

pour soumettre le tout à un courant de gaz acide sulfhydrique.

On chasse l'excès de ce gaz par l'ébullition; enfin, on lave par décantation à l'eau chaude, et l'on recueille le précipité, séché à 100°. La quantité de sulfure obtenu indique la proportion d'arsenic métallique, et l'on peut aisément calculer combien cette proportion représente d'acide arsénieux (1).

M. Orfila (2) a fait, de concert avec M. Jacquelin, des expériences comparatives, et il en a conclu: 1° que le procédé de M. Jacquelin est sans contredit le meilleur qui ait été proposé jusqu'à ce jour pour extraire l'arsenic d'une matière organique *non pourrie*, parce qu'il fournit la *totalité* du métal que renferme cette matière, et qu'il est indispensable, dans certaines expertises médico-légales où la proportion d'arsenic contenue dans un organe est très faible, d'employer la méthode la plus propre à déceler les plus minimes proportions d'un composé arsenical;

2° Qu'il est par conséquent nécessaire de le mettre en pratique toutes les fois que l'on voudra *doser* la quantité d'arsenic renfermée dans une matière organique; et que dans ce cas il est préférable à celui qui a été proposé par l'Académie des sciences, parce que la destruction de la matière organique par le chlore n'offre aucun des inconvénients que présente la carbonisation par l'acide sulfurique;

3° Que, malgré ces avantages, il n'est guère possible de supposer qu'il soit souvent employé dans les expertises médico-légales, parce qu'il faut pour l'exécuter un appareil compliqué et formé de plusieurs pièces, dont quelques unes même ne se trouvent pas dans les laboratoires les mieux fournis, et que d'ailleurs, il se compose d'une série d'opérations nombreuses fort longues et délicates;

(1) *Comptes-rendus des séances de l'Académie des sciences*, janvier 1843.

(2) Ouvrage cité, t. I, p. 709.

4° Que ce procédé n'est pas susceptible d'application dans les cas *nombreux* où les experts sont obligés d'agir sur des matières organiques exhumées depuis longtemps et *déjà pourries*, à cause de la quantité de mousse qui se développe alors, et qui empêche l'appareil de Marsh de fonctionner.

Procédé de Reinsch. — Il consiste à aciduler par de l'acide chlorhydrique les liqueurs arsenicales, et à les faire bouillir avec du cuivre métallique, qui bientôt se recouvre d'une couche grisâtre d'arsenic. On soumet les lames de cuivre à la chaleur de la lampe dans un tube contenant de l'air, et on obtient de l'acide arsénieux. Si on fait cet essai sur une *petite partie* de la liqueur ou des aliments soupçonnés arsenicaux, et que l'on ait eu de l'arsenic, on peut traiter toute la masse par le chlore, ainsi que nous venons de le décrire.

DES RÉACTIFS. — Il est indispensable que l'expert essaie préalablement avec le plus grand soin tous les réactifs qu'il doit employer dans ses recherches.

L'acide *sulfurique* du commerce est souvent arsenical, et suivant M. Orfila, l'arsenic y est à la fois à l'état d'acide arsénieux et à l'état d'acide arsenique. Pour essayer l'acide dont on doit faire usage, il faut en saturer 125 grammes, par exemple, par la potasse, puis essayer le produit par l'appareil de Marsh. S'il donne des taches arsenicales, on peut, comme le propose M. Orfila, laisser cet acide en contact avec l'acide sulfhydrique pendant vingt-quatre heures, filtrer, faire bouillir quelques instants la liqueur filtrée, et distiller dans une cornue munie d'un récipient.

L'acide *azotique* ne contient pas ordinairement d'arsenic. Pour s'en assurer, il faut le saturer par de la potasse à l'alcool, décomposer l'azotate de potasse par de l'acide sulfurique *pur*, et mettre le sulfate acide de potasse dans l'appareil de Marsh. Toutefois, on sera certain d'avoir de

l'acide azotique parfaitement pur lorsqu'on l'aura distillé sur de l'azotate d'argent.

L'acide *chlorhydrique* dit pur ou réactif renferme très rarement de l'arsenic. Du reste, s'il en contenait, il serait très facile de le purifier en distillant cet acide et rejetant les premiers produits de la distillation. Quant au moyen de s'assurer de sa pureté, il suffit d'en saturer 125 grammes par de la potasse à l'alcool, et d'essayer le chlorure de potassium formé, dans l'appareil de Marsh dont on dégage l'hydrogène au moyen d'acide *chlorhydrique*.

La *potasse à l'alcool* n'est presque jamais arsenicale. On peut s'en assurer, en en saturant 60 grammes par l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, et essayant le produit par l'appareil de Marsh.

L'*azotate de potasse* est très rarement arsenical. Pour reconnaître sa pureté, on en décomposera 180 grammes dans une capsule de porcelaine, à la température de l'ébullition, par de l'acide sulfurique concentré et pur, ajouté jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs orangées d'acide hypo-azotique. On fait ensuite bouillir avec de l'eau distillée, pour dégager le reste de l'acide hypo-azotique, et on sature la liqueur refroidie par de la potasse à l'alcool, car sans cela la liqueur serait trop acide; et enfin on essaie dans l'appareil de Marsh.

On constate la pureté de l'eau en en mettant 3 ou 4 litres dans un grand appareil de Marsh, et en se servant de zinc et d'acide chlorhydrique purs.

Le *zinc* et le *fer* ne sont pas mêlés aussi souvent à l'arsenic qu'on l'a prétendu; il est même assez fréquent d'en trouver qui en soient tout-à-fait exempts. Au reste, il n'y a rien de plus simple que d'essayer l'appareil pendant un quart d'heure ou une demi-heure avant d'ajouter les liqueurs suspectes.

Le zinc est le plus souvent employé. Le zinc en grenaille doit être préféré au zinc laminé. Ce dernier exige

toujours plus d'acide sulfurique pour le dégagement du gaz, et ce dégagement est toujours longtemps à se faire attendre.

Le zinc doit toujours être renouvelé pour chaque opération. Il résulte, en effet, des expériences de MM. Mohr et Liebig, qu'une partie de l'arsenic métallique réduit se dépose sur le zinc, s'y combine probablement, et se dégage ensuite quand on ajoute une nouvelle quantité d'acide sulfurique.

Il est nécessaire que l'expert fasse en même temps, ou immédiatement après l'expérience sur les matières empoisonnées, une expérience de contrôle, en employant les mêmes réactifs et en même quantité que dans l'expérience véritable.

POUDRE AUX MOUCHES. — Poudre d'un gris noirâtre qui contient une certaine proportion d'arsenic à l'état métallique et d'acide arsénieux. Mise sur un charbon ardent, elle y répand une odeur alliée; si on la fait bouillir dans de l'eau, elle donne une dissolution d'acide arsénieux, qui se colore en jaune rougeâtre par l'acide sulfhydrique, et précipite par l'addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Le résidu chauffé dans un tube ou mis dans l'appareil de Marsh, donne dans les deux cas de l'arsenic métallique.

Les expériences de Renaud montrent que cette poudre est vénéneuse pour les chiens à la dose de 5 grains; deux observations recueillies chez l'homme dénotent aussi ses propriétés délétères (1) — (2).

Oxide noir d'arsenic. — C'est un mélange d'arsenic métallique et d'acide arsénieux: il présente donc toutes les propriétés de la poudre aux mouches. Son action sur l'économie animale est aussi la même.

(1) Rapport sur les travaux de la Soc. d'émul. de Rouen, frimaire an VII.

(2) ORFILA, *Toxicologie*, t. 1, p. 463, 4^e édit., 1843.

Poudres et pâtes arsenicales du frère Cosme, de Rousselot, de Dubois, de Dupuytren, etc.

Ces variétés de poudres et de pâtes ont pour éléments actifs l'acide arsénieux et le sulfure rouge de mercure unis au sang-dragon et à la cendre de vieilles semelles. Le sulfure rouge de mercure, qui, dans la poudre de Rousselot, est dans une proportion seize fois plus considérable que l'acide arsénieux, et trois fois plus dans la poudre du frère Cosme, doit jouer un rôle comme matière vénéneuse, quoique la plupart des auteurs n'aient tenu compte, comme substance active, que de l'acide arsénieux. Ces substances appliquées sur des plaies ont promptement amené la mort. M. Roux a publié l'observation d'une jeune fille qui mourut deux jours après qu'on lui eut appliqué la pâte arsenicale, à la suite d'une amputation de sein. La science possède d'autres faits analogues. (Hildani, *lib. de gangrana*, cap. v, pag. 777; et cent. vi, obs. 12.)

On séparera facilement les matières qui la composent, en la traitant d'abord par l'eau distillée bouillante, qui dissoudra l'acide arsénieux qu'on séparera par filtration. Les deux dernières substances, après avoir été desséchées à une température peu élevée, seront traitées par l'alcool, qui dissoudra le sang-dragon : en filtrant, le sulfure de mercure restera sur le filtre. L'alcool, évaporé, donnera pour résidu une masse d'un rouge foncé, entièrement combustible. Pour les autres matières, voyez *Acide arsénieux et Sulfure de mercure*.

Sulfure d'arsenic. — Il existe deux composés chimiques de soufre et d'arsenic, le protosulfure rouge et le bisulfure jaune. Ces deux sulfures se trouvent dans la nature et peuvent aussi être préparés par l'art. Ainsi que M. Guibourt l'a démontré, il y a une grande différence entre les sulfures naturels et les sulfures artificiels (1). Ainsi, le sulfure jaune

(1) *Journal de Chimie médicale*, mars 1836.

d'arsenic artificiel est presque entièrement formé d'acide arsénieux, tandis qu'il en existe très peu dans le sulfure rouge, et qu'il n'en existe pas dans l'un et l'autre sulfures natifs.

Traités par la potasse et le charbon, ils donnent de l'arsenic métallique. Si on les fait bouillir dans de l'eau, ils fournissent des quantités variables d'acide arsénieux en dissolution, suivant leur espèce.

Ils se distinguent les uns des autres par leurs propriétés physiques. Le sulfure jaune d'arsenic natif est d'un jaune d'or très brillant, transparent, friable. Le sulfure jaune artificiel est en morceaux, d'un jaune opaque, demi-vitreux, ou bien en poudre jaune opaque et très fine soluble dans l'ammoniaque. Le sulfure rouge natif est brillant, rouge-orangé, tandis que le sulfure rouge artificiel est en morceaux ou en poudre opaque, et de couleur rouge-brique. Le soufre se reconnaît dans tous ces composés, en ce que, chauffés avec la potasse caustique et le charbon, ils donnent de l'arsenic et un résidu de sulfure de potassium capable de dégager de l'acide sulfhydrique par un acide. Traités à chaud par l'acide azotique et mis dans l'appareil de Marsh, ils donnent de l'arsenic métallique.

Il résulte des expériences de M. Renault qu'il existe une différence d'action très grande entre les sulfures natifs et les sulfures artificiels : il a fait prendre les premiers à la dose de 8 grammes à des chiens de différentes tailles, sans qu'ils en aient été incommodés. Ces différences d'action s'expliquent, du reste, très bien par la composition chimique de ces sulfures.

M. Robert a rapporté un cas d'empoisonnement dans lequel un homme ayant avalé, par méprise, une assez forte dose de sulfure d'arsenic (orpiment), mourut au bout de quelques jours (1).

(1) DEVERGIE, *Médecine légale*, 1840, t. III, p. 488.

Acide arsénique. — Solide et blanc, ou liquide, attirant l'humidité de l'air, rougissant le tournesol. Chauffé dans un tube avec du flux noir, il donne de l'arsenic métallique. Dissous dans l'eau, il ne précipite pas par l'acide sulfhydrique, à moins qu'on ne fasse bouillir le mélange ou qu'on n'ajoute de l'acide chlorhydrique; il précipite en rouge-brique par l'azotate d'argent, et mieux encore par l'azotate d'argent ammoniacal. Mis dans l'appareil de Marsh, il donne de l'arsenic métallique.

Les effets sur l'économie sont analogues à ceux de l'acide arsénieux, mais plus prompts, parce que sa grande solubilité rend son absorption plus facile.

Arsénite de potasse. — Solide ou liquide. Mis sur des charbons ardents, il dégage des vapeurs d'une odeur alliée; traité par l'acide sulfhydrique, il ne change pas de couleur; mais si on ajoute un excès d'acide chlorhydrique, il se forme un précipité jaune-serin de sulfure d'arsenic. Ce sel donne, avec l'azotate d'argent, un précipité jaune-serin d'arsénite d'argent, soluble dans l'ammoniaque. Chauffé avec du flux noir, il donne de l'arsenic métallique; dissous dans l'eau, il précipite en jaune-serin par le chlorure de platine.

Arsénite de soude. — Il présente toutes les propriétés du précédent; seulement, il ne précipite pas par le chlorure de platine.

Teinture minérale de Fowler. — Elle est composée d'eau, d'arsénite de potasse et d'un peu d'alcool de mélisse ou d'esprit de lavande; 4 grammes (1 gros) de cette liqueur renferment 25 milligrammes (demi-grain) d'arsénite de potasse. La solution arsenicale de Jacob et le savon arsenical de Bécœur, qui sert pour la conservation des animaux, ont pour base l'arsénite de potasse.

En raison de leur grande solubilité, les arsénites de potasse et de soude sont de tous les composés arsenicaux les

plus vénéneux. M. Gendrin a rapporté (1) l'observation d'un homme qui avala exprès une once de savon de Bécœur en dissolution dans l'eau, et qui éprouva les symptômes les plus violents de l'empoisonnement par l'acide arsénieux. Toutefois, des soins bien entendus le rappelèrent à la vie.

Arséniates. — Ils offrent les mêmes réactions que les arsénites; ils s'en distinguent en ce qu'ils précipitent l'azotate d'argent en rouge brique (arséniat d'argent), et qu'ils ne précipitent pas par l'acide sulfhydrique, à moins qu'on ne les fasse bouillir avec lui.

CHAPITRE VII.

PRÉPARATIONS DE CUIVRE.

CUIVRE. — Métal rouge, brillant, malléable, dont la densité est de 8,5 environ, ne se fondant qu'au-dessus de la chaleur rouge-cerise. Il n'est pas attaqué à froid par les acides sulfurique et chlorhydrique, même concentrés. L'acide sulfurique bouillant et l'acide azotique à la température ordinaire l'attaquent très vivement; mais lorsque ce dernier acide est trop concentré, son action est nulle, et il faut y ajouter un peu d'eau.

Les dissolutions salines de cuivre ont une couleur bleue assez belle, tirant légèrement sur le vert. Un barreau de fer bien décapé, plongé dans ces dissolutions acidulées, se recouvre bientôt à sa surface d'une couche de cuivre métallique. L'acide sulfhydrique et les sulfhydrates précipitent en noir les sels de cuivre. La potasse et la soude caustique donnent d'abord un précipité bleu-verdâtre pâle de sous-sel de cuivre, puis un précipité un peu plus foncé

(1) *Journal général de Médecine, de Chirurgie et de Pharmacie*, juillet 1823.