

ARTICLE VII. — DES PRÉPARATIONS ARSÉNIQUES.

*De l'acide arsénieux (arsenic blanc, oxyde blanc d'arsenic, mort aux rats, etc.).*

Comment peut-on reconnaître que l'empoisonnement a lieu par l'acide arsénieux ?

*Acide arsénieux solide (oxyde blanc d'arsenic).* Cet acide, généralement désigné par le vulgaire sous le nom d'*arsenic*, se trouve dans le commerce sous forme d'une poudre blanche, que l'on a quelquefois confondue avec le sucre, ou de masses blanches, vitreuses, demi-transparentes ; quelquefois ces masses sont opaques à l'extérieur, lorsque, par exemple, l'acide a été exposé à l'air pendant un temps suffisant ; il n'est pas rare aussi de voir les portions transparentes d'un jaune assez foncé. Il est inodore, et doué d'une saveur âpre, *non corrosive*, légèrement styptique, ne se faisant sentir qu'au bout de plusieurs secondes, persistant pendant long-temps, et excitant la salivation à un degré marqué (1). Son poids spécifique est de 3,7386 s'il est transparent, et de 3,950 s'il est opaque (Guibourt).

Mis sur des charbons ardents, il se décompose, et fournit de l'arsenic qui se répand dans l'atmosphère sous forme de vapeurs épaisses *brunâtres*, d'une odeur *alliagée*. Ces vapeurs, en absorbant l'oxygène de l'air à mesure qu'elles montent dans l'atmosphère, passent à l'état d'acide arsénieux *blanc* (2).

(1) On a lieu de s'étonner que le docteur Christison ait avancé « que l'acide arsénieux n'a pas de saveur, quoi qu'on ait dit et imprimé le contraire » (*Journal d'Edinburgh*, janvier 1830).

(2) Il est souvent arrivé que les médecins chargés de faire des rapports devant les tribunaux ont affirmé qu'il y avait eu empoisonnement par l'acide arsénieux, parce qu'ils avaient trouvé dans le canal digestif une matière qui répandait une odeur alliagée lorsqu'on la mettait sur les charbons ardents. Je blâmerai sévèrement cette manière d'agir : en effet, le phosphore, l'ail et quelques autres substances offrent la même odeur ; il peut se développer dans l'estomac, pendant la digestion, des matières qui exhalent une odeur analogue lorsqu'on les chauffe : d'ailleurs, n'arrive-t-il pas souvent que l'on se trompe sur le véritable caractère des odeurs. Nous étions rapporteurs, Vauquelin et moi, dans une affaire d'empoisonnement : la matière suspecte fut mise sur les charbons ardents à quatre reprises différentes, et deux fois seulement nous crûmes reconnaître l'odeur d'ail ; nous nous assûrâmes bientôt après que cette matière ne contenait pas un atome d'acide arsénieux. Le caractère dont il s'agit doit donc être considéré comme un *indice*, et non pas comme une preuve

Si, au lieu de chauffer l'acide arsénieux sur des charbons ardents, on le chauffe dans un creuset, ou sur une lame de fer ou de cuivre que l'on a fait rougir, il se volatilise sous forme de vapeurs *blanches* sans se décomposer, et *n'exhale point* d'odeur *alliagée*. Ce fait n'a pas été découvert en 1827, comme l'a dit M. Devergie, par un élève en médecine dont le nom ne lui est pas connu, mais bien par Berzélius, qui l'a publié dans son ouvrage intitulé : *De l'emploi du chalumeau*, p. 153, éd. de 1821.

La plupart des auteurs de médecine légale prescrivent encore, pour reconnaître l'acide arsénieux solide, de recevoir sur une lame de cuivre les vapeurs qu'il exhale lorsqu'on le chauffe sur des charbons ardents : cette expérience fournit des résultats tellement équivoques et de si peu de valeur, que je me garderai bien de la décrire en détail.

Lorsqu'on introduit dans un tube de verre étroit, long de 25 à 28 centimètres, quelques parcelles d'un mélange pulvérulent et bien *sec* de parties égales en volume d'acide arsénieux, et d'un mélange de carbonate de potasse et de charbon, et que l'on chauffe graduellement jusqu'à faire rougir le fond du tube, on obtient de l'*arsenic* qui se volatilise et vient se condenser sur les parois du tube, à quelques centimètres de son fond. Dans cette expérience, la potasse commence par se combiner avec l'acide arsénieux, et l'empêche de se volatiliser ; alors le charbon s'empare de son oxygène, avec lequel il forme de l'acide carbonique, et l'arsenic est mis à nu. Il importe, pour éviter qu'une portion ne se dissipe dans l'atmosphère, ou ne s'oxyde, de tirer l'extrémité supérieure du tube à la lampe, après y avoir introduit le mélange ; alors on fait rougir l'extrémité fermée du tube, et l'on chasse peu-à-peu l'arsenic jusqu'à la partie la plus capillaire de ce tube. Pour cela on applique le feu dans une autre portion du tube, là où la vapeur arsénicale s'était condensée. On conçoit en effet qu'il doit être plus aisé d'apercevoir une très petite quantité d'arsenic dans un tube excessivement étroit que dans un tube large. L'expérience prouve qu'il suffit, pour réus-

de la présence de l'acide arsénieux : l'existence de ce poison devra être mise hors de doute en le faisant dissoudre dans l'eau, et en traitant la dissolution par l'acide sulfhydrique.



sir, d'agir sur le plus petit fragment d'acide arsénieux que l'on peut saisir avec des pincés.

Si l'arsenic sublimé était en trop petite quantité pour pouvoir être détaché du tube, et que la surface interne de celui-ci fût simplement recouverte d'une légère couche terne grisâtre, on se garderait bien de suivre le procédé indiqué par M. Turner, et adopté par le docteur Christison : ce procédé consiste à soumettre la petite couche noire et terne à des sublimations répétées, afin de transformer l'arsenic en acide arsénieux, et obtenir un cercle de petits cristaux blancs brillants. Il faudrait tout simplement plonger au milieu de la flamme de la lampe la partie du tube de verre où se trouvent les portions ternes : quelques secondes suffiraient pour rendre celles-ci brillantes ; et *si on voulait alors faire passer l'arsenic à l'état d'acide arsénieux*, au lieu de sublimer plusieurs fois, ce qui n'est guère praticable lorsqu'on agit sur des atomes, il suffirait de mettre l'arsenic au milieu d'un tube *assez long, ouvert par les deux bouts*, et de chauffer la portion qui contient l'arsenic ; l'oxydation ne tarderait pas à avoir lieu.

On pourrait également obtenir l'arsenic du sulfure en calcinant celui-ci avec de la chaux ou de la potasse *sans charbon* ; mais il est préférable d'ajouter un peu de ce dernier corps, pour éviter l'oxydation d'une petite portion d'arsenic. Si la quantité de sulfure d'arsenic précipité sur laquelle on veut opérer la réduction était excessivement faible, il faudrait laisser reposer ce sulfure dans le vase à expérience, décanter à l'aide d'une pipette le liquide qui le surnage, jeter une nouvelle quantité d'eau distillée sur le précipité pour le bien laver, séparer encore l'eau de lavage au moyen de la pipette, puis placer dans une capsule de porcelaine le précipité et la petite quantité d'eau que la pipette n'aurait pas pu enlever. En laissant cette capsule sur des cendres chaudes, il suffirait de quelques heures pour évaporer toute l'eau et pour obtenir le sulfure jaune d'arsenic sec : on le détacherait alors pour le calciner avec de la potasse et du charbon, ou bien on en retirerait l'arsenic à l'aide de l'appareil de Marsh, en prenant les précautions qui seront indiquées plus tard. Si, au lieu d'agir comme je le propose, on suivait la méthode ordinaire,

qui consiste à laver le précipité jaune de sulfure d'arsenic *sur un filtre*, on s'exposerait à perdre le fruit de son expérience ; en effet, il serait impossible de détacher du filtre desséché la quantité excessivement petite de sulfure jaune, dont on ne pourrait par conséquent pas extraire l'arsenic.

On pourrait encore chauffer le sulfure d'arsenic dans une petite capsule de porcelaine avec de l'acide azotique pour détruire la matière organique, le décomposer et le transformer en quelques minutes en acide arsénique et en acide sulfurique, que l'on ferait dissoudre dans l'eau distillée à la température de l'ébullition, et que l'on introduirait dans un appareil de Marsh. Si le sulfure avait été précipité d'une dissolution organique et qu'il fût animalisé, il faudrait le traiter à plusieurs reprises avec de l'acide azotique.

On a de la peine à comprendre que M. G. de Claubry ait pu dire que l'on s'expose en traitant ainsi le sulfure d'arsenic à volatiliser de l'acide arsénieux, si la température est trop élevée. Et d'abord, le traitement par l'acide azotique transforme l'arsenic en un produit fixe (acide arsénique mêlé d'une très petite proportion d'arséniate d'acide arsénieux) *et non en acide arsénieux* ; quant à l'élévation de température, elle n'est pas à craindre dès que je prescris de retirer la capsule du feu, aussitôt que le liquide acide est complètement évaporé (Briand, p. 697).

On s'est demandé, à l'occasion de la réduction du sulfure d'arsenic et de l'acide arsénieux, si les *tubes de verre blanc* et les verres à expérience faits avec le même verre *contiennent ou non de l'arsenic*, et, en cas d'affirmative, si l'arsenic qui existerait dans ces tubes peut se sublimer lorsqu'on les chauffe au rouge, ou bien s'il peut abandonner les verres à expérience lorsqu'on introduit dans ceux-ci des réactifs chimiques tels que ceux que l'on emploie en médecine légale pour constater la présence de l'arsenic dans des matières suspectes. L'Académie royale de médecine a été chargée par M. le garde des sceaux de résoudre cette question. On prévoit de suite son immense portée ; en effet, si cela est, il n'y a plus moyen d'établir qu'il y a eu empoisonnement par l'arsenic ; car, pour arriver à cette conclusion affirmative, il faut découvrir ce corps, soit en chauffant les matières



suspectes jusqu'au rouge dans des *tubes de verre*, soit en les soumettant à l'action de certains réactifs dans des *verres à expérience* : or, chaque fois que l'on aura constaté la présence de l'arsenic par l'un ou l'autre de ces moyens, on ne manquera pas de dire : *les expériences ne sont pas probantes, car l'arsenic obtenu provient des tubes ou des verres à expérience, et non des matières suspectes*. Heureusement il n'en est rien, comme on va le voir par les résultats des recherches auxquelles se sont livrés MM. Renauldin, Marc, Delens, Pelletier et Chevallier, commissaires nommés pour résoudre cette question :

1° L'acide arsénieux n'est pas généralement employé en France dans la fabrication du verre ; cependant il est encore quelques verreries où il est mis en usage à des doses extrêmement petites ; mais cet acide se volatilise par suite de la température élevée donnée au verre lors de la fabrication ; d'où il résulte que même du verre, dans la masse vitreuse duquel on a fait entrer l'acide arsénieux, n'en retient point.

2° On n'a pas trouvé d'arsenic dans six espèces de tubes de verre blanc pris chez les marchands, ni dans six échantillons de verre à vitre blanc et très ancien qu'on soupçonnait avoir été importé de Bohême, ni dans des tubes de verre blanc dans la fabrication desquels on avait fait entrer à dessein 1/600 ou 1/500 d'acide arsénieux, ni dans des fragmens de verre obtenus en brisant une petite glace étamée et très mince donnée comme *miroiterie d'Allemagne* et venue de Nuremberg.

3° *Les verres à expérience, transparents*, tels qu'on doit les employer pour les opérations chimiques, ne contiennent pas d'arsenic, parce que l'acide arsénieux qui aurait pu entrer dans leur composition a été entièrement volatilisé pendant la formation du verre ; d'ailleurs, lors même qu'ils en contiendraient des atomes, les réactifs mis en usage dans les recherches d'empoisonnement ne pourraient pas attaquer le verre formant cet instrument et s'emparer des atomes d'arsenic qu'on supposerait y exister.

4° Il est vrai que les rapporteurs ont trouvé des traces d'arsenic dans un *verre de montre opaque*, et que, d'après les travaux de M. Bontemps, si du verre avait été fabriqué avec un

*vingtième d'acide arsénieux*, il pourrait retenir de cet acide ; mais alors le verre serait *opaque* et comme de *l'émail blanc* ; d'où il suit qu'il importe de continuer ce qui a été fait jusqu'à ce jour, c'est-à-dire ne jamais employer des verres à expérience *opaques*. Il est encore vrai que le verre pourrait contenir de l'arsenic si l'acide arsénieux avait été employé dans les fabriques de gobeletterie à la dose de 1/200 à 1/500, et que la température du fourneau *n'eût pas été assez élevée lors de la fabrication* ; mais dans ce cas, l'acide ne serait qu'interposé entre des masses vitreuses et nullement combiné, et l'on pourrait le dégager par la chaleur ; en sorte qu'il est prudent, avant de se livrer aux recherches sur les matières suspectes, de chauffer les tubes jusqu'au rouge pour volatiliser les traces d'acide arsénieux *qu'à la rigueur* ils pourraient contenir.

5° Du verre préparé avec de *l'arséniat de potasse*, du sable et du carbonate de soude retient de l'arsenic et en laisse sublimer lorsqu'on le chauffe à un feu violent avec du charbon. Mais jamais dans aucune fabrique de verre on n'a employé un arséniat fixe, et les rapporteurs se sont vus obligés de faire eux-mêmes ce verre pour l'expérimenter ; d'ailleurs le verre préparé ainsi est *verdâtre*, en partie transparent et en partie *opaque* : on évitera donc cette source d'erreurs en ne faisant usage que de tubes de verre *transparent n'offrant aucune teinte verte*.

Il suit de ce qui précède que l'on doit continuer à faire les analyses des matières que l'on soupçonne contenir de l'arsenic dans des tubes de verre, pourvu que ceux-ci soient transparents, sans aucune teinte verte, et qu'ils aient été maintenus pendant quelque temps à une chaleur rouge avant d'y introduire le mélange suspect (*Annales d'hygiène*, janvier 1834).

L'acide arsénieux est soluble dans l'eau. Suivant M. Guibourt, 103 parties d'eau à 15° dissolvent une partie d'acide arsénieux transparent, tandis qu'il n'en faut que 80 parties si l'acide est opaque. Ce dernier se dissout dans 7,72 parties d'eau bouillante, et l'acide transparent exige 9,33 parties du même liquide bouillant. Les dissolutions saturées à la température de l'ébullition, et refroidies, retiennent, savoir : celle de l'acide trans-



parent 1/56 d'acide arsénieux, et celle de l'acide opaque 1/34.

*Dissolution aqueuse d'acide arsénieux.* Cette dissolution est incolore, inodore, et douée d'une saveur âpre semblable à celle de l'acide arsénieux solide, mais se faisant sentir un peu plus tôt. Son action sur la *teinture de tournesol* est telle que jamais ce réactif ne peut servir à la faire reconnaître, et que souvent au contraire il peut induire en erreur; aussi les experts ne doivent-ils jamais chercher à constater si la dissolution d'acide arsénieux rougit ou non ce tournesol. Elle précipite l'eau de chaux en blanc (caractère de peu de valeur); ce précipité d'arsénite de chaux, qui n'est jamais noir, malgré l'assertion de plusieurs auteurs de médecine légale, est soluble dans un excès d'acide arsénieux. Il suffit de verser quelques gouttes de cette dissolution dans du sulfate de bi-oxyde de cuivre ammoniacal pour obtenir un précipité vert, dont la nuance varie suivant la quantité du réactif. Ce précipité d'arsénite de cuivre ne se formerait pas, si le sulfate de cuivre ammoniacal était avec excès d'ammoniaque, parce que cet alcali dissout l'arsénite de cuivre; il ne reste dans la dissolution que du sulfate d'ammoniaque (1).

Si l'on verse de l'acide arsénieux dans de l'azotate d'argent ammoniacal, on obtient un précipité d'arsénite d'argent jaune qui brunit par son exposition à la lumière (2).

(1) Je ferai observer que le sulfate de cuivre ammoniacal est bleu, et qu'il communique une couleur verte aux liqueurs jaunâtres, lors même qu'elles ne contiennent point d'acide arsénieux: cet effet dépend du mélange des couleurs jaune et bleue; d'où il suit que la coloration en vert n'est pas un caractère suffisant pour prononcer sur l'existence de l'acide arsénieux et qu'il faudrait nécessairement décomposer l'arsénite de cuivre et en retirer l'arsenic. J'établirai en outre, à la page 217, que le sulfate de cuivre ammoniacal fournit avec l'acide arsénieux qui a été mêlé à des liquides colorés, des précipités qui ne sont pas toujours verts. Enfin, j'ajouterai que, pour peu qu'il contienne un excès d'ammoniaque, il ne précipite pas l'acide arsénieux. Ces faits me permettent de conclure que le réactif dont il s'agit est loin de présenter les avantages de l'acide sulfhydrique dans la recherche de l'acide arsénieux; il peut même, dans beaucoup de cas, lorsque ce poison est mêlé à des liquides colorés, induire les experts en erreur.

(2) Pour préparer l'azotate d'argent ammoniacal, on dissout de l'azotate d'argent dans de l'eau distillée; on en précipite l'oxyde d'argent au moyen d'une petite quantité d'ammoniaque, puis on ajoute de cet alcali, goutte à goutte, autant qu'il en faut pour redissoudre juste l'oxyde précipité.

Voici comment M. Hume qui a proposé ce réactif conseille de l'employer: on prend avec un tube de verre une goutte de ce réactif; on la place sur un morceau de papier collé, et on prend, d'une autre part, une autre goutte d'acide arsénieux; on la place à côté: on réunit ensuite les deux gouttes en faisant faire un pli au papier; la liqueur se colore aussitôt en jaune, et il se forme un léger précipité d'arsénite d'argent qui passe au brun par son exposition à la lumière. — Je commencerai par avouer que, si l'on essaie comparativement l'azotate d'argent ammoniacal, l'acide sulfhydrique et le sulfate de cuivre ammoniacal, ce sera le réactif proposé par M. Hume qui décèlera le mieux des atomes d'acide arsénieux, parce qu'il fournit, avec l'oxyde d'argent, un précipité très volumineux. Mais je dirai aussi que la méthode de M. Hume peut induire en erreur: 1° parce que l'acide phosphorique et les phosphates précipitent l'azotate d'argent ammoniacal à-peu-près comme l'acide arsénieux: à la vérité, le phosphate précipité acquiert une couleur plus foncée par l'action de la lumière; 2° parce que l'azotate d'argent ammoniacal, quel que soit le soin avec lequel il est préparé, contient toujours de l'ammoniaque libre: or, cet excès d'alcali, mis en contact avec une liqueur animale non arsénicale, la colorera en jaune ou en jaune rougeâtre; et comme ces sortes de liqueurs renferment toujours des chlorures que l'azotate d'argent précipite, il arrivera que l'on obtiendra des précipités jaunâtres, que des experts peu habitués à ce genre de recherches pourront prendre à tort pour de l'arsénite d'argent; 3° parce que, dans les cas nombreux où la dissolution d'acide arsénieux sera mélangée de sel commun ou d'autres chlorures, le précipité, au lieu d'être jaune, sera d'un blanc légèrement jaunâtre, attendu que les chlorures précipitent l'azotate d'argent en blanc.

De tous les réactifs employés pour décèler l'acide arsénieux dissous, celui qui mérite la préférence est sans contredit l'acide sulfhydrique liquide et mieux encore gazeux, parce qu'il fournit des résultats nullement équivoques et qu'il est assez sensible pour dénoter la présence de quantités excessivement minimes d'acide arsénieux. Lorsqu'on verse cet acide liquide ou gazeux dans une dissolution d'acide arsénieux, la liqueur devient jaune,



et la plus petite quantité d'ammoniaque la rend instantanément incolore. Si au lieu de la décolorer ainsi, on l'abandonne à elle-même, il se dépose au bout de quelques heures, suivant que la température est plus ou moins élevée, du sulfure jaune d'arsenic floconneux : la précipitation a lieu sur-le-champ, si on chauffe le mélange, ou si l'on y ajoute une petite quantité d'acide chlorhydrique (1) : ce précipité est très soluble dans l'ammoniaque, et la dissolution est incolore si le sulfure est pur. Les acides azotique, sulfurique, oxalique, acétique, tartrique et carbonique déterminent aussi la précipitation de ce sulfure ; toutefois les trois derniers agissent faiblement. Si, après l'avoir lavé et desséché, on le mêle avec de la chaux ou de la potasse et du charbon, comme il a été dit en parlant de la réduction de l'acide arsénieux (Voyez page 201), et qu'on le calcine dans un petit tube de verre étroit chauffé jusqu'au rouge, et dont l'extrémité supérieure aura été préalablement tirée à la lampe, on obtiendra de l'arsenic volatilisé, et il restera au fond du tube du sulfure de calcium ou de potassium.

Indépendamment de l'acide sulfhydrique qui doit être préféré à tous les réactifs connus pour déceler la présence de l'acide arsénieux, l'appareil de Marsh, dont je parlerai bientôt, fournit encore un excellent moyen de découvrir les plus légères traces de ce toxique dissous. Après avoir décrit cet appareil je m'attacherai à faire ressortir ses avantages et ses inconvéniens comparativement avec ceux que présente l'acide sulfhydrique.

*Acide arsénieux dissous dans l'eau, et mêlé avec des liquides qui ne l'ont point décomposé.* Ces liquides sont le vin rouge, le café, le lait, etc. L'acide arsénieux dissous dans l'eau ne subit aucune décomposition de la part de ces liquides ; il ne forme point avec eux des composés chimiques nouveaux : d'où il suit qu'il y est simplement à l'état de mélange ; et il semblerait au premier abord qu'il pourrait être décelé en employant les réactifs propres à faire reconnaître sa dissolution aqueuse. Néanmoins il n'en est pas toujours ainsi : par son mélange avec des liquides colorés, cette dissolution se comporte différemment avec

(1) Si l'acide sulfhydrique dont on se sert contient un atome d'acide étranger, le sulfure se précipite dans le même moment.

plusieurs de ces réactifs qu'elle ne le ferait si elle était seule. Voici des preuves de ce fait : lorsqu'on verse 30 grammes d'acide arsénieux dissous dans 300 grammes de vin rouge, le mélange précipite en bleu noirâtre par le *sulfate de cuivre ammoniacal* : on n'obtient point de précipité quand on mêle ce dernier réactif avec une dissolution de parties égales d'acide arsénieux et de bouillon ; la liqueur passe simplement au vert sale : l'eau de chaux précipite en *jaune* un mélange fait avec parties égales en volume de dissolution arsenicale et de *décoctum* de café : l'azotate d'argent n'occasionne aucun changement manifeste dans du lait contenant un septième de son volume de dissolution d'acide arsénieux (Voyez page 206, pour juger de la différence entre l'action des réactifs sur ces mélanges et sur la dissolution aqueuse).

Ces données étant bien établies, il sera facile de prévoir la marche à suivre dans la recherche du poison qui a été mêlé avec les liquides dont je parle. Si le mélange se comporte avec l'eau de chaux, le sulfate de cuivre ammoniacal, l'azotate d'argent, et surtout avec l'acide sulfhydrique, comme il a été dit aux p. 206 et 207, on conclura qu'il contient de l'acide arsénieux en dissolution. S'il n'en est pas ainsi, qu'il y ait un, deux ou trois de ces réactifs, dont les précipités tendent à faire croire à l'existence de l'acide, tandis que les autres portent à tirer une conclusion opposée, on regardera les essais par les réactifs comme insuffisans pour prononcer (1). Alors, *si le liquide est coloré*, on y versera un excès d'acide sulfhydrique et quelques gouttes d'acide chlorhydrique. L'acide sulfhydrique jouit de la propriété de décolorer plusieurs matières colorantes, en sorte que souvent la couleur du liquide deviendra moins intense ; mais ce qu'il faut surtout remarquer, c'est que, par ce moyen, tout l'acide arsénieux sera décomposé et transformé en sulfure d'arsenic d'un jaune *plus ou moins foncé*, on filtrera, et l'on obtiendra ce sulfure sur le filtre ; on le desséchera, et on le calcinera avec de la potasse ou de la chaux et du charbon pour en obtenir l'arsenic (Voyez p. 201).

(1) Lorsqu'on essaie ainsi une liqueur suspecte par des réactifs, il ne faut agir que sur quelques gouttes de cette liqueur, afin de ne pas en perdre sensiblement.