

à 148°. Soumis à une légère pression, il fond facilement et cristallise, par le refroidissement, en prismes incolores. Sa densité de vapeur est 3,65.

Ce chlorure est décomposé par l'eau et transformé en acides phosphorique et chlorhydrique :  $\text{PhCl}^5 + 5\text{HO} = \text{PhO}^5 + 5\text{HCl}$ . Cette réaction se fait avec un dégagement de chaleur assez considérable pour qu'une partie de l'eau et du perchlorure de phosphore se volatilise.

**Préparation.** — Le perchlorure de phosphore se prépare en faisant passer un courant de chlore sec dans du protochlorure de phosphore ou en soumettant directement le phosphore à l'action d'un excès de chlore.

(\*) ARSENIC. As.

Équivalent = 937,5 ou 75.

L'arsenic est solide à la température ordinaire, d'un gris d'acier, très-brillant quand il vient d'être volatilisé, mais s'altérant rapidement au contact de l'air.

Ce corps se réduit facilement en poudre; il est sans saveur, insoluble dans l'eau; sa texture est ordinairement cristalline.

L'arsenic n'a pas d'odeur sensible à la température ordinaire; chauffé au rouge ou projeté sur un charbon allumé, il répand une odeur alliée très-forte et caractéristique.

La densité de l'arsenic est 3,73; sa densité de vapeur est 10,39. Soumis à l'action de la chaleur, ce corps se volatilise sans devenir liquide. Toutefois, on peut déterminer la fusion de l'arsenic en le chauffant dans un tube métallique fermé aux deux extrémités.

L'arsenic se volatilise vers 300°; ses vapeurs se condensent en cristaux tétraédriques.

Il se combine avec l'oxygène sous l'influence d'une température peu élevée, brûle dans ce gaz avec une flamme bleu pâle, et produit de l'acide arsénieux, appelé improprement dans le commerce *arsenic*.

Un grand nombre de corps simples se combinent directement avec l'arsenic. L'arsenic en poudre, jeté dans un flacon rempli de chlore, s'enflamme et produit des vapeurs blanches de chlorure d'arsenic ( $\text{AsCl}^3$ ).

L'arsenic se trouve quelquefois dans la nature à l'état de pureté.

On le prépare en soumettant au grillage des arséniures métal-

liques qui forment de l'acide arsénieux volatil: cet acide, chauffé avec un excès de charbon, se réduit et donne de l'arsenic qui se condense dans des récipients.

L'arsenic est employé pour la destruction des insectes: on le réduit en poudre fine et on le recouvre avec de l'eau. Il se forme de petites quantités d'acide arsénieux qui reste en dissolution dans l'eau.

L'arsenic, introduit dans l'estomac d'un animal, peut n'y déterminer des symptômes d'empoisonnement qu'au bout d'un temps assez long; on suppose que dans ce cas il devient vénéneux en se transformant en acide arsénieux.

### COMBINAISONS DE L'ARSENIC AVEC L'OXYGÈNE

L'arsenic, en se combinant avec l'oxygène, forme les composés suivants :

Oxyde d'arsenic.	As
Acide arsénieux.	AsO <sup>3</sup> .
Acide arsénique.	AsO <sup>5</sup> .

On voit que le phosphore et l'arsenic, qui, en s'unissant à l'hydrogène, forment deux combinaisons gazeuses correspondantes  $\text{PhH}^3$  et  $\text{AsH}^3$ , présentent la même analogie dans leurs combinaisons avec l'oxygène, puisque les acides arsénieux et arsénique  $\text{AsO}^3$  et  $\text{AsO}^5$  correspondent, par leur composition, aux acides phosphoreux et phosphorique  $\text{PhO}^3$  et  $\text{PhO}^5$ .

### OXYDE D'ARSENIC.

L'existence de ce corps est encore douteuse; on donne le nom d'*oxyde d'arsenic* à la substance grise qui recouvre l'arsenic exposé à l'air; et qui, pour quelques chimistes, est un mélange d'acide arsénieux et d'arsenic divisé.

L'oxyde d'arsenic, chauffé à une température peu élevée, se transforme en acide arsénieux et en arsenic.

ACIDE ARSÉNIEUX. AsO<sup>3</sup>.

Équivalent = 1237,5 ou 99.

**Propriétés.** — L'acide arsénieux est solide, blanc; sa saveur est âcre, nauséabonde, et excite la salive; introduit à petites doses dans l'estomac, il y produit des taches gangréneuses et donne la mort après de vives souffrances.

Les contre-poisons de l'acide arsénieux sont l'hydrate de peroxyde de fer et la magnésie. Ces deux oxydes saturent l'acide arsénieux, et forment avec lui des composés insolubles qui n'ont plus d'action sur l'économie animale.

L'acide arsénieux est volatil au-dessous du rouge; ses vapeurs sont inodores; on s'en assure facilement en volatilissant l'acide arsénieux sur une brique chauffée au rouge. L'acide arsénieux, projeté sur des charbons ardents, développe une odeur alliécée qui est celle des vapeurs d'arsenic métallique. Dans cette circonstance, l'acide arsénieux est réduit par le charbon. Sa densité de vapeur = 13,850.

Si, dans la distillation de l'acide arsénieux, les parois du vase de condensation se trouvent portées à une température élevée, les vapeurs d'acide arsénieux forment, en se condensant, une couche vitreuse et transparente. Mais si la distillation se fait dans un récipient où l'air circule, l'acide se condense en cristaux octaédriques isolés.

L'acide arsénieux se liquéfie lorsqu'on le chauffe dans un tube fermé, et produit un liquide incolore. Sous la pression ordinaire, la chaleur le volatilise sans le fondre.

L'acide arsénieux est peu soluble dans l'eau froide, et se dissout en plus grande quantité dans l'eau bouillante: un litre d'eau saturée d'acide arsénieux à la température de 100° contient 110 grammes de cet acide.

L'acide arsénieux peut se dissoudre dans l'ammoniaque sans former de sel ammoniacal, et se dépose de cette dissolution sous la forme de cristaux octaédriques réguliers.

L'acide chlorhydrique dissout l'acide arsénieux avec beaucoup plus de facilité que l'eau pure, sans se combiner avec lui; mais si l'acide chlorhydrique est concentré et bouillant, il produit, avec l'acide arsénieux, du chlorure d'arsenic  $AsCl_3$  qui se volatilise.

L'acide azotique et l'eau régale transforment l'acide arsénieux en acide arsénique.

Les corps avides d'oxygène, tels que l'hydrogène, le charbon, réduisent facilement l'acide arsénieux.

L'hydrogène naissant le change en hydrogène arsénié; il suffit, pour obtenir ce résultat, d'introduire de l'acide arsénieux dans un appareil à hydrogène.

L'acide arsénieux est un corps dimorphe; M. Wöhler a trouvé, en effet, dans les produits du grillage des minerais de nickel et de cobalt, des cristaux d'acide arsénieux sous la forme de prismes minces, transparents, flexibles, ayant les axes parallèles aux deux faces prédominantes. On n'a pu, jusqu'à présent, reproduire cette cristallisation prismatique de l'acide arsé-

nioux. Du reste, ces cristaux se transforment, par la sublimation, en octaèdres réguliers.

L'acide arsénieux peut se présenter sous deux états isomériques; ce fait important a été établi par M. Guibourt.

L'acide arsénieux qui vient d'être volatilisé se présente en plaques incolores qui ont souvent la transparence du cristal; si l'on conserve pendant quelque temps l'acide arsénieux vitreux, même à l'abri de l'air et de l'humidité, on le voit peu à peu perdre sa transparence et se transformer en un corps complètement opaque.

L'acide arsénieux, examiné à l'état vitreux et à l'état opaque, a présenté, dans les deux cas, des propriétés différentes.

La densité de l'acide arsénieux vitreux est 3,7385, tandis que celle de l'acide arsénieux opaque est 3,669.

A la température de 12° l'acide arsénieux vitreux est environ trois fois plus soluble dans l'eau que l'acide opaque. L'acide vitreux perd une partie de sa solubilité par la pulvérisation. (M. Bussy.)

La chaleur tend à transformer l'acide opaque en acide vitreux, et le froid fait revenir l'acide vitreux à l'état d'acide opaque. Cette tendance se manifeste encore en présence de l'eau; ainsi l'acide opaque se change en acide vitreux par une ébullition prolongée, et l'acide vitreux se transforme en acide opaque dans des liqueurs refroidies. On comprend donc que les deux modifications de l'acide arsénieux doivent se trouver souvent mêlées dans les mêmes dissolutions. Aussi la solubilité de l'un ou de l'autre acide ne paraît-elle pas constante: une dissolution d'acide vitreux finit par s'abaisser au point de saturation qui appartient à la dissolution d'acide opaque pour la même température.

L'acide arsénieux vitreux, dissous dans l'acide chlorhydrique étendu et bouillant, cristallise par le refroidissement, sous la forme d'octaèdres réguliers. Chaque cristal, en se déposant, produit une émission de lumière. Si l'on agite le flacon où se fait la cristallisation, le nombre des cristaux augmente, ainsi que l'intensité de la lumière produite. Lorsque la dissolution se refroidit lentement, les jets lumineux peuvent continuer pendant quarante-huit heures (M. H. Rose).

L'acide arsénieux opaque, dissous dans l'acide chlorhydrique, n'émet aucune lumière en cristallisant; il en est de même des cristaux provenant du refroidissement d'une dissolution chlorhydrique d'acide vitreux, lorsqu'on les redissout dans l'acide chlorhydrique.

Ces observations démontrent donc que l'acide arsénieux vitreux se dissout dans l'acide chlorhydrique à l'état vitreux, et ne passe à l'état d'acide opaque qu'au moment même de la

crystallisation, et ce changement d'état est annoncé par un dégagement de lumière, comme on l'a observé lorsque d'autres corps subissent des modifications isomériques.

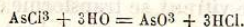
**Composition.** — M. Thenard a déterminé la composition de l'acide arsénieux en brûlant un poids connu d'arsenic dans un excès d'oxygène, et mesurant l'absorption; il a trouvé que l'acide arsénieux est formé en centièmes de :

Oxygène.....	24,24
Arsenic .....	75,76
Acide arsénieux.....	100,00

Et en équivalents :

O <sup>3</sup> =	300,00
As =	937,50
AsO <sup>3</sup> =	1237,50

MM. Pelouze et Dumas ont été conduits au nombre 73 pour représenter l'équivalent de l'arsenic. Pour cela, ils ont décomposé le chlorure d'arsenic par l'eau.



On opère exactement comme pour le chlorure de phosphore, c'est-à-dire on dose le chlore, à l'état de chlorure d'argent, dans un poids déterminé de chlorure d'arsenic, et l'on obtient l'arsenic par différence.

**Préparation.** — On obtient en grand l'acide arsénieux comme produit accessoire dans le grillage des minerais d'étain et de cobalt, et comme produit principal par le grillage du fer arsenical. Ces opérations s'exécutent dans des fours à réverbère qui communiquent avec des chambres où l'acide arsénieux vient se condenser.

Pour purifier l'acide arsénieux, on le sublime de nouveau dans des vases de fonte. Dans les laboratoires, cette sublimation se fait dans des cornues de grès ou de verre.

On obtient ainsi de l'acide blanc vitreux que l'on connaît vulgairement sous le nom d'*arsenic*, de *mort-aux-ra's*.

**Usages.** — L'acide arsénieux est employé principalement dans les fabriques de toiles peintes et dans les verreries; il sert à transformer le protoxyde de fer en sesqui-oxyde de fer, qui donne des verres moins colorés que le protoxyde.

On l'emploie aussi pour le chaulage du blé; cette opération a surtout pour but de préserver le blé de la piqure des insectes.

ACIDE ARSÉNIQUE. AsO<sup>5</sup>.

Équivalent = 1437,5 ou 115.

Cet acide est solide, blanc, très-soluble dans l'eau et même déliquescent; il est plus vénéneux encore que l'acide arsénieux; sa réaction est très-acide. Sa dissolution évaporée en consistance sirupeuse donne, au bout d'un certain temps, des cristaux volumineux. Soumis à l'action d'une chaleur rouge, il se décompose en acide arsénieux et en oxygène.

Le charbon et l'hydrogène le réduisent à une température peu élevée.

L'acide sulfureux décompose l'acide arsénique et le transforme en acide arsénieux. L'acide sulfhydrique précipite *au bout de quelque temps* sa dissolution en jaune; ce précipité est le pentasulfure d'arsenic As<sup>5</sup>S<sup>5</sup>.

L'acide arsénique, après avoir été saturé par un alcali, est précipité en rouge-brique par l'azotate d'argent.

**Composition.** — L'acide arsénique est formé de :

Arsenic.....	937,5	ou	65,22
Oxygène.....	500,0	ou	34,78
Acide arsénique.....	1437,5		100,00

**Préparation.** — On prépare l'acide arsénique en faisant chauffer de l'arsenic ou de l'acide arsénieux avec de l'acide azotique mêlé à une faible proportion d'acide chlorhydrique.

On opère, en général, sur 8 parties d'acide arsénieux, 2 parties d'acide chlorhydrique, et 24 parties d'acide azotique; on évapore la liqueur dans une cornue jusqu'à consistance sirupeuse, et l'on dessèche le résidu afin de chasser l'excès d'acide azotique.

L'acide arsénique est un poison plus violent encore que l'acide arsénieux; son simple contact avec la peau produit des ulcères qui guérissent d'ailleurs assez facilement.

HYDROGÈNE ARSÉNIÉ OU ARSÉNIQUÉ. AsH<sup>3</sup>.

Equivalent = 975,0 ou 78.

**Propriétés.** — L'hydrogène arsénié est gazeux; il se liquéfie

à  $-30^{\circ}$ , mais il n'a pas encore été solidifié; sa densité est égale à 2,695. Son odeur est désagréable et fortement alliée. Il n'exerce aucune action sur la teinture de tournesol. L'eau en dissout à peu près le cinquième de son volume.

Exposé à l'influence de l'air humide, il donne naissance à de l'eau et à un dépôt noir arsenical.

La chaleur le décompose en hydrogène et en arsenic métallique. C'est sur cette propriété qu'est fondé l'emploi de l'appareil de Marsh.

L'électricité lui fait éprouver une décomposition semblable. Il est combustible et brûle avec une flamme blanchâtre. Cette combustion produit de l'eau, de l'acide arsénieux et un dépôt d'arsenic.

Le chlore, le brome, l'iode, décomposent l'hydrogène arsénié en s'emparant de son hydrogène. L'action du chlore a lieu avec un dégagement de chaleur et une vive lumière. L'expérience doit être faite sur de très-petites quantités de gaz et avec beaucoup de prudence, pour éviter une explosion.

L'hydrogène arsénié est très-vénéneux : Gehlen mourut pour en avoir respiré une petite quantité.

Le soufre, le phosphore, l'étain, le potassium, le sodium, décomposent l'hydrogène arsénié sous l'influence de la chaleur, se combinent avec l'arsenic et dégagent l'hydrogène.

L'hydrogène arsénié n'est pas absorbé par les alcalis; il réduit plusieurs sels métalliques, et principalement les sels d'argent. Dans ce cas l'arsenic et l'hydrogène s'oxydent en passant à l'état d'eau et d'acide arsénique, tandis que le métal se précipite. Cette réaction a été employée pour reconnaître l'hydrogène arsénié dans les recherches de médecine légale (M. Lassaigne).

**Analyse.** — On analyse l'hydrogène arsénié en chauffant ce gaz avec des métaux, tels que le potassium, le sodium, l'étain, qui se combinent avec l'arsenic et mettent l'hydrogène en liberté.

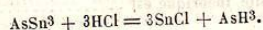
On reconnaît, par l'expérience, qu'un volume d'hydrogène arsénié contient un volume et demi d'hydrogène. En retranchant de la densité de l'hydrogène arsénié 2,6950, une fois et demie la densité de l'hydrogène 0,1038, le reste 2,5912 donne la quantité de vapeur d'arsenic contenue dans un volume d'hydrogène arsénié. Ce dernier nombre est sensiblement le quart de la densité de la vapeur d'arsenic, représentée par 10,6 (M. Mitscherlich).

Un volume d'hydrogène arsénié contient donc un volume et demi d'hydrogène et un quart de volume de vapeur d'arsenic.

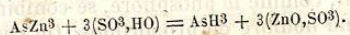
La formule  $AsH^3$  représente un volume de vapeur d'arsenic et 6 volumes d'hydrogène, ou 4 volumes d'hydrogène arsénié.

**Préparation.** — On prépare l'hydrogène arsénié par les procédés suivants :

1<sup>o</sup> En traitant un alliage d'arsenic et d'étain par l'acide chlorhydrique :



2<sup>o</sup> En attaquant un alliage d'arsenic et de zinc par l'acide sulfurique hydraté :



L'alliage de zinc et d'arsenic qui sert à cette préparation peut être obtenu facilement, en fondant dans une cornue de grès des quantités égales de zinc granulé et d'arsenic en poudre. Pour produire l'hydrogène arsénié, on attaque l'alliage par de l'acide sulfurique étendu de trois fois son poids d'eau (M. Soubeiran).

3<sup>o</sup> En mettant une dissolution arsénieuse en présence de l'hydrogène à l'état naissant.

Le gaz préparé par ces différentes méthodes n'est pas pur; il renferme toujours une certaine quantité d'hydrogène libre.

L'hydrogène arsénié étant un des gaz les plus délétères que l'on connaisse, on ne saurait prendre trop de précautions en le préparant; la plus légère fuite dans l'appareil deviendrait dangereuse pour l'opérateur.

CHLORURE D'ARSENIC.  $AsCl^3$ .

Équivalent = 2267,1 ou 181,5.

Ce composé est liquide, plus lourd que l'eau; il bout à  $132^{\circ}$ ; il est très-vénéneux; l'eau le décompose en acide arsénieux et en acide chlorhydrique :  $AsCl^3 + 3HO = AsO^3 + 3HCl$ .

Sa densité de vapeur est 6,3.

On obtient le chlorure d'arsenic en faisant passer un courant de chlore sec sur de l'arsenic.

L'affinité du chlore pour l'arsenic est telle, que ce dernier corps s'enflamme lorsqu'on le jette dans un flacon rempli de chlore sec.

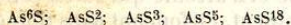
On ne connaît pas jusqu'à présent de chlorure d'arsenic correspondant à l'acide arsénique.

La formule  $AsCl^3$  correspond à 4 volumes; car un volume de chlorure d'arsenic contient :

$\frac{1}{4}$ vol. vapeur d'arsenic.....	2,60
$1\frac{1}{2}$ vol. de chlore.....	3,66
Total.....	6,26
La densité théorique est.....	6,30

## (\*) COMBINAISONS DE L'ARSENIC AVEC LE SOUFRE.

L'arsenic peut, comme le phosphore, se combiner avec le soufre en un grand nombre de proportions. On connaît cinq sulfures d'arsenic qui sont représentés par les formules suivantes :



Nous ne parlerons que du bisulfure et du trisulfure d'arsenic, qui sont les plus importants.

BISULFURE D'ARSENIC (RÉALGAR),  $\text{AsS}_2$ .

Le réalgar existe dans la nature ; on le trouve en Transylvanie, cristallisé en prismes rhomboïdaux obliques. Il est solide, d'un beau rouge brun, insoluble dans l'eau.

Ce sulfure doit être considéré comme un sulfacide ; il s'unit facilement aux sulfures alcalins pour former des sulfosels. Il est en partie décomposé par la potasse ; il se forme dans ce cas de l'arsénite de potasse, du sous-sulfure d'arsenic  $\text{As}^5\text{S}$  qui se précipite, et une combinaison soluble de bisulfure d'arsenic et de sulfure de potassium.

Le réalgar peut être préparé artificiellement en chauffant un mélange de 1 équivalent d'arsenic et de 2 équivalents de soufre, ou bien un mélange de 2 équivalents d'acide arsénieux et de 5 équivalents de soufre. On le purifie ensuite par distillation.

Il est employé comme couleur et pour la coloration des flammes dans les feux d'artifice.

TRISULFURE D'ARSENIC (ORPIMENT),  $\text{AsS}_3$ .

Ce sulfure correspond par sa composition à l'acide arsénieux  $\text{AsO}_3$ . Il se rencontre dans la nature, cristallisé en larmes jaunes et brillantes ; sa forme est celle d'un prisme oblique. Il est presque toujours mêlé d'acide arsénieux.

L'orpiment est solide, d'une belle couleur jaune. Chauffé en vase clos, il commence par fondre, et se sublime ensuite.

Chauffé au contact de l'air, il brûle avec une flamme pâle, et se transforme en acide sulfureux et en acide arsénieux. L'acide azotique et l'eau régale le décomposent.

Le trisulfure d'arsenic est un sulfacide très-puissant ; il se combine avec tous les sulfures alcalins, se dissout dans les alcalis fixes, dans l'ammoniaque, et chasse par l'ébullition l'acide carbonique des carbonates alcalins, en produisant des sulfosels et des arsénites.

L'orpiment préparé par voie sèche est insoluble dans l'eau ; il s'y dissout en petite quantité lorsqu'il a été préparé par voie humide ; il est beaucoup moins vénéneux que l'acide arsénieux ; aussi a-t-on proposé d'employer les dissolutions d'acide sulfhydrique pour combattre les empoisonnements produits par l'acide arsénieux.

**Préparation.** — On obtient le trisulfure d'arsenic : 1° en distillant un mélange d'arsenic ou d'acide arsénieux et de soufre ; 2° en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution d'acide arsénieux.

**Usages.** — L'orpiment et le réalgar sont employés comme substances colorantes dans l'impression sur toiles ; on les fait dissoudre dans l'ammoniaque, qui, en s'évaporant, les laisse déposer avec leur couleur première. Ces sulfures sont aussi employés pour désoxygéner l'indigo et le rendre soluble dans l'eau.

## (\*) RECHERCHE DE L'ACIDE ARSÉNIEUX

## DANS LES CAS D'EMPOISONNEMENT.

La recherche de l'acide arsénieux dans les cas d'empoisonnement est une des questions les plus graves de la médecine légale ; le nombre des empoisonnements dus à l'acide arsénieux est à lui seul plus élevé que celui de tous les autres réunis ensemble. Les développements que nous donnons ici indiqueront la marche à suivre dans les expertises chimiques relatives à des empoisonnements de ce genre.

On retrouve l'acide arsénieux soit à l'état de liberté, soit dans les matières mêmes dont l'ingestion a produit l'empoisonnement, soit dans les matières vomies, dans les selles, dans les résidus de l'estomac ou dans le canal intestinal.

Souvent il faut chercher l'acide arsénieux dans les divers or-