

selles abondantes; puis survint une faiblesse générale et la mort. A l'autopsie, on a trouvé une vésication à la partie postérieure de la langue, des escarres imparfaites sur le pharynx, un épaissement considérable des parois de l'estomac, les intestins grêles, étaient rouges et injectés; le rectum tout-à-fait sain.

M. Ollivier d'Angers a rapporté (1) un cas dans lequel des accidents survinrent à la suite de l'emploi de l'azotate acide de mercure, étendu d'eau, en frictions sur diverses parties du corps qui étaient le siège de démangeaisons. Les gencives se recouvrirent de pellicules blanchâtres, une salivation désagréable se manifesta, l'haleine était fétide, et les dents avaient perdu leur blancheur.

M. Martin Solon a vu le gonflement des gencives, avec fausses membranes et salivation abondante, survenir à la suite de cinq ou six cautérisations faites en dix jours pour des verrues développées à toute la surface du corps d'une femme âgée.

Proto-sulfate de mercure. — Solide, blanc, et présentant tous les caractères de l'azotate de protoxide de mercure, excepté le dégagement de vapeurs d'acide azotique par l'acide sulfurique; il s'en distingue encore en ce que, dissout dans l'eau bouillante, il fournit avec le chlorure de baryum un précipité blanc de sulfate de baryte, insoluble dans l'eau et dans l'acide azotique.

Bi-sulfate de mercure. — Solide, blanc, d'une saveur âcre, caustique, se décomposant par l'eau de manière à donner un bisulfate acide soluble et un bisulfate basique, jaune et insoluble (turbith minéral). La liqueur rougit le tournesol, précipite en blanc par le chlorure de baryum (sulfate de baryte), et se comporte en outre avec les réactifs comme le bichlorure de mercure dissous. Le corps insoluble (turbith) est jaune, pulvérulent, insipide; traité par la potasse,

(1) *Annales d'Hygiène et de médecine légale*, t. xxviii, 1^{re} partie.

il donne du sulfate de potasse soluble, et le dépôt peut être transformé en bichlorure de mercure par l'acide chlorhydrique.

CHAPITRE VI.

DES PRÉPARATIONS ARSENICALES.

ARSENIC MÉTALLIQUE (*régule d'arsenic, cobalt, poudre aux mouches*). — Solide, d'un gris presque noir, cristallisé en tétraèdres, possédant l'éclat métallique en quelques points; ou en poudre brillante, quelquefois ternie par son oxidation à l'air. Il est insoluble dans l'eau. Placé sur un test de porcelaine chauffé, ou sur des charbons ardens, il répand à l'air une fumée noirâtre à son origine, blanche alors qu'elle se dissémine dans l'air et exhalant l'odeur d'ail. L'arsenic volatilisé dans un tube ne peut être confondu qu'avec le mercure ou l'antimoine; mais il se distingue du premier métal: 1^o en ce qu'il se rassemble sous la forme d'une lamelle cassante; 2^o en ce qu'il ne peut pas être ramassé en globules; 3^o en ce que traité par l'eau régale à chaud, le résidu de l'évaporation précipite en rouge brique par l'azotate d'argent.

Quant à ses différences avec l'antimoine, (voy. *appareil de Marsh*.)

Quand on n'a que de très petites quantités d'arsenic, il n'est pas toujours facile de s'assurer si c'est bien à ce métal qu'on a affaire. Plusieurs moyens ont été proposés pour arriver à le reconnaître: 1^o faire bouillir l'arsenic pendant deux heures; 2^o faire passer un courant d'air dans de l'eau où on a placé l'arsenic; 3^o y substituer un courant d'oxygène. Dans ces trois cas, il se forme de l'acide arsénieux précipitable en sulfure jaune d'arsenic, par les aci-

des sulfhydrique et chlorhydrique (1). Le dernier moyen, à l'aide de l'oxygène, est le meilleur. M. Devergie (2) préfère traiter l'arsenic par l'eau régale, évaporer et toucher le résidu avec l'azotate d'argent; on peut employer indifféremment l'un ou l'autre de ces procédés. Mais il faut éviter de traiter l'arsenic par l'acide azotique. Il se formerait alors un mélange d'acide arsénieux et d'acide arsénique qui précipite peu ou point par l'acide sulfhydrique. C'est ce qui est arrivé à MM. Orfila, Devergie et Barruel dans une affaire d'empoisonnement (3).

Acide arsénieux (oxide blanc d'arsenic, oxide d'arsenic, arsenic blanc, mort aux rats, *vulgairement* arsenic). — Il est solide et peut exister sous deux états différents: ou il est limpide, légèrement jaunâtre, cohérent et a l'apparence du verre, ou bien il est blanc, translucide ou opaque, assez fragile et ressemblant à un émail très fin. Lorsqu'il est en poudre et qu'elle n'est pas trop fine, il a un aspect analogue à celui du sucre.

La saveur de l'acide arsénieux est d'abord très faible, puis elle laisse enfin un petit goût légèrement âcre analogue à celui des pommes sures. Il est volatil et répand des vapeurs blanches d'une grande âcreté, lorsqu'on le jette sur un test de porcelaine rougi; mais si on le place sur un charbon incandescent, il est en partie décomposé, et donne alors des vapeurs alliées d'arsenic métallique. Lorsqu'on le mêle intimement à du flux noir et qu'on le chauffe dans un tube effilé, on obtient de l'arsenic métallique reconnaissable aux caractères précités. L'acide arsénieux transparent est moins soluble que celui qui est opaque.

La dissolution est incolore: elle a une légère saveur âcre. L'acide sulfhydrique y fait naître un précipité jaune serin de sulfure d'arsenic lorsque les liqueurs sont concentrées:

(1) ORFILA, *Toxicologie*, t. I, p. 303, 4^e édit., 1843.

(2) *Méd. lég.*, t. III, p. 408.

(3) DEVERGIE, *Méd. lég.*, 1840, t. III, p. 408.

mais si elles sont étendues, la liqueur jaunit seulement et ne donne de précipité sensible que par l'évaporation, et mieux encore par l'addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Ce précipité est soluble dans l'ammoniaque, dont il est de nouveau séparé par les acides.

Le précipité de sulfure d'arsenic desséché et mêlé à du flux noir ou à de la potasse et du charbon, donne de l'arsenic métallique. Traité par l'eau régale à chaud, le produit repris par l'eau, évaporé et introduit dans l'appareil de Marsh, fournit de l'arsenic métallique. (Voy. *Appareil de Marsh.*)

La dissolution d'acide arsénieux offre encore d'autres réactions chimiques, mais qui deviennent inutiles lorsque l'on a obtenu les résultats indiqués plus haut. Elle précipite en blanc par l'eau de chaux (arsénite de chaux): le précipité est soluble dans un excès d'acide arsénieux ou d'acide azotique. Saturé par la potasse ou la soude, l'acide arsénieux en dissolution donne un précipité vert-pomme d'arsénite de cuivre par le sulfate de cuivre. L'azotate d'argent fait naître un précipité jaune pâle d'arsénite d'argent, l'azotate de plomb un précipité blanc.

Les exemples d'empoisonnement par l'acide arsénieux sont, sans contredit, les plus fréquents; et cela tient à ce que cette substance est employée dans les arts, qu'on s'en sert communément comme mort aux rats, et que par conséquent ce redoutable poison est à la disposition de beaucoup de personnes.

Action sur l'économie animale. — Introduit dans l'estomac, l'acide arsénieux détermine les symptômes suivants: saveur âpre, constriction à la gorge, douleurs excessivement vives à l'épigastre, nausées, vomissements de matières diversément colorées, contenant parfois de petits grains blancs quand le poison a été pris en poudre, selles souvent sanguinolentes, accompagnées de violentes coliques; resserrement spasmodique des mâchoires, hoquet, respi-

ration gênée, fréquente, puis lente; pouls, d'abord fréquent, irrégulier, fort et inégal, s'affaiblissant ensuite en devenant imperceptible; urine rouge et quelquefois sanguinolente. Alors surviennent alternativement des syncopes et des convulsions; et la mort arrive, précédée soit d'une insensibilité générale, soit d'angoisses horribles. Si la dose a été très forte, des syncopes alternant avec l'insensibilité sont les seuls symptômes qui se manifestent. On a même rapporté des cas où aucun trouble apparent n'a précédé la mort, survenue longtemps après l'ingestion du poison.

A l'autopsie, on remarque que la bouche, les lèvres, la langue, les joues, offrent souvent une rougeur intense. La membrane muqueuse de l'estomac est tantôt saine, tantôt rouge ou comme macérée, et présente çà et là des ecchymoses; quelquefois l'estomac est perforé. Il arrive que lorsque l'arsenic a été pris en poudre, on trouve à la surface de cet organe des petits points blancs, qui sont de l'acide arsénieux; il ne faut pas les confondre avec des corpuscules graisseux mêlés à de l'albumine, qui s'aplatissent entre les doigts et ne présentent jamais de forme anguleuse.

Ces diverses lésions de l'estomac ne sont du reste pas constantes, ainsi que l'ont démontré Chaussier, Marc et d'autres auteurs, en sorte que leur absence ne suffirait jamais pour conclure qu'il n'y a pas eu empoisonnement.

Les poumons sont gorgés de sang comme dans la mort par asphyxie. Le cœur et les vaisseaux renferment un sang noir et sirupeux. La roideur cadavérique est très prononcée.

Si le poison n'avait été introduit dans le canal intestinal qu'après la mort, on le reconnaîtrait à la ligne de démarcation bien tranchée qui existerait entre la rougeur des points en contact avec la substance vénéneuse et l'état sain des parties voisines.

L'acide arsénieux ne paraît pas déterminer la mort par

l'action locale qu'il produit, mais bien par l'influence qu'il exerce sur le système nerveux.

Antidote. — On administrera du sesqui-oxide de fer hydraté, suspendu dans de l'eau sucrée. On en fera prendre 60 à 120 grammes, en même temps qu'on provoquera les vomissements.

Recherches chimiques. — Les expériences que l'on doit faire dans les recherches chimiques relatives à l'empoisonnement par cet acide, sont des applications de ce que nous avons dit plus haut.

Si il reste une portion de la matière suspecte qu'on suppose avoir occasionné la mort, on la soumettra d'abord à l'action du feu; ensuite on en dissoudra une certaine quantité dans l'eau bouillante, et on examinera si cette dissolution se comporte avec les réactifs comme nous l'avons indiqué précédemment.

Si le reste du poison a été dissous dans l'eau, on en fera évaporer une portion dans une capsule de porcelaine pour examiner le résidu, et on agira sur l'autre portion avec les réactifs précités.

Si tout le poison a été avalé, il faudra agir sur les matières des vomissements de la même manière que sur celles de l'estomac et des intestins. Ainsi, il faudra d'abord rechercher si à l'œil nu et ensuite à l'œil armé d'une loupe, on n'aperçoit pas de fragments d'acide arsénieux parmi ces matières, on les extrait avec une pince pour les examiner en particulier.

Cette première exploration terminée, on lave et on arrose toute la surface de la membrane muqueuse avec de l'eau distillée, on décante toutes les eaux de lavage, et l'on aperçoit souvent au fond de ce liquide des parcelles d'acide arsénieux plus ou moins divisé; on les isole pour les laver de nouveau et les soumettre à l'analyse de l'acide arsénieux pur.

Alors on réunit les matières liquides et solides trouvées

dans l'estomac, aux eaux de lavage et à l'estomac lui-même coupé par morceaux. On fait bouillir pendant une heure avec de l'eau distillée, on laisse refroidir et on opère la filtration du liquide, en ayant soin de *mouiller préalablement le filtre avec de l'eau distillée*. On ajoute à la liqueur filtrée quelques gouttes d'acide chlorhydrique, afin de la rendre acide, puis on y fait passer un courant de gaz sulfhydrique.

Si la liqueur renferme de l'arsenic, elle jaunit au bout de quelque temps, puis il s'en précipite du sulfure d'arsenic à l'état de poudre jaune. Souvent le dépôt ne se forme pas immédiatement, mais il est ordinairement rassemblé au bout de vingt-quatre heures; quelquefois on ne l'obtient qu'au bout de plusieurs jours (1).

On fait passer la dissolution à travers un filtre, et on lave le sulfure d'arsenic. Si la quantité est tellement petite qu'on ne puisse le retirer du filtre, on l'enlève au moyen de l'ammoniaque caustique, qu'on évapore ensuite dans un verre de montre: le sulfure apparaît avec sa couleur jaune lorsque l'ammoniaque a été volatilisée; alors on y verse quelques gouttes de dissolution de potasse, qui se détache facilement; on y mêle du flux noir, et on dessèche doucement le mélange dans un *tube à réduction*; on chauffe légèrement l'extrémité du tube à la lampe à esprit de vin, afin de dessécher la matière, puis on absorbe au fur et à mesure l'humidité du tube, à l'aide d'un papier roulé sur un fil de fer, et quand il ne se dégage plus de vapeur aqueuse, on effile le tube à la lampe d'émailleur, on fait rougir alors l'extrémité fermée du tube, et on chasse peu à peu l'arsenic jusqu'à la partie rétrécie; il s'y trouve réparti sur une surface si petite qu'on peut reconnaître les doses les plus faibles.

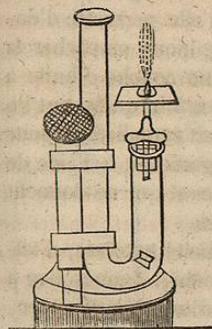
Appareil de Marsh. — Le procédé que nous venons d'indiquer est aussi sûr qu'exact; mais aujourd'hui on emploie un moyen beaucoup plus sensible: nous voulons

(1) *Annales d'Hygiène et de Médecine légale*, t. ix, p. 410.

parler du procédé publié par James Marsh en 1838. Ce procédé est fondé sur la propriété qu'a l'hydrogène à l'état de gaz naissant de réduire les acides arsénieux et arsénique, et de former avec leur radical métallique du gaz hydrogène arsénié, lequel se décompose à une température peu élevée. Il suffit, en effet, de faire passer ce gaz par un tube chauffé au rouge sombre pour le décomposer en hydrogène pur qui se dégage, et en arsenic métallique qui vient se condenser dans la partie antérieure plus froide du tube. D'un autre côté, quand on enflamme le gaz hydrogène arsénié, l'élément le plus combustible, l'hydrogène, brûle le premier; et si l'on place dans la flamme un corps froid, il se dépose de l'arsenic métallique.

Ce sont ces propriétés que Marsh a eu l'heureuse idée de mettre à profit pour démontrer la présence de l'arsenic dans les cas d'empoisonnement.

L'appareil qu'il a mis en usage (fig. 1) se compose d'un tube de verre recourbé en siphon, de 2 à 2 centimètres et demi de diamètre intérieur, ouvert à ses deux extrémités; un tube de métal muni d'un robinet et terminé par une ouverture circulaire très étroite, est engagé au moyen d'un bouchon dans la petite branche du tube. Une lame de zinc est suspendue dans cette branche, à quelques centimètres au-dessus de la courbure; enfin, tout l'appareil est maintenu dans une position verticale au moyen d'un support.



L'appareil étant ainsi disposé, le robinet ouvert, on verse la liqueur suspecte par la grande branche, après l'avoir convenablement acidulée avec de l'acide sulfurique; la liqueur s'élève jusqu'à une petite distance du bouchon; on

ferme le robinet. Le zinc est attaqué, et il se dégage de l'hydrogène qui déprime la colonne liquide dans la grande branche : bientôt le zinc est mis à nu et le dégagement de gaz cesse. On essaie alors l'hydrogène qui s'est produit pendant la réaction ; pour cela , on ouvre le robinet , on enflamme le gaz à sa sortie , et l'on tient horizontalement en contact avec la flamme une lame de verre ou une soucoupe de porcelaine. Si l'hydrogène est mélangé d'hydrogène arsénié, il se forme un dépôt métallique d'arsenic.

A mesure que le gaz hydrogène s'écoule, la liqueur acide remonte et arrive de nouveau en contact avec le zinc : le dégagement recommence ; on ferme alors le robinet jusqu'à ce que la courte branche soit de nouveau remplie de gaz, et ainsi de suite.

Ce procédé réussit fort bien lorsque les liqueurs suspectes sont limpides ; mais lorsqu'elles sont visqueuses, comme cela arrive presque toujours dans les recherches médico-légales, le dégagement d'hydrogène donne beaucoup de mousse, et il faut attendre souvent longtemps avant que cette mousse soit tombée et qu'elle permette d'enflammer le gaz. Marsh recommandait, pour empêcher la formation de la mousse, de verser une couche d'huile à la surface du liquide. Nous verrons plus loin quels sont les procédés qu'on a conseillés et qu'on suit actuellement pour détruire complètement la matière organique ; à l'aide de ces procédés, on a des liqueurs limpides et qui ne donnent pas de mousse dans l'appareil de Marsh.

Le procédé de Marsh, d'une simplicité extrême, d'ailleurs, peut, comme l'a observé M. Liébig, donner lieu à des erreurs graves, si l'on se contente d'un examen superficiel des taches. Cet habile chimiste a vu, en effet, que l'appareil de Marsh pouvait donner des taches miroitantes, ressemblant beaucoup à celles de l'arsenic, quand la liqueur soumise à l'essai renferme en dissolution une quantité un peu notable de certains métaux, du fer, par exemple, à

l'état de chlorure. Cela tient à ce que le gaz entraîne avec lui mécaniquement des gouttelettes de la dissolution, et alors les sels métalliques sont réduits dans la flamme de l'hydrogène et se déposent sous forme de taches sur la porcelaine.

M. Liébig recommande de faire passer le gaz à travers un tube de verre peu fusible, de quelques millimètres de diamètre, chauffé au moyen d'une lampe à alcool : l'arsenic vient former alors un anneau miroitant un peu en avant de la partie chauffée, tandis que les métaux entraînés mécaniquement avec la dissolution se réduisent par l'hydrogène dans la partie chauffée et s'y arrêtent. Cette modification a des avantages sur le procédé primitif.

L'appareil proposé par Marsh ne fut pas généralement adopté ; il était un peu compliqué et le dégagement de gaz était intermittent. On préféra se servir des flacons ordinaires des laboratoires, à l'aide desquels le dégagement devenait continu. Ainsi, Mohr employa la lampe philosophique représentée

Fig. 2.



(fig. 2) ; M. Orfila fit usage d'un appareil très analogue à celui de Mohr ; cependant, il en diffère par la courbure du tube (fig. 3, p. 404). Afin d'éviter les chances d'explosion, on commence par chasser complètement l'air du flacon au moyen de l'hydrogène pur obtenu par la réaction de l'acide sulfurique seul sur le zinc, et on peut introduire ensuite la liqueur au moyen d'un tube de sûreté adapté au flacon. C'est ce qu'a fait M. Chevallier dans l'appareil qu'il a proposé (fig. 4).

Ce dernier chimiste, conjointement avec M. Orfila, employa, dans une expertise, un appareil où se trouvent mises