

flamme pourpre et précipite l'eau de chaux après la combustion; il n'est presque pas absorbé par l'oxyde de mercure. En se dissolvant dans la potasse, il la colore en jaune, puis en brun noir; il se comporte de même avec une solution d'ammoniaque; les solutions renferment du cyanure. L'eau en dissout un peu plus de quatre fois son volume, et prend l'odeur caractéristique,

**Gaz cyanhydrique.** — Il est excessivement vénéneux et cause des vertiges quand on le respire en très petite quantité; il présente une odeur d'amandes amères, est absorbé par l'oxyde de mercure rouge humide, et se dissout dans la potasse sans la noircir, en donnant du cyanure (voy. les réactions des cyanures, p. 343).

## IV

## RECHERCHE TOXICOLOGIQUE DE L'ARSENIC

471. Au point de vue chimique, l'arsenic libre ou combiné est facile à reconnaître. Sa volatilité, l'odeur alliagée qu'il répand au contact des charbons ardents, permettent de le distinguer aisément des corps avec lesquels il présente le plus d'analogie. Les réactions que nous avons décrites suffisent, dans la plupart des cas, pour en démontrer la présence dans une dissolution.

Il n'en est plus ainsi lorsque l'arsenic est incorporé aux tissus de l'organisme, ou mélangé avec des matières organiques qui en masquent les propriétés. Le monstrueux abus dont il est souvent l'objet donne un intérêt particulier aux

RECHERCHE TOXICOLOGIQUE DE L'ARSENIC. 579  
procédés qu'on met en usage pour en accuser les moindres traces.

Dans toute expertise on doit chercher d'abord s'il existe du poison en nature dans les matières incriminées. Lorsqu'on rencontre, soit dans les matières vomies, soit dans l'estomac ou les intestins, de petites masses blanchâtres qu'on soupçonne être de l'acide arsénieux, on les met de côté pour les soumettre aux essais indiqués plus bas. Dans le cas contraire, on triture ces matières, on les délaye dans l'eau froide, puis on décante après que les parties les plus lourdes se sont déposées; on retire de ce dépôt, par des moyens mécaniques, toutes les parties suspectes.

Pour reconnaître si celles-ci se composent d'acide arsénieux, on en introduit une parcelle au fond d'un petit tube étiré en pointe (fig. 129), et l'on place par-dessus une petite esquille de charbon. A l'aide d'une lampe à alcool, on chauffe au rouge, d'abord la partie occupée par le charbon *b*, puis celle qui contient la matière suspecte

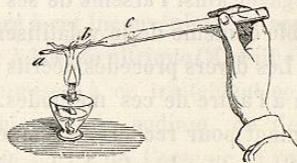


Fig. 129.

*a*; la pointe effilée s'affaîs- sera alors dans la flamme; l'acide arsénieux volatilisé, passant en vapeur sur le charbon incandescent, sera réduit, et l'on verra se déposer, dans la partie froide du tube *c*, un anneau d'arsenic, sous la forme d'un miroir métallique brun noir, très brillant. Mais, pour que la preuve soit entière, cet anneau a encore besoin d'être soumis à quelques essais que nous indiquerons plus loin.

472. La recherche de l'arsenic absorbé et répandu au

sein des tissus exige d'autres manipulations préparatoires. Les propriétés chimiques de l'agent toxique sont alors entièrement dissimulées par les substances organiques auxquelles il est incorporé, et aucun réactif n'en peut directement accuser la présence. Il faut donc nécessairement isoler la matière toxique, et la ramener à ne plus faire partie que d'une solution où ne se trouvent que des matières minérales.

Pour atteindre ce but, on a suivi deux méthodes. Par la première, on a voulu détruire la matière organique, et dégager ainsi le poison de cette matière qui, par sa masse ou par sa nature, empêche les réactifs de le déceler. La seconde ne se propose pas précisément de détruire la matière organique, mais de la désagréger ou de la dénaturer par des dissolvants ou des agents oxydants énergiques, de dégager ainsi l'arsenic de ses liens, afin de le rendre décelable et même de le volatiliser.

Les divers procédés décrits ci-après se rapportent à l'une ou à l'autre de ces méthodes. On en fait usage non seulement pour rechercher l'arsenic, mais aussi l'antimoine, le mercure, le plomb, le cuivre, le zinc, et, en général, tous les poisons minéraux incorporés dans des matières organiques.

**473. Première méthode.** — Elle comprend les procédés de destruction plus ou moins complète de la matière organique par le nitrate de potasse, par l'acide nitrique, par l'acide sulfurique.

**474. Déflagration avec le nitrate de potasse.** — Dans ce procédé, la matière organique est mêlée de nitrate de

potasse; le tout, étant desséché, est projeté dans un creuset chauffé. L'acide nitrique, par son oxygène, brûle la matière organique, de telle sorte que l'arsenic se trouve dans le résidu à l'état d'arséniate de potasse, et par conséquent dans l'état le plus convenable à l'action facile des réactifs. Cette manière d'opérer a l'inconvénient d'exiger des masses énormes de nitrate, et d'occasionner des pertes sensibles d'arsenic, par suite de la violente déflagration qui se produit.

**475. Attaque par l'acide nitrique.** — On a proposé d'attaquer les matières suspectes par l'acide nitrique pur, et d'évaporer le tout à siccité à une chaleur ménagée. L'action est assez modérée au début, mais, vers la fin de l'évaporation, lorsque le mélange desséché atteint une certaine température, une déflagration assez vive peut se produire et occasionner des pertes. On a paré à cet inconvénient en ajoutant un peu d'acide sulfurique à l'acide nitrique (M. Filhol); mais, comme les matières soumises à ce traitement contiennent ordinairement du chlorure de sodium, de l'eau régale peut se produire, et une partie de l'arsenic se volatiliser à l'état de chlorure.

**476. Carbonisation par l'acide sulfurique.** — Le foie, la rate, les intestins, ainsi que le sang, étant les parties qui renferment ordinairement l'arsenic en plus forte proportion, c'est sur elles qu'il faut opérer de préférence. Ces parties, préalablement divisées, sont traitées par environ le sixième de leur poids d'acide sulfurique chimiquement pur. Sous l'influence de la chaleur, le tout se liquéfie et, par une évaporation ménagée dans une capsule de

porcelaine, ou mieux dans une cornue munie d'un récipient (comme le veut le rapport fait à l'Académie des sciences par M. Regnault), il ne reste pour résidu qu'une matière noire, charbonneuse, que l'on dessèche complètement. La destruction partielle de la matière organique est déterminée par une partie de l'oxygène de l'acide sulfurique, qui est ramené en acide sulfureux, lequel se dégage. Le résidu charbonneux est ensuite recueilli avec soin, pulvérisé, et mélangé avec une quantité d'acide nitrique pur égale au poids de l'acide sulfurique employé; on fait bouillir et l'on évapore la totalité de l'acide à une douce chaleur. Le nouveau résidu est alors repris par l'eau pure et bouillante, qui dissout l'acide arsénique produit par l'action de l'acide nitrique sur l'arsenic métallique; finalement, à l'aide d'un filtre, on sépare de la liqueur les parties solides. Si l'opération a été bien conduite, on obtient ainsi une liqueur incolore et parfaitement limpide.

On peut reprocher à ce procédé plusieurs causes de pertes. D'abord, par l'action de l'acide sulfurique sur les matières qui contiennent du chlorure de sodium, il se dégage de l'acide chlorhydrique qui peut entraîner de l'arsenic à l'état de chlorure. D'un autre côté, il est impossible, même par plusieurs lavages à l'eau chaude, de priver le charbon de l'acide qui y adhère, et par conséquent de tout l'acide arsénique (MM. Malaguti et Sarzeaud) <sup>1</sup>.

1. Des essais comparatifs démontrent qu'on ne retrouve environ que les  $\frac{2}{5}$  de l'arsenic par le procédé du nitre, les  $\frac{3}{5}$  par le procédé de l'acide nitrique, et les  $\frac{3}{5}$  également par le procédé de l'acide sulfurique; la perte ne s'élève pas à plus de  $\frac{1}{3}$  par le procédé décrit plus bas, au n° 481 (MM. MALAGUTI et SARZEAUD).

477. **Deuxième méthode.** — Les divers procédés qui se rapportent à cette méthode ont pour objet de désorganiser les matières organiques par le chlore, ou de les détruire partiellement par l'eau régale, ou par l'acide chlorhydrique et le chlorure de potasse.

478. *Attaque par le chlore.* — Ce procédé consiste à traiter la matière très divisée par le chlore gazeux en présence de l'eau (M. Jacquelin, Orfila). On peut aussi dissoudre la matière organique dans le moins de potasse caustique possible, et faire ensuite agir le chlore (M. Wœhler). Le chlore excédant ayant été chassé par une douce chaleur, on filtre pour séparer le magma qui se forme, et dans la liqueur on recherche l'arsenic, soit par l'appareil de Marsh directement, soit par l'hydrogène sulfuré. Il n'est pas avantageux d'introduire la liqueur directement dans l'appareil de Marsh, la mousse qui se produit ne pouvant pas être évitée. Pour faire agir l'hydrogène sulfuré, il vaut mieux porter la liqueur à 70°, et, après l'avoir saturée de ce gaz, l'abandonner pendant vingt-quatre heures dans un vase fermé; puis chasser le gaz excédant par une douce chaleur, et recueillir le précipité de sulfure d'arsenic sur un filtre. Cependant, comme, en se précipitant, le sulfure entraîne de la matière organique, il est bon d'introduire le filtre avec le précipité dans un creuset de porcelaine fine, d'y verser de l'acide nitrique concentré, et, lorsque tout est dissous en une liqueur homogène, de saturer par du carbonate de soude pur, et d'évaporer à siccité. En élevant ensuite la température jusqu'à la fusion du nitrate de soude, on obtient, sans déflagration, un résidu parfaitement blanc qui contient l'arsenic à l'état

d'arséniate; il suffit alors d'ajouter de l'acide sulfurique pour chasser tout l'acide nitrique et l'acide nitreux (il provient d'une partie du nitrate de soude décomposé), de reprendre par l'eau et d'introduire dans l'appareil de Marsh<sup>1</sup> (M. WÆHLER).

Ce procédé, ne déterminant pas la dissolution totale de la matière organique, expose à perdre une partie de l'arsenic, qui peut rester engagée dans la partie non dissoute (MM. MALAGUTI et SARZEAUD).

479. *Attaque par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse.* — On mélange, dans une grande capsule de porcelaine, la matière suspecte, bien divisée, avec de l'acide chlorhydrique pur et avec de l'eau, de manière à réduire le tout en une bouillie claire; la quantité d'acide chlorhydrique doit être à peu près égale à celle des matières organiques supposées sèches. La capsule étant chauffée au *bain-marie*<sup>2</sup>, on y projette, de cinq en cinq minutes, en ayant soin de bien remuer, du chlorate de potasse pur par portion de 5 à 6 décigrammes. Ce traitement doit être continué jusqu'à ce que toute la matière soit réduite en un liquide homogène coloré en jaune clair. Ce résultat obtenu, on chauffe encore pendant quelques instants, et, après

1. Si, après le traitement par l'eau, on remarque un résidu blanc insoluble, il y a lieu de s'assurer si c'est de l'antimoine à l'état d'acide antimonique.

2. Comme on n'opère pas en vase clos, on doit bien se garder de chauffer à feu nu, car on s'exposerait à perdre de l'arsenic par volatilisation. Il ne faut jamais perdre de vue la volatilité du chlorure d'arsenic, et sa formation possible toutes les fois que les acides arsénieux ou arsénique se trouvent à une certaine température en présence d'acide chlorhydrique concentré.

le refroidissement, on filtre sur du papier préalablement mouillé. Le résidu doit être lavé à l'eau bouillante, jusqu'à ce que le liquide qui filtre n'ait plus qu'une faible réaction acide; toutes les liqueurs sont alors réunies dans une capsule de porcelaine, et réduites au volume d'un demi-litre par l'évaporation au bain-marie. Dans le liquide ainsi concentré, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à refus, on laisse déposer pendant vingt-quatre heures, puis on recueille le précipité sur un filtre et on le soumet au traitement qui sera indiqué plus bas.

Ce procédé, fort usité en Allemagne, paraît donner de bons résultats dans la plupart des cas.

480. *Procédé de M. Schneider.* — Ce procédé a pour objet de séparer l'arsenic d'avec les matières organiques en le volatilisant sous forme de chlorure. Dans ce but, la matière organique, convenablement divisée, est introduite dans une cornue avec une quantité assez grande de chlorure de sodium fondu, et avec assez d'eau pour que le tout y soit immergé. La cornue est mise en communication avec un récipient refroidi, et celui-ci, par un tube à deux branches, avec un petit ballon qui contient de l'eau. Par le tube en S, qui est adapté à sa tubulure, on verse de l'acide sulfurique dans la cornue et l'on met le feu. L'addition de l'acide sulfurique et l'action du feu sont continuées tant que le produit distillé se colore en jaune par l'acide sulfhydrique. Par là, l'acide chlorhydrique naissant réduit l'acide arsénieux en chlorure, et l'entraîne dans le récipient. Le produit distillé peut être directement introduit dans l'appareil de Marsh, mais il vaut mieux précipiter d'abord l'arsenic par l'hydrogène sulfuré.

Ce procédé est aussi simple qu'expéditif. Toutefois, le résidu dans la cornue retient des traces d'arsenic que l'appareil de Marsh décèle. Il faut noter aussi que l'acide chlorhydrique n'a pas d'action sur le sulfure d'arsenic, et que, par suite de la putréfaction, l'acide arsénieux peut être transformé partiellement en sulfure (M. BÉCHAMP).

481. *Procédé de MM. Malaguti et Sarzeaud modifié par M. Béchamp*<sup>1</sup>. — Ce procédé repose sur l'action oxy-

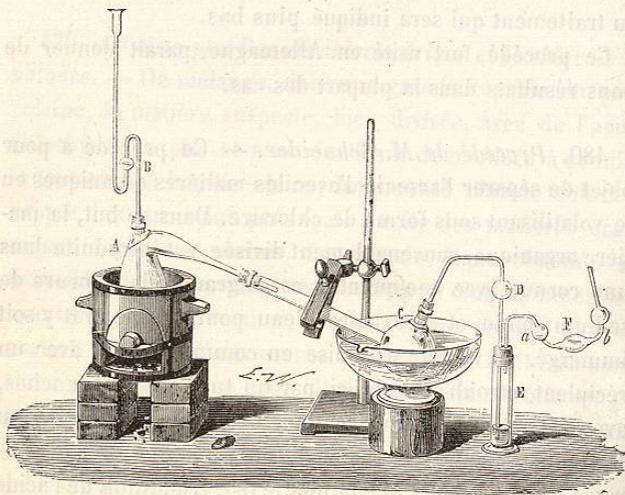


Fig. 130.

dante de l'eau régale, et sur la possibilité de transformer l'acide arsénieux en chlorure d'arsenic, par l'acide chlor-

1. Nous recommandons tout particulièrement ce procédé, que nous avons employé à l'exclusion de tout autre, et toujours avec avantage, dans les nombreuses expertises légales qui nous ont été confiées.

hydrique, même en présence de l'eau. Voici la manière d'opérer :

Dans la cornue A (fig. 130), d'un litre de capacité, on introduit d'abord 200 à 250 grammes de la matière suspecte<sup>1</sup>, et les deux tiers de son poids d'une eau régale formée de 2 parties d'acide nitrique et de 3 parties d'acide chlorhydrique. On adapte le récipient et le tube en S obturé par un peu d'acide sulfurique concentré, et on relie à l'appareil les pièces D, E, F, en ayant soin d'éviter l'emploi de tubes en caoutchouc vulcanisé. L'éprouvette E contient de l'eau en quantité suffisante pour remplir la boule D; on met également de l'eau jusqu'au niveau *ab* dans le tube à trois boules F. Cela fait, on place quelques charbons

1. La matière est supposée fraîche; si elle a été desséchée, elle doit être employée en moindre quantité. On peut admettre qu'une partie de matière animale sèche est équivalente à 5 de matière fraîche; c'est-à-dire qu'au lieu de 200 grammes de matière fraîche, on prendra 40 à 45 grammes de matière desséchée. L'état dans lequel se trouvent les matières à examiner nécessite quelquefois leur dessiccation préalable; sous ce rapport plusieurs cas peuvent se présenter :

1° Les viscères à analyser proviennent d'une victime qui a succombé récemment, ne sont pas encore entrés en putréfaction, et pour leur conservation on n'a pas employé d'alcool.

2° Les viscères à analyser ont subi un commencement de putréfaction, ou sont déjà en pleine décomposition.

3° Les viscères ont été conservés dans l'alcool.

4° Les viscères sont réduits à l'état de terreau.

Dans le premier et le dernier cas, il n'y a aucune opération préliminaire à faire subir aux viscères, si ce n'est de les diviser pour les introduire dans l'appareil distillatoire. Dans le deuxième et le troisième cas, il est indispensable de les dessécher au bain-marie le plus complètement possible; car, dans ces deux cas, par l'action de l'eau régale, il se développe un composé étheré qui détermine un boursoufflement extrêmement tumultueux. Malgré la dessiccation préalable, ce composé à odeur étherée se développe encore quelquefois; il faut alors que l'opération soit conduite avec la plus grande lenteur.

autour du cône de tôle sur lequel repose la cornue. Bientôt la réaction commence; du chlore, des vapeurs nitreuses et d'autres gaz se dégagent; ces gaz sont lavés dans l'eau qui est en E et en F; ils sont souvent si abondants qu'ils pourraient chasser l'eau du tube F, si la boule *b* n'était pas assez grande. S'il y avait reflux, il est clair que la boule D s'opposerait au passage de E en C. Il y aura donc toujours assez d'eau en E et en F pour laver les gaz et retenir le chlorure d'arsenic qui pourrait se dégager. En général, cependant, cette eau ne contient pas d'arsenic; cela tient sans doute à la richesse de l'eau régale en acide nitrique, qui ne permet pas la formation du chlorure d'arsenic. Le dégagement des gaz cesse ordinairement à l'instant où la matière est totalement dissoute, sauf les corps gras. Cette dissolution étant complète, on porte pendant quelques instants la liqueur à l'ébullition<sup>1</sup>.

Le feu ayant été retiré, la cornue étant refroidie et vidée dans une capsule de porcelaine, on sépare la matière grasse en filtrant la liqueur acide sur du verre pilé, et on la lave avec les eaux de l'appareil condenseur. Tous les liquides sont alors reversés dans la cornue, où l'on a d'abord introduit 40 à 50 grammes de chlorure de sodium fondu. Les pièces de l'appareil étant réunies et de l'eau introduite dans l'éprouvette E, on procède à la distillation jusqu'à ce que les trois cinquièmes au moins du contenu de la cornue

1. Lorsque la matière est fraîche, qu'il s'agisse du sang, du foie ou de la rate, du cœur ou du poumon, de l'estomac ou des intestins, on opérera absolument comme il vient d'être dit. Mais si la matière suspecte était ou avait dû être desséchée, on y ajoutera assez d'eau pour l'amener à un état d'hydratation analogue à celui où elle aurait été à l'état frais.

aient passé, puis on laisse refroidir et on met à part le produit distillé, ordinairement exempt d'arsenic, pour la raison indiquée plus haut. Toutes les pièces de l'appareil étant de nouveau ajustées, un peu d'eau ayant été versée dans l'éprouvette et dans le tube à trois boules, on ajoute au contenu de la cornue 40 à 50 grammes d'acide chlorhydrique fumant, et, le liquide étant en légère ébullition, on verse peu à peu, par le tube en S, 70 à 80 grammes d'acide sulfurique concentré. Chaque addition d'acide sulfurique détermine une élévation de température assez grande, et un dégagement abondant de gaz chlorhydrique qui entraîne le chlorure d'arsenic. Tout l'acide sulfurique étant employé, la distillation est poussée jusqu'à siccité, en s'arrêtant toutefois au moment où de l'acide sulfureux commence à se dégager, ce que l'on reconnaît aux vapeurs blanches qui apparaissent dans la cornue.

La distillation achevée, l'appareil démonté, on trouve ordinairement, dans le liquide que contient le récipient, une matière huileuse chlorée qui se fige peu à peu. Si cela est, il faut filtrer la liqueur acide sur du verre pilé; on rince le récipient avec l'eau de l'appareil DEF, et finalement tout l'appareil condenseur avec un peu d'eau distillée; ces eaux servent, à leur tour, à laver l'entonnoir garni de verre pilé.

Le liquide (A) de la première phase et celui (B) de la seconde sont saturés de gaz sulfhydrique et abandonnés ainsi pendant vingt-quatre heures dans un vase fermé; après cela, le gaz sulfhydrique excédant est chassé par une douce chaleur. La liqueur étant complètement éclaircie, le précipité est recueilli sur un petit filtre. Généralement le liquide (A) ne laisse déposer qu'un précipité de soufre, mais c'est dans

le liquide (B) que se dépose tout le sulfure d'arsenic<sup>1</sup>.

Les vases dans lesquels le précipité s'est formé et le filtre sur lequel le sulfure a été recueilli sont lavés avec de l'eau distillée bouillie. Le filtre, avec le précipité, est remis dans le vase où était contenue la liqueur (B); on y ajoute une vingtaine de grammes d'ammoniaque caustique étendue de six fois son volume d'eau, et on laisse digérer pendant une heure. Le sulfure d'arsenic et des traces de soufre se dissolvent dans l'ammoniaque. La liqueur ammoniacale est filtrée, le filtre est lavé avec de l'eau bouillante, et le tout évaporé à siccité au bain-marie. Le résidu est oxydé par une quantité suffisante d'acide nitrique auquel il a été ajouté trois ou quatre gouttes d'acide sulfurique. L'évaporation de la liqueur acide est poussée jusqu'à ce que des vapeurs d'acide sulfurique apparaissent. Si du soufre avait échappé à l'oxydation, on le trouverait réuni en globules. Enfin, le résidu de cette évaporation est dissous dans l'eau bouillante, et, lorsque cette dernière dissolution est refroidie, on en retire l'arsenic à l'aide du procédé Marsh.

482. — **Emploi de l'appareil de Marsh.** — Le procédé de Marsh est fondé sur la propriété que possède l'hydrogène naissant de réduire les acides arsénieux et arsénique, et de former du gaz hydrogène arsénié, qui est facilement décomposé par la chaleur en hydrogène et en arsenic métallique.

1. Il faut remarquer que l'hydrogène sulfuré, comme réactif de l'arsenic, a ses limites qui dépendent à la fois de la dilution des liqueurs et de leur acidité. Le volume de la liqueur (B) est généralement petit, mais cette liqueur est très acide et le deviendrait encore plus par la concentration. Aussi vaut-il mieux diminuer l'acidité en saturant incomplètement par de l'ammoniaque.

L'appareil se compose d'un flacon à col droit *a* (fig. 131), à large ouverture, fermé par un bouchon percé de deux

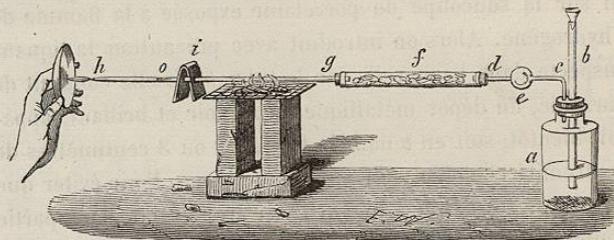


Fig. 131.

trous. Dans le premier trou s'engage un tube droit *b*, muni d'un entonnoir; dans l'autre est fixé un tube *cd*, de petit diamètre, courbé à angle droit, et communiquant avec un tube *f* plus large, contenant de l'amiante ou du coton. Ces substances sont destinées à retenir le sulfate de zinc qui pourrait être entraîné par le courant de gaz. A l'extrémité du tube *f* se trouve fixé un tube étroit *gh*, de verre peu fusible, enveloppé d'une feuille de clinquant sur une longueur d'environ un décimètre. Le flacon doit être assez grand pour qu'à la fin de l'expérience la liqueur occupe seulement les quatre cinquièmes de sa capacité.

L'appareil étant ainsi disposé, on introduit d'abord dans le flacon quelques lames de zinc bien pur; on ajoute de l'eau, puis une petite quantité d'acide sulfurique préalablement étendue de dix fois son volume d'eau, et quand tout l'air a été expulsé par le courant d'hydrogène produit, on chauffe au rouge la partie du tube recouverte de clinquant, et l'on enflamme le gaz hydrogène.

Cette opération préliminaire a pour but de mettre en évi-

dence la pureté des réactifs employés : aucun dépôt ne doit s'être produit, au bout d'une demi-heure, ni dans le tube ni sur la soucoupe de porcelaine exposée à la flamme de l'hydrogène. Alors on introduit avec précaution la liqueur suspecte dans l'appareil, par le tube *b*. Si elle contient de l'arsenic, un dépôt métallique, brun noir et brillant, apparaît bientôt, soit en *o* dans le tube, à 2 ou 3 centimètres de l'extrémité chauffée, soit sur la soucoupe. Pour éviter que le tube ne s'échauffe à une distance trop grande de la partie soumise à l'action directe du feu, on a soin de placer en *i* un petit écran métallique.

483. **Examen des taches et de l'anneau métallique.** —

L'apparition des taches miroitantes est loin d'être une preuve absolue de l'existence de l'arsenic. D'autres corps, notamment l'antimoine, fournissent, dans des circonstances semblables, des dépôts qui ont une très grande analogie avec les taches arsenicales; il faut donc les examiner avec soin et les soumettre à une série d'épreuves, afin de constater qu'elles possèdent bien tous les caractères de l'arsenic.

(a) *Couleur.* — Les taches arsenicales paraissent *brunes*, surtout sur les bords; les taches d'antimoine, au contraire, sont noires. Cette différence devient insensible pour des taches d'antimoine très faibles.

(b) *Volatilité.* — L'arsenic est très volatil; l'antimoine l'est beaucoup moins. L'anneau métallique étant chauffé dans un courant d'hydrogène ou de gaz carbonique, on doit pouvoir le déplacer facilement d'un endroit du tube à

l'autre, s'il est formé d'arsenic. Ce déplacement est, au contraire, très difficile pour l'antimoine.

(c) *Oxydation par le grillage.* — Si l'on chauffe l'anneau dans le tube ouvert par les deux bouts, en l'inclinant de manière à y déterminer un courant d'air, il s'oxyde rapidement, en développant, dans le cas de l'arsenic, une odeur alliécée très sensible. L'antimoine s'oxyde en répandant des vapeurs blanches entièrement inodores. L'acide arsénieux ainsi formé doit se déposer, à une petite distance de la partie chauffée du tube, sous la forme d'un enduit blanc cristallin; on doit pouvoir le volatiliser d'une partie du tube à l'autre sans le faire passer par l'état de fusion. Le sublimé d'acide arsénieux, opéré très lentement, est formé de cristaux octaédriques dont on doit pouvoir *apprécier* la forme à la loupe.

(d) *Oxydation par l'acide nitrique.* — L'anneau et les taches d'arsenic se dissolvent immédiatement et sans résidu dans quelques gouttes d'acide nitrique; la dissolution, évaporée au bain-marie et reprise par l'eau, doit donner, avec le *nitrate d'argent ammoniacal*, un précipité *rouge-brun* d'arséniate d'argent, soluble dans l'acide nitrique et dans l'ammoniaque. Si l'on traite de la même manière des taches d'antimoine, l'acide nitrique laissera un résidu blanc, qui noircira au contact du nitrate d'argent ammoniacal, tandis que la liqueur ne donnera pas de précipité par ce réactif.

(e) *Caractères des sulfures.* — Si l'on évapore sur les taches quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque, les

métaux sont complètement sulfurés, et apparaissent avec la couleur propre de leurs sulfures, qui est *jaune* pour l'arsenic et *rouge orangé* pour l'antimoine. Sous l'influence d'une très douce chaleur, le sulfure d'antimoine disparaît en présence d'une goutte d'acide chlorhydrique, tandis que le sulfure d'arsenic reste inaltéré.

(f) *Action de l'hypochlorite de soude.* — Une tache arsenicale, mise en contact avec une dissolution d'hypochlorite de soude (obtenue en faisant passer un courant de chlore dans du carbonate de soude), disparaît instantanément; la tache d'antimoine reste inaltérée en présence de ce réactif. Ce caractère est fondamental.

L'expert, pénétré de la responsabilité qui pèse sur lui, doit bien se rappeler que l'appareil de Marsh a uniquement pour but d'isoler l'arsenic, mais qu'il ne donne par lui-même aucune indication précise sur la nature des taches recueillies. Les essais que nous venons d'indiquer doivent donc toujours être exécutés avec un soin minutieux, car ils peuvent seuls mettre l'opérateur à l'abri de toute erreur.

484. **Essai de tous les réactifs.** — Toute expertise légale doit être précédée ou suivie d'une opération à blanc, par laquelle on vérifie et contrôle simultanément la pureté des réactifs. On a vu que la recherche de l'arsenic dans 200 grammes de matière animale exige au maximum environ 80 grammes d'acide nitrique, 120 grammes d'acide chlorhydrique, 50 grammes de sel marin et 80 grammes d'acide sulfurique. On fait donc entrer cette masse de réactifs dans une opération à blanc avec du foie de veau; le produit total de la distillation est traité par l'hydrogène sulfuré, et, s'il ne se dépose pas de soufre, on en détermine le dépôt par une

addition de quelques gouttes d'eau régale. Le précipité de soufre est recueilli et traité comme un précipité arsénical, successivement par l'ammoniaque et l'acide nitrique. Pour l'essai du papier, on prend une ou deux feuilles de celui qui servira dans l'expertise, et on y filtre la liqueur ammoniacale. Le dernier produit de ce traitement sera introduit dans un appareil de Marsh qui aura déjà fonctionné pendant une heure avec le zinc et l'acide sulfurique dont on devra se servir dans l'expertise. Il est clair que si, dans une telle expérience, on ne constate pas de matière toxique, on peut répondre de la provision de réactifs que l'on a préparés.

## V

## ANALYSE DES MATIÈRES VÉGÉTALES

Extraction et analyse immédiate des matières végétales.

485. On sait que les combinaisons organiques renferment presque toujours les mêmes éléments, carbone, hydrogène, oxygène et azote. Le nombre de ces combinaisons est tellement considérable qu'on ne peut pas, comme en chimie minérale, les déterminer par quelques réactions simples, lorsqu'on opère sur des mélanges de plusieurs substances. Dans la plupart des cas, on est obligé d'extraire celles-ci en nature à l'aide de dissolvants appropriés, et d'appliquer des procédés de séparation différents, suivant les propriétés de chaque substance en particulier. Ce genre d'analyse présente d'autant plus de difficultés que beaucoup de matières or-