

Fig. 3.

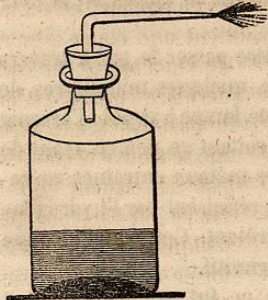
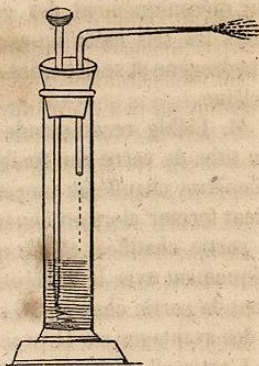
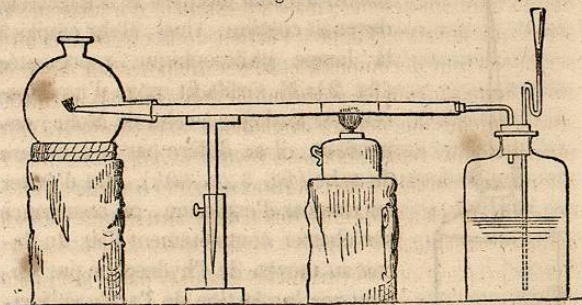


Fig. 4.



en pratique les modifications proposées par MM. Liébig et Berzélius. Le gaz hydrogène se dégage du flacon (fig. 5);

Fig. 5.

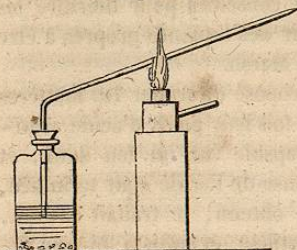


on introduit par le tube S la liqueur suspecte, et on chauffe avec une lampe le tube horizontal; on enflamme l'hydrogène dans le ballon qui termine l'appareil, et si de l'hydrogène arsénié a échappé à la chaleur décomposante de la lampe, il brûle et se convertit en acide arsénieux qui se dépose sur les parois du ballon, où l'on peut le recueillir pour l'introduire de nouveau dans l'appareil.

M. Orfila a employé en dernier lieu un appareil extrêmement simple (fig. 6).

Il a allongé le tube à dégagement ordinaire du gaz, l'a cambré légèrement dans le tiers de sa longueur, et y a introduit un peu d'amiante. Il maintient une lampe à esprit

Fig. 6.



de vin allumée sur cette dernière partie. Alors le gaz hydrogène arsénié se trouve décomposé par la chaleur de la lampe, et l'arsenic métallique se dépose sous forme d'un anneau facilement reconnaissable, tandis que l'hydrogène

réduit se dégage et vient sortir par la partie effilée du tube. En l'enflammant, il ne déposera que de l'eau, s'il a abandonné tout son arsenic; mais s'il est mêlé d'hydrogène arsénié qui aurait échappé à l'action de la chaleur, celui-ci sera à son tour décomposé, et laissera déposer sur un corps froid, une soucoupe, par exemple, des taches arsenicales sur lesquelles on pourra facilement expérimenter. L'amiante a pour but d'abord de diviser le gaz, et ensuite de retenir les parcelles de solution de zinc qui auraient pu être entraînées, et donner des taches autres que celles du composé arsenical.

Les préparations antimoniales traitées dans les mêmes circonstances par l'appareil de Marsh, donnent des taches noires sur les capsules de porcelaine. Ces taches, que l'on pourrait confondre à la vue avec celles produites par les préparations arsenicales, s'en distinguent, 1° en ce qu'elles ne se volatilisent qu'en partie lorsqu'on les expose à la flamme du gaz hydrogène pur; 2° chauffées avec l'acide azotique, elles sont transformées en acide antimonieux qui n'éprouve aucun changement par la solution d'azotate

d'argent, tandis que les taches d'arsenic fournissent, par le même réactif, de l'acide arsénique, qui précipite en rouge-brique par cette même solution.

M. Orfila a fait voir que l'acide arsénieux pouvait être retrouvé après la mort dans le sang, dans les viscères et dans l'urine (1).

Plusieurs procédés ont été conseillés pour détruire les matières organiques et obtenir des liqueurs propres à être introduites dans l'appareil de Marsh.

M. Orfila avait d'abord proposé de traiter les matières animales desséchées par trois fois leur poids d'acide azotique. Il les plaçait dans une capsule sur un feu doux, et lorsque la réaction charbonneuse de l'acide était terminée, il laissait refroidir le charbon obtenu, le traitait ensuite, à l'ébullition, par de l'eau distillée, et enfin la liqueur filtrée était introduite dans l'appareil de Marsh. — Mais M. Orfila a abandonné ce procédé, et il préfère actuellement le traitement par l'azotate de potasse, lorsqu'on ne peut pas employer le *chlore*, ainsi que l'a indiqué M. Jacquelin (voyez plus loin).

Ce procédé consiste à mélanger la matière animale avec le double à peu près de son poids d'azotate de potasse, et à la dessécher dans une capsule de porcelaine, à une douce chaleur, en agitant de temps en temps. Cette opération faite, on chauffe au rouge obscur un creuset de Hesse neuf, et on y ajoute par pincées le mélange organo-salin jusqu'à épuisement de la matière.

Si, dès la première pincée toutefois, le produit de la déflagration, au lieu d'être blanc ou simplement grisâtre, était encore charbonneux, ce serait une preuve que la proportion de nitre n'aurait pas été assez forte pour incinérer toute la matière animale; il faudrait alors ajouter au mélange une nouvelle quantité de sel comburant, ca-

(1) ORFILA, *Toxicologie*, t. 1, p. 347. 4<sup>e</sup> édit., 1843.

pable de produire un résidu salin, tel que nous l'avons dit.

Lorsque toute la masse a subi la déflagration, on retire le creuset du feu, et quand il est assez refroidi pour que la matière ait acquis une consistance molle, on verse dans le creuset, et par très petites parties, *un peu d'eau distillée*, afin de délayer cette matière et de pouvoir la verser dans une capsule de porcelaine. Si une partie de la masse saline restait adhérente au creuset, on la détacherait en faisant bouillir dans celui-ci un peu d'eau, que l'on verserait ensuite dans la capsule.

On décompose ensuite la masse saline par de l'acide sulfurique concentré et pur, que l'on emploie par petites parties et jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'effervescence: alors on fait bouillir pendant un quart d'heure, une demi-heure ou une heure, suivant la proportion de matière sur laquelle on agit, afin de chasser la totalité des acides azotique et azoteux. Pour faciliter le dégagement des dernières portions de ces acides, on ajoute, lorsque la masse est épaissie, une certaine quantité d'eau distillée, et on fait bouillir encore: il est indispensable de chasser complètement les acides azotique et azoteux, pour ne point enrayer, d'une part, le dégagement du gaz hydrogène, et de l'autre pour éviter les explosions.

Cette opération terminée, on reprend par l'eau le produit de l'évaporation saline, et le solum est introduit dans l'appareil de Marsh. S'il était par trop acide, on le saturait par de la potasse à l'alcool.

A l'aide de ce procédé, toute la matière organique est détruite: on obtient de l'arsenic ou des taches arsenicales qui présentent tous les caractères physiques et chimiques qui leur sont propres. Ce mode de traitement offre quelques difficultés d'exécution, et il a l'inconvénient d'exiger beaucoup d'acide sulfurique pour la décomposition de l'azotate de potasse; si la décomposition de ce sel n'est pas

complète, alors on éprouve des difficultés à faire marcher l'appareil de Marsh, parce que l'hydrogène mis à nu réagit sur les éléments de l'acide azotique.

M. Devergie a conseillé un procédé (1) qui consiste à dessécher modérément la matière animale, à la peser et à la faire bouillir avec de l'eau à laquelle on ajoute de la potasse à l'alcool en quantité suffisante pour dissoudre la matière animale. On prend ensuite un poids d'azotate de chaux égal à celui de la matière animale; on ajoute un peu d'eau pour que le mélange soit bien homogène; car la chaux de l'azotate de chaux est mise à nu par la potasse employée, et la matière s'épaissit et devient très calcaire. L'arsénite de potasse et l'azotate de chaux se décomposent mutuellement, d'où résultent de l'arsénite de chaux fixe et de l'azotate de potasse. Alors, en desséchant le mélange et élevant légèrement la température, la matière animale brûle aux dépens de l'acide azotique de l'azotate de potasse. La combustion est lente; elle se communique de proche en proche dans la capsule, et on obtient un résidu calcaire noirci par du charbon. On traite ce résidu par l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'effervescence; on filtre, et on obtient un liquide incolore ou légèrement ambré, qu'on introduit dans l'appareil de Marsh, en s'assurant qu'il n'est pas trop acide, ce que l'on reconnaît en en mettant une portion dans cet appareil.

Enfin, MM. Flandin et Danger ont indiqué un procédé de carbonisation dans lequel on n'emploie qu'un seul réactif, l'acide sulfurique. La matière organique étant placée dans la capsule de porcelaine, on ajoute environ un sixième de son poids d'acide sulfurique, puis on chauffe. La matière entre d'abord en dissolution, puis elle se carbonise pendant la concentration de la liqueur. On évapore en remuant continuellement avec une baguette de verre, et on

(1) *Méd. lég.*, 1840, t. III, p. 421.

continue à chauffer jusqu'à ce que le charbon paraisse friable et presque sec. On laisse alors refroidir la capsule, puis on ajoute avec une pipette une petite quantité d'acide azotique concentré ou d'eau régale avec excès d'acide azotique, dans le but de faire passer l'acide arsénieux à l'état d'acide arsenique, beaucoup plus soluble; on évapore de nouveau à sec, puis on reprend par de l'eau bouillante. La liqueur filtrée est traitée par l'appareil de Marsh, dans lequel elle ne donne jamais de mousse.

Une modification utile à apporter à ce procédé consiste à carboniser la matière en vases clos, dans une cornue munie d'une allonge et d'un récipient. En agissant de la sorte, on serait certain de ne laisser échapper aucune portion du poison.

MM. Danger et Flandin, toujours préoccupés de l'inconvénient que présenterait la destruction incomplète des matières organiques, ont imaginé un appareil particulier dans lequel le gaz hydrogène est complètement brûlé, ainsi que l'arsenic et les matières entraînées. Cet appareil consiste :

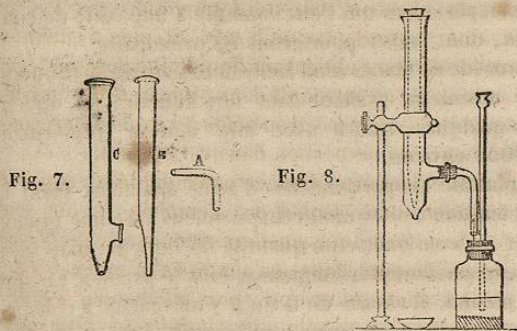


Fig. 7.

Fig. 8.

1° En un *condensateur* cylindrique C portant vers son extrémité inférieure une tubulure et se terminant par un cône dont la pointe reste ouverte;

2° En un *tube à combustion* A recourbé à son milieu à

angle droit et pouvant s'adapter à la tubulure du condenseur à l'aide d'un bouchon ;

3° En un réfrigérant B dont la partie inférieure s'engage dans la partie conique du condenseur, et en ferme l'ouverture. Le tout est soutenu par un support (fig. 7 et 8).

La plus grande partie de l'arsenic se dépose à l'état d'acide arsénieux dans le tube à combustion ; une petite partie est entraînée et vient se condenser avec la vapeur d'eau sur les parois du réfrigérant. L'ouverture pratiquée à l'extrémité inférieure du condenseur permet de laisser écouler le liquide et de le recueillir dans une capsule.

L'opération achevée, on enlève le tube à combustion, on fait bouillir dans le tube quelques gouttes d'acide azotique que l'on verse dans la capsule qui a servi à recueillir l'eau condensée, et l'on évapore à sec ; le résidu desséché est mélangé avec un peu de flux noir et introduit dans un petit tube effilé, dans lequel l'arsenic est réduit comme il a été dit précédemment.

La commission de l'Académie des sciences a fait de nombreuses expériences qui l'ont conduite à une série de conclusions, dont nous rapporterons les principales.

Le procédé de Marsh rend facilement sensible  $1/1000000$  d'acide arsénieux existant dans une liqueur ; on obtient même quelques taches avec une liqueur renfermant  $1/2000000$  environ.

La quantité proportionnelle d'acide arsénieux étant la même, les taches ne se montrent pas mieux avec une grande quantité qu'avec une petite quantité de liqueur ; mais elles se forment pendant plus longtemps dans le premier cas que dans le second. Il résulte de là qu'il y a avantage à concentrer les liqueurs arsenicales : on obtient ainsi des taches beaucoup plus intenses.

Ainsi qu'il a été dit en décrivant l'appareil de M. Orfila, il est indispensable d'interposer sur le passage du gaz un tube de 3 décimètres au moins de long rempli d'amiante,

ou, à son défaut, de coton, pour retenir les gouttelettes de la dissolution qui sont entraînées mécaniquement par le gaz ; autrement on est exposé à obtenir des taches d'oxisulfure de zinc qui présentent souvent l'aspect des taches arsenicales.

Lorsqu'on a à faire passer dans une petite quantité de liqueur une portion très minime d'arsenic qui existe dans un grand volume de liquide que l'on ne peut pas concentrer par évaporation, le procédé de M. Lassaigne peut donner de bons résultats. Il consiste à faire passer le gaz hydrogène arsénié à travers une dissolution bien neutre d'azotate d'argent ; à décomposer ensuite la liqueur par l'acide chlorhydrique ; à évaporer pour chasser les acides, puis à essayer sur le résidu les réactions de l'arsenic.

La dissolution d'azotate d'argent peut être remplacée par une dissolution de chlore ou par celle d'un chlorure alcalin.

La disposition indiquée par MM. Berzélius et Liebig, et reproduite avec plusieurs modifications utiles par MM. Kœppelin et Kœppmann, a été adoptée par les commissaires de l'Institut.

Cet appareil, comme on va le voir, n'est autre chose que l'appareil de M. Orfila, mais un peu plus compliqué. Il se compose (fig. 9) d'un flacon à col droit A, à large ouverture, fermé par un bouchon percé de deux trous. Par le premier de ces trous on fait descendre jusqu'au fond du flacon un tube droit B de 1 centimètre de diamètre, et dans l'autre, on engage

un tube de plus petit diamètre C, recourbé à angle droit. Ce tube s'engage dans un autre tube plus large D, de



Fig. 9.

3 décimètres environ de longueur, rempli d'amiante. Un tube en verre peu fusible, de 2 à 3 millimètres de diamètre

intérieur, est adapté à l'autre extrémité du tube d'amiante. Ce tube, qui doit avoir plusieurs décimètres de longueur, est effilé à son extrémité F; il est enveloppé d'une feuille de clinquant sur une longueur d'environ 1 décimètre.

L'appareil ainsi disposé, on introduit dans le flacon du zinc, de l'eau et un peu d'acide sulfurique. L'hydrogène qui se dégage chasse l'air du flacon. On porte au rouge le tube dans la partie qui est enveloppée de clinquant, au moyen de charbons placés sur une grille. Un petit écran empêche le tube de s'échauffer à une trop grande distance de la partie entourée de charbons. On introduit ensuite le liquide suspect par le tube ouvert au moyen d'un entonnoir effilé.

Si le gaz renferme de l'arsenic, celui-ci vient se déposer sous forme d'anneau en avant de la partie chauffée du tube; on peut enflammer le gaz qui sort de l'appareil. Souvent on obtient encore des taches, quand on ne chauffe pas une partie assez longue du tube, ou lorsque celui-ci a un trop grand diamètre.

On peut également recourber le tube et faire plonger son extrémité dans une dissolution d'azotate d'argent, pour condenser au besoin les dernières portions d'arsenic.

Il est facile de constater toutes les propriétés physiques et chimiques de l'arsenic déposé dans le tube sous forme d'anneau.

Ainsi, l'on vérifiera facilement: 1° sa volatilité; 2° sa conversion en une poudre blanche volatile, l'acide arsénieux, quand on chauffera le tube ouvert aux deux bouts dans une position inclinée; 3° en chauffant un peu d'acide azotique ou d'eau régale dans le tube, l'arsenic passera à l'état d'acide arsenique très soluble dans l'eau. La liqueur évaporée à sec dans une petite capsule de porcelaine, donnera un précipité rouge-brique quand on versera dans la capsule quelques gouttes d'une dissolution bien neutre d'azotate d'argent; 4° enfin, après toutes ces épreuves on

peut isoler de nouveau l'arsenic à l'état métallique, en ajoutant une petite quantité de flux noir dans la capsule où on a fait la précipitation par l'azotate d'argent, desséchant la matière et l'introduisant dans un petit tube (fig. 10), dont une des extrémités *b* est effilée, et dont on ferme l'autre extrémité à la lampe, après l'introduction de la matière. En chauffant au rouge, on voit apparaître, dans la partie très étroite du tube, un anneau arsenical parfaitement caractérisé.

Fig. 10.



Ainsi que nous l'avons dit, et nous ne saurions trop insister sur ce point, il est de la plus haute importance que la matière organique soit complètement détruite; sans cela, non seulement la liqueur mousse dans l'appareil de Marsh, mais encore elle peut donner des taches que M. Orfila, qui les a observées d'abord, a nommées *taches de crasse*. Ces taches se distinguent facilement par les réactions chimiques des taches arsenicales; mais elles pourraient donner lieu à des méprises très graves, si l'expert se contentait des caractères physiques de ces taches.

Quant à l'arsenic que l'on avait annoncé exister dans le corps de l'homme à l'état normal, toutes les expériences faites par la commission de l'Institut, tant sur la chair musculaire que sur les os, ont donné des résultats négatifs.

La commission résumant les instructions contenues dans son rapport, a exprimé son opinion de la manière suivante :

« Le procédé de Marsh, appliqué avec toutes les précautions qui ont été indiquées, satisfait aux besoins des recherches médico-légales, dans lesquelles les quantités d'arsenic qu'il s'agit de mettre en évidence sont presque toujours très supérieures à celles que la sensibilité de l'appareil permet de constater. Bien entendu qu'il doit toujours être employé comme moyen de concentrer le métal

pour en étudier les caractères chimiques, et qu'on devra considérer comme nulles, ou au moins comme très douteuses, les indications qu'il fournirait, si le dépôt qui s'est formé dans la partie antérieure du tube chauffé ne permettait pas à l'expert, à cause de sa faible épaisseur, de vérifier d'une manière précise les caractères chimiques de l'arsenic. »

Depuis l'époque encore récente à laquelle la commission de l'Institut a publié son rapport, des perfectionnements ont été apportés, soit dans la construction des appareils, soit dans le mode opératoire. MM. Chevallier et Barse (1) ont réuni dans leur Manuel tout ce qui a rapport aux modifications successives qui ont été faites à l'appareil de Marsh. Cet ouvrage est le plus complet qui ait été jusqu'à ce jour publié sur ce sujet.

*Procédé de M. Jacquelin.* — Le 2 janvier 1843, M. Jacquelin a présenté à l'Institut un procédé à l'aide duquel on extrait, suivant lui, tout l'arsenic d'une matière animale empoisonnée.

Si l'on opère sur de la fibre musculaire récente ou sur des viscères, on commence par les découper et les broyer dans un mortier de marbre. Si l'on expérimente sur des intestins non décomposés, on les coupe également en menus morceaux, puis on les broie encore à sec dans un mortier de marbre, en y ajoutant du sable purifié à l'acide chlorhydrique, et calciné.

On délaie le tout avec de l'eau distillée, de manière à faire un demi-litre, si l'on a pris 100 grammes de matière animale; on soumet ce mélange à l'action d'un courant de *chlore*, prolongé à froid, jusqu'à ce que toute la matière animale en suspension ait acquis la blancheur du caséum, ce qui exige *plusieurs heures*.

(1) *Manuel de l'appareil de Marsh*, 1 vol. in-8, avril 1843. Paris, Labbé.

Alors, en bouchant le ballon, on laisse réagir jusqu'au lendemain, puis on jette sur un linge fin lavé à l'eau distillée, aiguisée d'acide chlorhydrique.

La solution limpide et incolore doit être ensuite jaugée, portée à l'ébullition pour chasser l'excès de chlore, et enfin introduite avec 80 grammes de zinc dans un appareil composé d'un tube en S, par lequel on verse de l'acide sulfurique, d'un tube courbé à un angle, rempli dans sa branche horizontale d'amiante, calciné avec l'acide sulfurique, d'un tube droit peu fusible, long de 4 décimètres pour une section de 3 millimètres, qui communique avec un appareil *laveur* de Liébig, lequel est formé de six boules, et doit se trouver à moitié rempli d'une dissolution de *chlorure d'or*, représentant 0,5 d'or environ; ce chlorure doit être pur et préparé avec de l'or précipité du chlorure des laboratoires, à l'aide de l'acide sulfureux. Le tube droit, enveloppé vers son milieu d'une feuille de clinquant de 1 décimètre de longueur, doit être chauffé avec une lampe à alcool. L'arsenic se dépose, à l'état métallique, dans le tube chauffé au rouge; ce qui échappe vient réduire le chlorure d'or et former de l'acide arsénieux.

Reste donc à mettre en liberté l'arsenic fixé par le chlorure d'or et à le reconnaître, si toutefois l'arsenic n'est pas condensé dans le tube horizontal, puis à le doser au besoin.

Pour reconnaître comme pour doser l'arsenic, la marche est la même; à cet effet, on réduit le chlorure d'or excédant par l'acide sulfureux.

On chasse par l'ébullition l'excès du gaz acide sulfureux, on filtre. On distille à *siccité* la solution dans une cornue tubulée à l'émeri, munie d'un récipient, afin de décomposer une petite quantité de sel d'or qui n'a pas été réduit par l'acide sulfureux.

On lave ensuite la cornue à l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique; on réunit cette liqueur au produit distillé,