, en d'autres termes, si l'empoisonnement est aigu ou chronique. Il est nécessaire pour cela d'avoir une méthode absolument sûre et exacte. Celle que nous avons adoptée et décrite page 1424 nous paraît remplir le mieux possible ces conditions.

Procédé de Millon. — Il repose sur la destruction des matières organiques par un mélange d'acides sulfurique et nitrique concentrés: nous l'avons décrit en détail page 1417 en relatant la méthode générale de recherches proposée par Boutmy. Cette méthode donne de bons résultats, mais elle a pour inconvénients d'être excessivement longue et de donner une liqueur renfermant toujours des dérivés nitrés, ce qui, dans certains cas, peut nuire à l'exactitude des opérations analytiques.

Autres procédés. — Nous ne ferons que mentionner ici un certain nombre d'autres procédés applicables à quelques cas particuliers et permettant d'arriver plus rapidement à un résultat.

Lorsque par l'emploi d'un des procédés généraux de recherche exposés précédemment, ou bien par suite de renseignements certains, on est assuré de l'existence dans les organes d'un cadavre ou dans des produits de déjection de certains toxiques non ou difficilement volatils et réductibles, tels que: cuivre, étain, zinc, argent, baryum, etc., on peut appliquer à la séparation et au dosage de ces corps le procédé de destruction par l'azotate de potasse au rouge.

Les matières organiques sont additionnées de leur poids d'acide azotique et le mélange, au bout de quelques heures de macération, est neutralisé par du carbonate potassique ou de la potasse pure. On additionne encore le produit de la saturation d'un poids d'azotate potassique égal au poids de la matière organique, puis on évapore à siccité au bain-marie en ayant soin de mélanger bien intimement toute la masse. Lorsque le mélange est bien sec, on l'introduit par petites fractions dans un creuset de porcelaine chauffé au rouge en ayant soin d'attendre que la déflagration soit complètement terminée avant d'ajouter dans le creuset une nouvelle quantité du mélange. La masse saline

fondue doit être blanche, sans quoi il faut ajouter encore du nitrate potassique et chauffer de nouveau pour achever de détruire le charbon. Lorsque le résidu de la fusion est complètement blanc, on le redissout dans l'eau, et on procède à la détermination et au dosage des substances toxiques par les méthodes usitées en pareil cas dans l'analyse minérale.

Devergie employait un procédé analogue, consistant à additionner les matières organiques de potasse pure en chauffant le mélange jusqu'à ce que toute la partie solide fût fluidifiée, puis à ajouter de l'azotate de chaux et de la chaux caustique: le mélange desséché devient pulvérulent et brûle doucement au rouge sans déflagrer en laissant un résidu que l'on reprend par l'acide chlorhydrique suivant la méthode générale d'analyse des sels.

Wöhler avait proposé de traiter les matières suspectes par la potasse pure, d'ajouter ensuite de l'acide chlorhydrique et de diriger dans la masse chauffée un courant de chlore.

Tous ces procédés sont certainement inférieurs à ceux de Frésenius et Babo ou de Millon.

Nous ne pouvons, en raison des limites dans lesquelles doit se maintenir ce résumé de toxicologie, rapporter ici les réactions caractéristiques et les procédés de dosage de chaque corps en particulier: nous renverrons pour cela le lecteur aux divers traités d'analyse chimique et notamment aux traités d'analyse qualitative et quantitative de Frésenius. Nous ferons exception seulement pour quelques poisons dont l'importance en toxicologie est considérable: c'est avoir nommé l'arsenic, l'antimoine, le mercure, le plomb et le cuivre.

Arsenic et antimoine. — C'est précisément pour la recherche et l'isolement de l'arsenic, qui était à peu près exclusivement autrefois le seul toxique usité, que les nombreuses méthodes de destruction des matières organiques que nous venons de passer en revue ont été proposées.

Vers 1840, Orfila explique, par la formation de combinaisons insolubles de l'arsenic avec les éléments des tissus ou des humeurs, l'impossibilité de retrouver ce poison dans les décoctions aqueuses des organes, fait qui avait été signalé par de nombreux expérimentateurs. A cette époque, du reste, la localisation des substances toxiques n'était même pas soupçonnée. Dans un mémoire intitulé: *Nouvelles recherches sur l'empoisonnement par l'acide arsénieux*, publié en 1836 par Hombron et Soulié, nous trouvons l'assertion suivante:

« Les matières vomies, les liquides contenus dans le canal digestif, et les dissolutions provenant des décoctions aqueuses de l'estomac, du sérum, de caillots de sang, de la bile de chiens robustes empoisonnés par 2^{gr}, 20 d'acide arsénieux dissous dans 64 grammes d'eau et introduits dans l'estomac, ne fournissent point d'arsenic à l'analyse. »

Cet exemple suffit pour prouver toute l'importance que l'on doit attacher à la destruction complète des matières organiques dans les recherches relatives à la plupart des toxiques minéraux. Aussi est-ce à partir de cette époque que furent faites les nombreuses tentatives qui, perfectionnées de plus en plus,

permettent aujourd'hui à un expert habile de déceler, et même de doser les plus petites traces d'arsenic introduites dans l'économie.

En raison de l'importance capitale de l'arsenic en toxicologie, nous allons décrire en détail la méthode proposée par M. le professeur Armand Gautier, méthode qui donne à coup sûr les meilleurs résultats, surtout au point de vue du dosage de l'arsenic. Ce procédé étant, en tous points, applicable à la recherche de l'antimoine, nous avons confondu sous le même titre la recherche de ces deux poisons.

I. *Destruction des matières organiques.* — Les matières suspectes sont divisées et placées dans une capsule de porcelaine assez grande pour éviter toute perte de substance par le boursoufflement, souvent considérable, de la masse. On arrose les organes avec de l'acide nitrique concentré (50 grammes d'acide pour chaque fraction de 100 grammes de matière), et l'on chauffe très doucement. Les matières organiques se liquéfient peu à peu : on chauffe un peu plus fort pour évaporer le liquide, et lorsque la masse est devenue visqueuse et tend à s'attacher aux parois, on retire la capsule du feu, sinon une vive attaque aurait lieu bientôt, déterminant une décomposition brusque des produits nitrés, avec déflagration, parfois même explosion, et entraînant toujours une perte notable d'arsenic. Nous avons vu, dans la description du procédé que nous adoptons toujours (page 1425), que cette décomposition brusque pouvait être évitée en ajoutant au mélange nitrique 20 p. 100 du poids des matières de bisulfate de potasse pur. On ajoute alors 10 grammes d'acide sulfurique à 66° parfaitement pur (essayé au préalable à l'appareil de Marsh), et l'on chauffe modérément, jusqu'à ce que la masse brun noirâtre tende à s'attacher au fond de la capsule. La matière organique, déjà profondément attaquée par l'acide nitrique, subit alors une oxydation très puissante; les dérivés nitrés sont décomposés pour la majeure partie, mais la destruction se fait sans qu'il y ait jamais déflagration, comme l'avait déjà remarqué Filhol. A ce moment, on fait tomber sur la masse, échauffée jusqu'au point où l'acide sulfurique qui l'imprègne commence à émettre quelques vapeurs, 20 à 25 grammes d'acide azotique que l'on y laisse tomber goutte à goutte en mélangeant avec une baguette de verre. Le mélange se liquéfie de nouveau, d'abondantes vapeurs nitreuses se dégagent, et l'on continue à chauffer jusqu'à ce que la masse commence à se carboniser et à émettre des vapeurs denses d'acide sulfurique. On laisse alors refroidir, et le résidu charbonneux, friable, est écrasé à l'aide d'un pilon dans la capsule même, puis on l'épuise à l'ébullition par de l'eau fortement acidifiée d'acide chlorhydrique pur. Le magma est filtré bouillant, repris au moins une fois par l'eau distillée bouillante, et, dans la liqueur, on ajoute du bisulfite de soude jusqu'à ce qu'elle dégage une forte odeur d'acide sulfureux, puis on chauffe à l'ébullition jusqu'à disparition complète de toute odeur sulfureuse. Après refroidissement, on dirige dans la liqueur un courant lent d'hydrogène sulfuré prolongé pendant douze heures, on laisse se rassembler le précipité qui a pris naissance pendant douze heures au moins dans un endroit chaud, en ayant soin de boucher hermétiquement la fiole qui renferme la liqueur. Au bout de ce temps, on re-

cueille le précipité sur un filtre de papier Berzélius, on le lave avec un peu d'eau chargée d'hydrogène sulfuré, puis on le met, avec son contenu, en digestion dans une capsule contenant quelques centimètres cubes d'ammoniacale. Cette opération permet de séparer le sulfure d'arsenic (directement soluble dans l'ammoniacale), et le sulfure d'antimoine (soluble dans l'ammoniacale grâce à la présence d'une petite quantité de soufre réduit), d'une assez grande proportion de matières étrangères (soufre, produits de réduction de dérivés organiques, etc.), dont ils sont toujours accompagnés. La solution ammoniacale est filtrée au bout de quelques heures; le filtre lavé à l'eau ammoniacale, et la liqueur alcaline est évaporée au bain-marie, à siccité, dans une capsule de porcelaine. Le résidu de l'évaporation est repris deux ou trois fois de suite par l'acide nitrique fumant, évaporé chaque fois à siccité au bain-marie, afin d'oxyder l'arsenic ou l'antimoine et de détruire complètement toutes les matières étrangères: la liqueur ammoniacale renferme en effet toujours une certaine proportion de matière organique. Finalement, le résidu est redissous dans l'acide sulfurique pur dilué au cinquième et introduit, par petites fractions successives, dans un appareil de Marsh.

II. *Conduite de l'appareil de Marsh pour son application au dosage de l'arsenic contenu dans les matières organiques.*

La réduction de l'arsenic dans l'appareil de Marsh doit être conduite avec des soins tout particuliers lorsqu'on se propose de faire servir cet appareil au dosage de la quantité d'arsenic existant dans les matières analysées; c'est encore aux recherches de M. Armand Gautier que l'on est redevable de ce procédé qui permet de retrouver de 95 à 98 p. 100 de la proportion d'arsenic existant réellement dans les mélanges de matières organiques.

L'appareil de Marsh se compose pour cela d'un flacon de 250 centimètres cubes au plus de capacité, fermé par un bouchon de caoutchouc percé de deux trous, dont l'un donne passage à un tube à entonnoir servant à introduire le liquide, et le second à un tube abducteur courbé à angle droit et portant, sur la partie horizontale, une boule soufflée dans le verre. L'extrémité horizontale de ce tube abducteur est reliée, par un bouchon de caoutchouc, à un tube de 15 millimètres environ de diamètre, contenant de l'amiante légèrement tassée et destinée à retenir le liquide entraîné mécaniquement. A l'autre extrémité du tube à amiante est relié, par un bouchon de caoutchouc, un tube en verre vert, épais, de 3 à 4 millimètres de diamètre intérieur, long de 30 à 40 centimètres, entouré de clinquant sur une longueur de 10 à 12 centimètres dans sa partie médiane, que l'on porte au rouge à l'aide d'un bec de Wiesnegg muni d'un couronnement en éventail: l'extrémité libre de ce tube de verre vert est effilée à la lampe. Tous les bouchons de caoutchouc servant au montage de l'appareil doivent être préalablement mis à macérer pendant douze heures dans une solution étendue de soude caustique qui est ensuite chauffée à l'ébullition pendant un quart d'heure: les bouchons sont alors retirés et lavés à plusieurs reprises avec de l'eau distillée. Cette précaution, la plupart du temps superflue, a pour but d'enlever toute trace d'arsenic que la vulcanisation du caoutchouc par le soufre

pourrait avoir apportée à la surface des bouchons. Toutes les pièces en verre de l'appareil doivent avoir été au préalable lavées avec de l'acide azotique pur, puis avec de l'eau distillée et, en ce qui concerne les tubes, séchées avec soin : l'amiante aura été lavée à l'acide azotique dilué, puis à l'eau distillée, séchée, et enfin calcinée au rouge.

Le flacon, dans lequel on introduit 30 grammes de zinc pur, absolument exempt d'arsenic, est plongé dans une terrine pleine d'eau, de façon à éviter l'élévation de température très nuisible à la transformation totale de l'arsenic en hydrogène arsénié, et qui peut, de plus, déterminer la formation de petites quantités d'acides sulfureux ou sulfhydrique par réduction de l'acide sulfurique en présence de l'hydrogène naissant, surtout lorsque la matière organique a été incomplètement détruite. L'anneau arsenical perd alors en netteté et possède une couleur variant du brun au jaune rougeâtre au lieu de la couleur noire miroitante habituelle. Par le tube à entonnoir dont l'extrémité plongeant dans l'appareil aura été effilée et recourbée en forme de crochet à convexité inférieure, pour éviter toute perte de gaz, on verse sur le zinc contenu dans le flacon 50 centimètres cubes d'acide sulfurique parfaitement pur étendu de cinq fois son poids d'eau. C'est l'acide dilué normal de M. Gautier.

L'acide sulfurique dilué et le zinc parfaitement purs, réagissant difficilement pour donner lieu à un dégagement d'hydrogène, on excite la réaction en versant par le tube à entonnoir quelques gouttes d'une solution de chlorure de platine; lorsque tout l'air est chassé de l'appareil, ce qui a lieu au bout d'un quart d'heure au plus, on chauffe au rouge la portion du tube de dégagement entourée de clinquant, et l'on allume le gaz qui se dégage par l'extrémité effilée du même tube. Il est de la plus grande importance, pour la réussite du dosage, que, pendant toute la durée de l'opération, le gaz brûle à l'extrémité effilée du tube de dégagement avec une flamme presque invisible et qui ne doit jamais donner de tache lorsqu'on l'écrase contre un corps froid, une capsule de porcelaine par exemple. On peut alors commencer à introduire dans l'appareil la liqueur obtenue précédemment et dans laquelle il s'agit d'isoler et de doser l'arsenic.

Supposons donc qu'après avoir opéré comme il vient d'être dit dans le paragraphe précédent, nous possédions le résidu d'évaporation finale de l'acide nitrique après son action sur les produits dissous par l'ammoniaque. L'arsenic ou l'antimoine existera dans ce résidu à l'état d'acide arsénique ou d'acide antimonique. On verse dans la capsule, sur ce résidu salin, 5 grammes d'acide sulfurique pur à 66°, on chauffe légèrement pour faciliter la dissolution, et on ajoute 45 grammes de l'acide dilué normal. On laisse refroidir, et on introduit cette solution, par fraction de 2 centimètres cubes au plus, par le tube à entonnoir de l'appareil de Marsh. On recommence une nouvelle addition environ toutes les cinq minutes, de telle sorte que l'introduction de la totalité de la liqueur arsenicale ou antimoniale dure au moins deux heures. Il faut de temps en temps, pendant l'opération, essayer si la flamme du gaz brûlant à l'extrémité effilée du tube de dégagement ne donne pas de trace de tache lorsqu'on l'écrase sur une capsule de porcelaine; si ce phénomène se

produisait, ce qui peut arriver lorsque la proportion d'arsenic ou d'antimoine est considérable, il faudrait attendre un temps plus long entre chaque nouvelle introduction de liqueur. Lorsque la totalité de la liqueur arsenicale ou antimoniale a été ainsi introduite dans l'appareil de Marsh, on lave la capsule avec 25 grammes d'acide dilué normal auquel on ajoute 5 grammes d'acide sulfurique pur à 66°, on verse en trois ou quatre fois cette solution dans l'appareil, puis enfin, on y introduit encore, en une seule fois, 25 grammes d'acide dilué normal additionné de 12 grammes d'acide sulfurique pur à 66°, en ayant soin de ne jamais introduire dans l'appareil que des solutions bien refroidies.

Ainsi conduite, l'opération dure de trois à quatre heures, et permet d'obtenir sous forme d'anneau, dans le tube en verre vert, la totalité de l'arsenic contenu dans les matières analysées. Pour que ce procédé donne les résultats indiqués, il ne faut pas que la quantité d'arsenic dégagé dans une opération (en quatre heures) soit supérieure à 5 milligrammes. Il ne se fait pas trace d'hydrogène arsénié solide, ni d'arsenic, et le dosage est possible même en présence d'une certaine quantité de matière organique, comme l'ont confirmé les recherches et les analyses de MM. Chittenden et Donaldson (*Chemical News*, t. XLIII, p. 21).

A la fin de l'opération, l'arsenic se présente sous forme d'un anneau miroitant plus ou moins long et dense. On coupe le tube de façon à circonscrire l'anneau dans la partie détachée, et l'on a soin de faire des sections nettes sans éclats ni bavures pouvant se détacher ultérieurement; on pèse rapidement et très exactement, au dixième de milligramme, le fragment qui porte l'anneau, puis on le place dans une capsule de porcelaine contenant quelques centimètres cubes d'acide nitrique; on chauffe au bain-marie jusqu'à dissolution complète de l'arsenic, on lave le tube à l'eau distillée, on le sèche et on le pèse de nouveau; la différence de poids donne la proportion de l'arsenic.

Lorsqu'il s'agit d'un anneau d'antimoine, il est préférable d'employer de l'eau régale pour dissoudre l'anneau, afin d'être sûr qu'il ne reste pas d'acide antimonique adhérent au verre. Nous devons ajouter que cette méthode, si parfaite dans le cas de l'arsenic, laisse à désirer relativement au dosage de l'antimoine dont on ne peut obtenir que 60 à 80 p. 100 de la quantité réelle, à moins de prolonger pendant dix à douze heures la marche de l'appareil.

Quelques auteurs ont proposé de verser, dans l'appareil de Marsh, une solution de sulfate de cuivre au lieu de chlorure de platine pour exciter le dégagement de l'hydrogène: les recherches et les dosages de M. Armand Gautier ont montré que ce procédé donnait une perte sensible d'arsenic par suite de la formation soit d'hydrure solide, soit d'arsenic même, dans le flacon générateur d'hydrogène, et que, de plus, l'emploi du sulfate de cuivre augmentait beaucoup, surtout avec les liqueurs diluées, le temps nécessaire pour l'apparition de l'anneau.

Il pourrait se faire, dans ces conditions, ajoute M. A. Gautier, que des traces d'arsenic qui se trouveraient dans le zinc ou l'acide sulfurique ne don-

nassent pas d'anneau, même au bout d'une demi-heure d'essai à blanc, et que l'expert, se croyant suffisamment renseigné, versât alors les matières suspectes, mais non arsenicales, dans l'appareil. Grâce à la très lente formation de l'anneau en présence du cuivre, dans ces liqueurs très étendues, l'arsenic, dont on pourrait alors recueillir des traces, serait attribué aux dernières substances versées dans l'appareil, tandis qu'il proviendrait en réalité de celui qui était contenu dans les réactifs.

Dans leur très remarquable mémoire sur la recherche et le dosage toxicologique de l'arsenic, MM. Chittenden et Donaldson proposent d'évaporer simplement à siccité au bain-marie le produit de l'épuisement par l'eau distillée, après vingt-quatre heures de macération, du résidu charbonneux obtenu après action des acides nitrique et sulfurique, et d'introduire directement ce résidu, redissous dans l'acide dilué normal, dans l'appareil de Marsh: on éviterait ainsi des manipulations assez longues, délicates, et pouvant occasionner des erreurs par suite de l'emploi de réactifs impurs. Ils citent des dosages démontrant que la présence d'une quantité même assez considérable de matières organiques ne nuit pas à l'exactitude des résultats, et font observer que l'on peut, d'ailleurs, détruire la majeure partie de ces matières organiques par un ou deux traitements du résidu d'évaporation par l'acide nitrique.

Nous adoptons volontiers cette modification dans les cas où la proportion de matière organique n'est pas par trop considérable, mais nous avons eu bien des fois l'occasion de nous assurer que, dans beaucoup de cas, on a un avantage évident à débarrasser l'arsenic (ou l'antimoine) des substances étrangères qui l'accompagnent toujours dans cette solution aqueuse.

Quant à ce qui regarde la pureté des réactifs employés, ce n'est pas un courant d'hydrogène sulfuré bien lavé, même produit par l'action de l'acide chlorhydrique sur le sulfure de fer du commerce, qui peut être accusé, quelle que soit sa durée, d'introduire de l'arsenic dans les liqueurs. Pour les autres réactifs, nous pensons que l'enfance de l'art, pour un toxicologiste, consiste à savoir d'abord préparer, dans un état de pureté parfaite, tous les réactifs dont il doit faire usage.

Voici d'ailleurs comment nous pensons éviter toute suspicion à ce sujet. Lorsque nous avons à effectuer une recherche d'arsenic, nous mettons dans l'appareil de Marsh 50 grammes de zinc pur, puis nous faisons marcher l'appareil à blanc pendant deux heures, avant d'y introduire le liquide suspect. C'est seulement lorsqu'il ne s'est pas produit de trace d'anneau dans ces conditions que nous commençons à verser la liqueur dans laquelle on doit rechercher l'arsenic.

D'autre part, nous faisons provision d'une certaine quantité de tous les réactifs qui servent dans le cours des opérations que nous venons de décrire, nous mélangeons de chacun d'eux une proportion triple au moins de celle qui peut servir à chaque opération, et nous faisons avec ce mélange une recherche d'arsenic.

Lorsque nous sommes arrivé à un résultat négatif, nous mettons soigneusement de côté ces divers réactifs (acides sulfurique, nitrique, chlorhydrique,

bisulfate de potasse, bisulfite de soude, ammoniacque, zinc, chlorure de platine) que nous pouvons dès lors employer avec toute confiance. Il est bien évident qu'avec un procédé de recherche et de dosage aussi délicat et aussi exact, un grand écueil consiste à ne pas introduire accidentellement d'arsenic dans le cours des opérations; mais, par sa délicatesse même, ce manuel opératoire permet d'acquiescer la certitude absolue de la pureté des réactifs employés.

S'il est bien établi par de nombreuses expériences qu'une certaine quantité de matière organique ne peut nuire en rien à la recherche et au dosage de l'arsenic par la méthode ci-dessus, il n'est pas moins prouvé que la présence d'une trace de produits nitrés détermine infailliblement la formation d'hydrure d'arsenic solide et, par suite, la perte d'une proportion plus ou moins considérable d'arsenic. Ce fait a été mis pour la première fois en évidence par les recherches de Blondlot, qui a signalé également la formation d'hydrure solide lorsque la pression augmente notablement dans l'appareil.

Il est donc fort important, dans la pratique, que le gaz se dégage lentement et librement et que l'on ait pris soin de chauffer jusqu'à l'ébullition la solution arsenicale dans l'acide dilué normal, pour chasser tous les composés nitrés, avant de l'introduire dans l'appareil de Marsh.

Il nous reste maintenant à exposer les caractères à l'aide desquels on peut différencier l'arsenic de l'antimoine.

Les caractères basés sur l'aspect extérieur des anneaux ou des taches sont loin d'avoir la valeur qu'on leur attribue généralement: suivant les conditions dans lesquelles se déposent les anneaux ou les taches, surtout quand la proportion du toxique est très faible, on peut observer un aspect brillant ou terne; nous ne nous arrêtons donc pas à ce caractère.

1. Les anneaux ou les taches sont solubles dans le sulfure d'ammonium dans les deux cas; mais lorsqu'on évapore la solution, on obtient une tache *jaune citron* d'orpiment avec l'arsenic et une tache *rouge orangé* de sulfure avec l'antimoine.

2. Les hypochlorites alcalins (sans excès de chlore) dissolvent instantanément les taches ou les anneaux d'arsenic et n'ont aucune action sur les taches et les anneaux d'antimoine.

3. Le nitro-prussiate de soude en solution dans la soude diluée (solution récente) dissout les taches ou les anneaux d'antimoine et laisse intacts les taches ou les anneaux d'arsenic.

4. L'acide azotique attaque également bien les taches ou les anneaux d'arsenic et d'antimoine: il se forme des acides arsénique ou antimonique.

Lorsqu'on évapore à siccité, *au bain-marie*, la liqueur acide, et qu'après l'avoir sursaturée par l'ammoniacque et évaporée de nouveau, on reprend le résidu par quelques gouttes d'eau distillée, on obtient une liqueur qui donne un précipité *rouge brique* d'arséniate d'argent dans le cas de l'arsenic, tandis que l'antimoine ne donne rien par suite de l'insolubilité des acides antimonieux et antimonique qui ne forment pas de combinaisons avec l'ammoniacque.

Au sujet de cette réaction, Selmi a fait observer que, par suite de la tem-