

tièrement ces acides, pour ne point enrayer d'une part le dégagement du gaz hydrogène, et éviter de l'autre des explosions, lorsque la liqueur sera introduite dans l'appareil; pour cela, il faut faire bouillir jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'odeur *nitrique ou nitreuse*. Alors on dissout dans l'eau distillée le produit de l'évaporation saline; on ne tarde pas à obtenir des cristaux de sulfate de potasse; on met le tout sur un filtre, et on lave ce sulfate à l'aide d'un peu d'eau distillée qui dissout la majeure partie de l'acide arsénique; pour enlever la portion restante de cet acide, on lave ensuite les cristaux qui sont sur le filtre avec de l'alcool concentré; la dissolution alcoolique filtrée doit ensuite être évaporée jusqu'à siccité et le produit de l'évaporation doit être dissous dans l'eau distillée et réuni à l'eau avec laquelle on avait opéré le premier lavage. Il importe d'évaporer l'alcool, surtout lorsqu'on se propose d'introduire l'acide arsénique dans l'appareil de Marsh, l'esprit de vin arrêtant bientôt le dégagement du gaz hydrogène arsénié et empêchant cet appareil de fonctionner. On reconnaîtra l'acide arsénique aux caractères que j'indiquerai en faisant son histoire.

Si, au lieu d'agir avec le nitre sur une matière solide, on cherchait l'acide arsénieux dans un liquide, après avoir mêlé celui-ci avec de l'azotate de potasse solide et pur, on évaporerait le mélange jusqu'à siccité, puis on procéderait comme il vient d'être dit à l'occasion des matières solides.

En comparant ce procédé à celui de Rapp, on pourra juger de la bonne foi de M. Flandin, qui dit qu'en *ressuscitant* ce procédé, je devais trop me l'approprier.

Parmi les objections faites à cette méthode par M. G. de Claubry, il n'en est aucune qui ait la moindre valeur, quand on a opéré comme je viens de le dire. Quel inconvénient y a-t-il, par exemple, à ce que la masse de sulfate de potasse soit plus ou moins considérable lorsqu'on sait que ce sel reste sur le filtre à l'état solide, et que dès-lors on n'en introduit qu'une faible proportion dans l'appareil de Marsh? En second lieu, où est donc la difficulté de laver ce sulfure avec *une petite quantité* de liquide aqueux que l'on passe à *plusieurs reprises* sur le filtre pour enlever *tout* l'arséniate de potasse; et quel

inconvénient y a-t-il à procéder aussi à ces lavages avec de l'alcool très concentré? En troisième lieu, quelle importance peut-on attacher aux deux essais faits avec l'azotate de potasse par M. G. de Claubry seul ou associé à M. Devergie, dans lesquels ces messieurs n'ont pas décelé l'arsenic qui existait pourtant dans les matières suspectes? Ces résultats négatifs sont tellement en opposition avec ceux qu'ont déjà fournis plusieurs centaines d'expériences ou d'expertises, que l'insuccès doit être attribué aux opérateurs (Briand, p. 687).

M. Chevallier, dans le but de rendre plus intime le mélange du nitre avec la matière organique, avait proposé de dissoudre d'abord celle-ci dans une dissolution de potasse à l'alcool, puis de saturer la potasse par l'acide azotique, de laisser déposer une certaine quantité de matière animale, de filtrer, d'évaporer la liqueur jusqu'à siccité, et d'incinérer le produit. MM. Fordos et Gélis avaient adopté ce procédé, à quelques modifications près. Des expériences nombreuses m'ont démontré qu'il y avait danger à le mettre en pratique, parce qu'il est loin de fournir, tout étant égal d'ailleurs, autant d'arsenic que par la méthode que j'ai décrite en détail. Depuis, M. Otto a fait voir que lorsqu'on traite par la potasse des matières organiques qui contiennent du soufre, il se forme un composé de *protéine* et de potasse; et si l'on vient à traiter la liqueur par l'acide chlorhydrique, on obtient un précipité de protéine et de sulfure d'arsenic: celui-ci échappe donc à l'expert qui se bornerait à analyser la liqueur.

Décomposition de la matière organique par l'acide azotique. En 1839, j'eus recours à cet acide concentré et exempt d'arsenic pour décomposer la matière organique, et je constatai qu'en soumettant à *une douce chaleur* une matière organique solide contenant de l'acide arsénieux, l'acide se décomposait en dégageant une quantité considérable d'acide azoteux jaune orangé, et qu'il arrivait un moment où le mélange, déjà bien épaissi, exhalait tout-à-coup une fumée des plus abondantes et se trouvait *carbonisé*; ce charbon, en général volumineux et sec, retenait une grande partie du composé arsenical qui existait dans la matière organique avant de commencer l'expérience. Si, après avoir trituré le charbon, on le faisait bouillir pendant quinze ou

vingt minutes avec de l'eau distillée, celle-ci dissolvait le composé arsenical, lequel pouvait être décelé dans la dissolution, soit à l'aide de l'appareil de Marsh, soit à l'aide de tout autre moyen approprié. Ce procédé est, sans contredit, le plus simple et le plus expéditif de tous ceux qui ont été imaginés pour démontrer l'existence de l'acide arsénieux mélangé à des matières animales, et il devrait être préféré à tous les autres s'il n'avait pas quelques inconvénients : 1° il ne détruit pas complètement la matière organique, puisqu'il ne la réduit qu'à l'état de charbon, et que celui-ci est quelquefois même mélangé de matière animale non encore carbonisée, aussi lorsqu'on traite ces charbons gras par l'eau distillée, obtient-on des dissolutions assez fortement colorées qui moussent dans l'appareil de Marsh, ce qui est un obstacle à l'extraction de l'arsenic ; 2° au moment de la production de la fumée dont j'ai parlé, une portion d'arsenic est volatilisée, et par conséquent perdue. Malgré ces inconvénients, je suis loin de proscrire le procédé, tant il est facile à exécuter et parce que, dans beaucoup de circonstances, il est aisé d'éviter la formation de charbons gras, en employant une quantité suffisante d'acide azotique concentré, et en ménageant la température pendant la réaction de cet acide sur la matière organique. Quant à la perte d'une portion de la matière arsenicale, elle n'est pas sensiblement plus forte que celle qui a lieu en ayant recours à la plupart des autres méthodes de décomposition. D'ailleurs, comme cette perte tourne en définitive au profit des accusés, il y a moins d'inconvénient à la subir que si le contraire arrivait. C'est la découverte de ce procédé de carbonisation qui a donné l'idée, d'abord à M. Barse, puis à MM. Flandin et Danger, de carboniser les matières suspectes solides par l'acide sulfurique concentré.

Ici encore je suis accusé de plagiat par M. Flandin ; le lecteur va juger de nouveau de la bonne foi de ce malheureux critique. *Rose*, *Roloff* et *Fischer* avaient conseillé de faire bouillir les matières suspectes avec de l'acide azotique pendant un certain temps, mais sans arriver, il s'en fallait de beaucoup à la carbonisation. M. Thenard proposa plus tard de traiter les matières suspectes par l'acide azotique bouillant, puis par l'eau, de filtrer le li-

quide, de le faire évaporer et de n'incinérer par l'azotate de potasse que le produit solide de cette évaporation. On voit que M. Thenard ne carbonise pas plus la matière suspecte que *Rose* et qu'il combine deux procédés, l'emploi de l'acide azotique et de l'azotate de potasse !!!

A propos de la carbonisation par l'acide azotique qu'il propose de rejeter, M. Gaultier de Claubry a signalé des inconvénients qui n'existent pas ; ainsi il dit « que le charbon, arrivé à un certain degré de dessiccation qu'il ne faut pas outre-passer, brûle avec facilité, et que dès-lors on s'expose à perdre tout l'arsenic. » Où donc M. G. de Claubry a-t-il vu qu'il fallût dessécher le charbon, et ne devrait-il pas savoir, au contraire, que la carbonisation a lieu pendant que la matière est encore à l'état d'un liquide épais, et qu'à cet instant il faut retirer la capsule du feu et ne plus chauffer ? Il dit encore « que lorsque les matières organiques sont parvenues à l'état d'un charbon volcanique, l'influence de la température en détermine facilement l'inflammation, et qu'il brûle alors quelquefois avec une espèce de déflagration. » Cela n'est pas exact, à moins que contre toutes les règles que j'ai prescrites, au lieu de retirer le charbon volumineux du feu, on ne laisse la capsule sur le fourneau, ou bien que l'opération n'ait été pratiquée à une température trop élevée. « Les experts, ajoute notre critique, ne doivent jamais faire usage de ce procédé que l'Académie des sciences a proscrit. » Je regrette d'être obligé de dire à M. G. de Claubry que si l'Académie des sciences a préféré un autre procédé à celui-ci, il n'est pas vrai qu'elle l'ait proscrit, et si elle l'avait fait, elle aurait eu tort, puisque déjà plus de dix fois dans des cas d'empoisonnement jugés par les tribunaux, on a eu recours uniquement à ce procédé qui a donné des résultats satisfaisants, quoi qu'en dise M. de Claubry.

Mais, en fait d'objection, ce qui ne sera compris de personne, c'est que M. de Claubry me fasse un reproche d'avoir proposé de carboniser les matières organiques mêlées d'arsenic par de l'acide azotique uni à un quinzième de chlorate de potasse ; en effet, je n'ai jamais fait une pareille proposition, à l'occasion de la recherche de l'arsenic (Briand, p. 687).

Décomposition de la matière organique par l'acide sulfurique concentré. Il était d'autant plus aisé de prévoir, après ce qui vient d'être dit, que l'acide sulfurique concentré pourrait être substitué à l'acide azotique pour carboniser les matières animales, que l'on savait depuis un temps immémorial, que le bois et bien d'autres substances organiques sont presque instantanément carbonisés par l'acide sulfurique concentré; on n'a jamais manqué dans un cours de chimie de noircir en un clin d'œil des allumettes à l'aide de cet acide : aussi ne faut-il pas s'étonner que M. Barse ait eu l'idée d'en faire usage, en remplacement de l'acide azotique. L'historique de l'emploi de cet acide, quelque insignifiant qu'il soit, ne sera pas déplacé ici, parce qu'il fournira la mesure de la délicatesse avec laquelle certains gens procèdent pour se faire une réputation. En octobre 1840, par conséquent seize mois après la découverte de mon procédé de carbonisation par l'acide azotique, je donnai à la Faculté de médecine de Paris un certain nombre de séances publiques qui avaient pour but de populariser parmi les médecins et les pharmaciens, les faits nombreux que j'avais découverts relativement à la question arsenicale. M. Flandin, chargé de rendre compte de ces séances dans le *Moniteur*, était un de mes auditeurs les plus assidus; il était présent lorsque M. Barse, venu de Riom exprès pour assister à ces séances, m'interrompit pour me prier de faire devant le public une expérience tendant à démontrer que du *sang arsenical*, traité par l'acide sulfurique concentré, serait carbonisé et fournirait facilement l'arsenic qu'il contenait. *L'expérience fut faite*, et le 4 novembre 1840, M. Barse proposa à la Société de pharmacie (*Journal de Pharmacie*, n° de décembre 1840) d'employer l'acide sulfurique plutôt que l'acide azotique, parce qu'il était un peu plus sensible. Deux mois après seulement, MM. Flandin et Danger annoncèrent à l'Institut qu'il était préférable d'avoir recours à l'acide sulfurique, sans mentionner ce qui avait été fait à cet égard par M. Barse. *Ceci n'a pas besoin de commentaire.*

Si maintenant j'examine la question au fond, je commencerai par transcrire le passage suivant du rapport remarquable fait par M. Caventou à l'Académie royale de médecine : « Quant au

« procédé de carbonisation par l'acide sulfurique, nous le regardons comme *bon*; toutefois il ne doit point être préféré au « procédé par incinération au moyen du nitrate de potasse, tel « que nous l'avons décrit d'après M. Orfila : sous le rapport de « la *netteté*, de la *sensibilité* et de l'*aspect métallique du poison*, ce dernier procédé est supérieur à l'autre. » L'Institut, au contraire, avait donné la préférence au procédé de MM. Flandin et Danger. Il suffira de lire le Mémoire publié par MM. Fordos et Gélis, postérieurement aux débats que souleva cette question, pour être convaincu que la commission de l'Académie de médecine avait raison contre l'Institut en préférant l'incinération par l'azotate de potasse à la carbonisation par l'acide sulfurique; il résulte même des expériences de ces chimistes que l'on s'exposerait à commettre des erreurs graves en opérant comme proposent de le faire MM. Flandin et Danger (*Journal de Pharmacie*, décembre 1841). Voici des faits qui ne laissent aucun doute à cet égard. Dans la carbonisation par l'acide sulfurique, on obtient un charbon que l'on traite par l'eau régale; ce charbon, quoi qu'on fasse, retient *obstinément de l'acide sulfureux*, et il faut une chaleur assez forte pour le séparer complètement. Quand on le traite par l'eau, on dissout l'acide sulfureux, en sorte que la liqueur que l'on introduit dans l'appareil de Marsh renferme de cet acide : or, il suffit d'une trace d'acide sulfureux dans cet appareil pour qu'il soit décomposé par le gaz hydrogène et pour qu'il se forme du gaz acide sulfhydrique. La présence de ce dernier gaz au milieu d'un liquide arsenical offre le double inconvénient de fournir de l'arsenic *mélangé de soufre*, et ce qui est encore plus grave, *de s'opposer à la manifestation de ce métal* lorsque la préparation arsenicale n'existe qu'en petite proportion; en effet, l'acide sulfhydrique transforme le composé arsenical en *sulfure d'arsenic jaune indécomposable* dans l'appareil de Marsh; ainsi il peut arriver, en suivant le procédé de MM. Flandin et Danger, que l'on *ne retire pas d'arsenic* en mettant dans l'appareil de Marsh un liquide *qui cependant en contenait* (1). Or, comme le procédé de décomposition par le *chlore*

(1) M. Gaultier de Claubry n'admet pas que le charbon sulfurique lavé avec
15.

que je décrirai bientôt ne présente aucun de ces inconvénients graves, qu'il fournit facilement de l'arsenic parfaitement pur, *et autant qu'il en existe dans la matière suspecte*, tandis qu'en employant l'acide sulfurique, comme agent de destruction, il y a encore une perte sensible d'arsenic, il n'y pas à balancer : le procédé de M. Barse, que MM. Flandin et Danger se sont approprié, doit être proscrit. Telle est la conclusion adoptée par MM. Fordos et Gélis. Je dois insister d'autant plus sur la nécessité de proscrire un mode de procéder aussi vicieux, que sur la foi de la commission de l'Institut, ce mode est celui auquel la plupart des experts ont eu recours depuis 1841. Mais il est évident que cette commission s'est trompée ; non-seulement, depuis son travail, MM. Fordos et Gélis ont signalé ce qu'il y avait de défectueux dans la méthode préconisée par l'Académie des sciences, mais encore M. Jacquelin a saisi ce corps savant d'un mémoire dans lequel il établit péremptoirement qu'il est bien plus avantageux de décomposer la matière organique par le *chlore* ; aussi n'est-il pas douteux que dans un second rapport, l'Institut avec l'esprit de justice qui l'anime, ne donne la préférence au chlore sur l'acide sulfurique. On a d'ailleurs signalé un autre inconvénient de l'emploi de l'acide sulfurique. Voici ce qu'on lit dans les *Annalen der Chemie und Pharmacie*, par Liebig und Woehler, t. II, p. 141 ; année 1844 : « La combustion par le nitre est dans tous les cas préférable à la méthode de combustion par l'acide sulfurique qui expose l'opérateur à perdre une partie de l'arsenic à l'état de chlorure, par la décomposition des chlorures alcalins contenus dans le cadavre » (M. W., c'est-à-dire Woehler ou Will, préparateur en chef de M. Liebig).

Décomposition par les azotates de potasse et de chaux. Je

de l'eau bouillante, retienne de l'acide sulfureux, et il m'accuse d'avoir commis une erreur à cet égard. Je ferai d'abord observer à mon critique que ce n'est pas à moi que devrait s'adresser le reproche, puisque j'ai dit que la présence de l'acide sulfureux dans le charbon avait été signalée par MM. Fordos et Gélis. Qu'importe ! Le fait contre lequel s'élève M. G. de Claubry est exact, et j'ajouterai, ce qui est plus grave, que ledit charbon, quelque bien lavé qu'il soit, *retient de l'arsenic*, comme on peut s'en assurer en le laissant pendant plusieurs heures dans une dissolution concentrée de chlore liquide (Briand, p. 695).

ne parlerai de ce procédé que pour mémoire, car il n'est mis en usage par personne. M. Devergie avait proposé de dissoudre la matière suspecte dans de la potasse, d'ajouter de l'azotate de chaux et de la chaux, et d'incinérer le mélange pour décomposer ensuite la cendre par l'acide chlorhydrique. Dans ce procédé d'incinération, qui n'est qu'une imitation de celui que j'avais fait connaître (Décomposition par le nitre, *voyez* p. 220), l'emploi de l'acide chlorhydrique peut donner lieu à des erreurs telles qu'il y aurait trop de danger à s'en servir (*Voy.* les observations et les objections que j'ai consignées à cet égard dans le n° d'avril 1842 des *Annales d'hygiène et de médecine légale*, ou ma *Toxicologie générale*, t. I, p. 408, 4^e édition).

Décomposition par le chlore gazeux. J'ai publié en 1820 (*Voy. Nouveau journal de Méd. et de Chir.*, t. VIII^e, p. 214) un Mémoire intitulé : *Sur un nouveau procédé propre à faire découvrir la plupart des poisons minéraux mêlés à des liquides colorés* ; le *chlore*, disais-je dans ce mémoire détruit les couleurs du vin, du café, du tabac, etc., et donne des précipités dans lesquels on trouve la matière végétalo-animale, qui masque le toxique, tandis que celui-ci reste dans la liqueur et peut être facilement reconnu soit à l'état où il y avait été mis, soit à un état d'oxydation plus avancé ; les acides arsénieux et arsénique étaient du nombre des poisons dont je m'occupais dans ce travail. Huit ans après M. Devergie proposa l'emploi du chlore gazeux pour déceler le mercure dans des matières suspectes qu'il avait préalablement fait dissoudre dans l'acide chlorhydrique affaibli (*Nouvelle bibliothèque médicale*, année 1828, tome IV). En 1836 je conseillai de faire passer un courant de chlore gazeux sans dissolution préalable dans l'acide chlorhydrique, à travers de l'eau tenant en suspension les matières solides combinées avec une préparation mercurielle que l'eau ne pouvait point dissoudre. En 1843 M. Jacquelin présenta à l'Institut un mémoire dans lequel il établit qu'en décomposant par le *chlore gazeux* une matière animale renfermant de l'arsenic, ou pouvait extraire la *totalité* du toxique contenu dans la masse suspecte. Je fis voir bientôt que le procédé de M. Jacquelin, excellent lorsqu'il s'agit de déterminer la proportion d'arsenic contenu

dans un organe ou dans un mélange quelconque, *non putréfié*, ne donnait pas des résultats satisfaisans lorsqu'on l'appliquait à des matières pourries, et qu'il était trop compliqué pour pouvoir être mis en usage par un grand nombre d'experts. Je proposai alors de soumettre le liquide provenant de l'action du chlore sur les substances organiques, à un courant de gaz acide sulfhydrique, après avoir traité par l'alcool, la liqueur chlorée évaporée presque jusqu'à siccité. Des expériences comparatives tentées tout récemment dans mon laboratoire par M. Jacquelain avec des liqueurs arsénicales chlorées, ont fait voir qu'il était plus avantageux de traiter celles-ci par de l'acide sulfhydrique gazeux, après avoir ramené l'acide arsénique à l'état d'acide arsénieux à l'aide de l'acide sulfureux, que de leur faire subir un traitement alcoolique. En agissant comme le propose en dernier lieu M. Jacquelain, il est aisé de voir que l'on obtient une quantité d'arsenic *notablement plus grande* que celle qui est fournie par le procédé de M. Barse que MM. Flandin et Danger se sont approprié.

Voici comment procède M. Jacquelain. On décompose la matière organique par un courant de chlore gazeux prolongé à froid jusqu'à ce que toute la matière animale préalablement divisée et en suspension ait acquis *la blancheur du caséum*, ce qui exige plusieurs heures. Le chlore gazeux avant d'arriver sur la matière suspecte a dû être lavé dans un flacon contenant 120 grammes d'eau et quelques décigrammes de potasse pure. On bouche le vase contenant le chlore et la matière comme *caséuse* et on laisse réagir jusqu'au lendemain, puis on jette le tout sur un linge fin. On jauge le liquide filtré et l'on fait passer un courant de gaz acide sulfhydrique à travers une portion (la moitié par exemple), après avoir fait bouillir avec un peu d'acide sulfureux qui a pour but de ramener l'acide arsénique qui s'était formé pendant l'action du chlore à l'état d'acide arsénieux; il se dépose un précipité de sulfure d'arsenic altéré par une petite proportion de matière organique, de sulfure de cuivre et peut-être d'un peu de soufre, etc.; ce sulfure s'est évidemment produit aux dépens du cuivre naturellement contenu dans la matière organique suspecte. Il suffit pour les besoins de la médecine légale, après avoir lavé

ce précipité de le dessécher et de le décomposer dans un tube de verre avec de la potasse et du charbon à une chaleur rouge, ou bien de le soumettre dans une petite capsule à l'action de l'acide azotique pur et bouillant qui détruirait la matière organique, et transformerait le sulfure d'arsenic en acides sulfurique et arsénique, et le sulfure de cuivre en sulfate de cuivre; le produit de ce traitement serait introduit dans un appareil de Marsh et décomposé comme il sera dit à la page 258 pour obtenir l'arsenic sous forme de taches ou d'anneau. Si l'on voulait agir sur le sulfure d'arsenic privé de matière organique et de sulfure de cuivre, il faudrait traiter le sulfure impur, après l'avoir bien lavé, par l'acide chlorhydrique *fumant* et très concentré, lequel dissoudrait la matière organique et la petite proportion de sulfure de cuivre sans toucher au sulfure d'arsenic (1). *Il faut de toute nécessité voir la page 1083.*

Dans le Mémoire qu'il a présenté à l'Institut en 1843, M. Jacquelain propose de porter la liqueur chlorée à l'ébullition pour chasser l'excès de chlore, et de l'introduire 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 très fusible, long de 4 décim. pour une section de 3 millim. qui communique avec un appareil *laveur* de Liebig, lequel est formé de 6 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 décim. de longueur doit être chauffé avec une lampe à l'alcool. L'arsenic se dépose 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 hori-

(1) S'il s'agissait de doser l'arsenic contenu dans la liqueur chlorée, ce qu'il est en général très dangereux de faire en médecine légale, il faudrait dissoudre le sulfure d'arsenic ainsi purifié dans une faible quantité de sulfhydrate d'ammoniaque récent pour le dissoudre et le séparer du soufre: on précipiterait alors de nouveau la dissolution limpide par l'acide chlorhydrique, en prenant le soin d'expulser l'acide sulfhydrique et de laver convenablement le sulfure d'arsenic précipité.