

zontal. Pour cela 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 soumet le tout à un courant de gaz acide sulfhydrique et l'on pèse le sulfure d'arsenic.

Je conclus des expériences nombreuses que j'ai tentées : 1° que le procédé donné en 1843 par 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* de l'arsenic que renferme cette matière, et qu'il est indispensable, dans certaines expertises médico-légales où la proportion de ce toxique 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. Je ne saurais partager à cet égard l'opinion exprimée par M. Lassaigne (*J. de Ch. méd.*, année 1840, p. 682), savoir, que lorsque l'acide sulfurique étendu agit sur du zinc, dans un appareil de Marsh, ce métal retient $\frac{13}{30}$ de l'arsenic que contenait la liqueur suspecte; car M. Jacquelin s'est assuré, en introduisant dans cet appareil une proportion *déterminée* d'acide arsénieux, que l'on recueille exactement la même proportion de cet acide en procédant comme il l'indique;

3° Qu'il est en effet préférable à celui qui a été proposé par l'Académie des sciences, lorsqu'il s'agira de *doser* l'arsenic, parce que la destruction de la matière organique par le chlore n'offre aucun des inconvénients que présente la carbonisation par l'acide sulfurique (*voy.* page 226), et que d'ailleurs il est aisé de se convaincre, comme l'a fait M. Jacquelin, qu'en se bornant à décomposer le gaz hydrogène arsénié par la chaleur dans un tube de verre enveloppé de clinquant, on *perd* une portion d'arsenic qui *n'est pas perdue* si l'on fait arriver dans du chlorure d'or la portion de gaz hydrogène arsénié qui n'a pas été décomposée dans l'appareil de l'Institut; aussi retire-t-on plus d'arsenic par le chlore que par l'acide sulfurique (*voy.* page 230).

4° Qu'il doit également être préféré, pour le même objet, à celui que j'ai adopté et décrit à la page 220, parce que l'on perd une quantité notable d'arsenic, soit pendant l'incinération des matières organiques par le nitre, soit lorsqu'on chauffe le gaz hydrogène arsénié à la lampe à alcool, là où est placé l'amiante;

5° Que malgré tous 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 que dans les laboratoires les mieux fournis, et que d'ailleurs il se compose d'une série d'opérations nombreuses, fort longues et délicates;

6° Qu'il n'est pas susceptible d'application dans les cas *nombreux* où les experts sont obligés d'agir sur des matières organiques inhumées depuis quelque temps 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 M. Pettenkofer. Dans cette méthode il ne s'agit ni de décomposer ni de détruire la matière organique, mais bien de la précipiter. Pour cela, après avoir fait bouillir pendant une à deux heures 100 grammes de matière solide suspecte avec de l'eau distillée, tenant en dissolution 2 grammes 20 centigrammes de potasse caustique pure, et après avoir passé la liqueur à travers un linge pour la séparer de la portion de matière qui n'a pas été dissoute, on la traite par l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. On filtre à travers un papier non collé, et l'on concentre un peu la liqueur filtrée en la faisant évaporer; dans cet état on la précipite par un excès de tannin qui sépare la majeure partie de la matière organique; on filtre et l'on concentre de nouveau la liqueur par l'évaporation. C'est dans cette liqueur que l'on cherche l'acide arsénieux, soit à l'aide de l'appareil de Marsh, soit par tout autre moyen.

Il résulte des expériences que j'ai tentées pour apprécier la valeur de ce procédé (*Voy.* ma *Toxicologie générale*, page 412, t. 1, 4^e édition) : 1° qu'en traitant un organe empoisonné par la proportion de potasse indiquée par M. Pettenkofer on ne dissout pas, ni à beaucoup près, tout l'arsenic qu'il renferme si l'on ne fait

bouillir la liqueur que pendant vingt-cinq minutes, tandis qu'au contraire on enlève la totalité de l'arsenic à l'organe si l'on prolonge l'ébullition pendant deux heures; dans ce dernier cas, la matière organique indissoute est au moins trois fois moindre que dans l'autre cas, si l'on agit sur un foie;

2° Qu'il est facile de séparer de la dissolution, à l'aide de l'acide chlorhydrique et du tannin, la majeure partie de la matière organique qu'elle renferme, quand l'organe n'a bouilli que pendant vingt-cinq minutes, et qu'alors la liqueur ne mousse pas ou mousse à peine dans l'appareil de Marsh; mais qu'il faut des doses énormes d'acide chlorhydrique et de tannin pour atteindre le même but si l'ébullition a été continuée pendant deux heures, et que si l'on n'a pas employé une suffisante quantité de ces agens, la liqueur mousse à un tel point qu'elle s'échappe promptement de l'appareil de Marsh;

3° Que dans l'un et l'autre cas on obtient une proportion *considérable* de taches arsenicales qui en premier lieu sont brunes, tandis que celles que l'on recueille peu après sont *jaunes et brillantes* comme celles qui sont formées de sulfure d'arsenic, sans que l'on puisse attribuer cet effet à l'impureté des acides chlorhydrique ou sulfurique, ni au tannin, qui ont été employés. L'inconvénient que je signale dépend, je n'en doute pas, de la réaction qui s'est opérée entre l'acide chlorhydrique, le tannin et la matière organique pendant l'évaporation de la liqueur;

4° Que ce seul motif devrait suffire pour ne pas donner la préférence au procédé de M. Pettenkofer sur celui que j'ai adopté, puisque dans celui-ci on recueille plus d'arsenic, et que les taches, au lieu d'être jaunes, sont brunes et brillantes;

5° Qu'alors même que le procédé du chimiste allemand fournirait de l'arsenic brun et brillant, il ne devrait pas être adopté, parce qu'il ne saurait être mis à exécution d'une manière avantageuse sans employer des quantités *considérables* d'acide chlorhydrique, et qu'il y a des inconvénients réels à faire usage de cet acide, comme je l'ai démontré en combattant le procédé de M. Devergie (*Voy.* p. 229).

Procédé de MM. Frésenius et V. Babo. On sépare au commencement un tiers de la matière à examiner pour y recourir

plus tard si le premier essai ne réussit pas. On mélange les deux autres tiers avec une quantité d'acide chlorhydrique pur, égale à-peu-près au poids de la matière sèche à examiner, puis on ajoute de l'eau de manière à avoir une bouillie claire. On chauffe le mélange au bain-marie dans une capsule de porcelaine, et, quand il est chaud, on ajoute de cinq en cinq minutes 1/2 drachme de chlorate de potasse. Après le refroidissement, on jette le tout sur une batiste; on fait bouillir le résidu insoluble avec de l'eau tant que l'eau en devient acide; puis on évapore l'eau de lavage et la dissolution jusqu'à ce qu'il reste environ 500 grammes de liqueur, qu'on mélange avec la quantité d'eau saturée d'acide sulfureux nécessaire, pour que la liqueur en acquière l'odeur, et enfin on la chauffe pendant une heure de manière à en chasser tout l'acide sulfureux.

La dissolution acide qu'on obtient ainsi est ordinairement foncée; on la sature d'acide sulfhydrique et on la laisse pendant 12 heures à une température de 30°, jusqu'à ce que l'odeur d'acide sulfhydrique ait disparu. On recueille le précipité sur un filtre, on le sèche au bain-marie, puis on l'humecte de part en part avec de l'acide azotique au bain-marie. Ce qui reste après cette opération doit encore être humecté avec de l'acide sulfurique concentré; le mélange est chauffé pendant trois heures au bain-marie et ensuite à 150° au bain d'huile, de manière à carboniser la masse et la rendre cassante; on traite ensuite ce résidu au bain-marie par 10 à 20 p. d'eau; on filtre, on lave la partie insoluble jusqu'à ce que l'eau de lavage ne contienne plus d'acide libre, puis on ajoute l'eau de lavage à la dissolution, on y fait passer un courant d'acide sulfhydrique jusqu'à refus; on recueille le précipité sur un filtre, on l'enlève de ce dernier en le dissolvant dans l'ammoniaque caustique, on évapore au bain-marie, on sèche le résidu à 100° et on le pèse avec le vase qui le contient. Une partie de ce résidu est mise à part pour réserve, puis on pèse le vase pour avoir le poids du sulfure d'arsenic. On s'était procuré préalablement un mélange de 3 p. de carbonate sodique anhydre et de 1 p. de cyanure potassique, préparé par la méthode de M. Liebig; ou prend 12 p. de ce mélange pour une partie de sulfure d'arsenic et l'on broie le tout dans un mortier

d'agate. La réduction se fait dans un tube à baromètre, qu'on tire à l'un des bouts en tube mince; l'autre extrémité reste ouverte. On prend une bande de papier fort à laquelle on donne la forme d'un demi-cylindre, qui peut entrer exactement dans l'extrémité large; on y étend le mélange, on l'introduit dans le tube qu'on retourne ensuite de manière que le mélange tombe sur le verre libre; puis on retire le papier et l'on fixe cette extrémité du tube à un appareil qui dégage de l'acide carbonique séché sur de l'acide sulfurique, et dont il se dégage à-peu-près une bulle par seconde; le dégagement de gaz ne doit pas être plus rapide. Dès que l'acide carbonique ne contient plus d'air, on sèche le mélange à l'aide d'une lampe à l'esprit-de-vin, à partir de l'extrémité large, et l'on se rapproche graduellement de l'extrémité étirée, en chassant les vapeurs d'arsenic dans cette direction; finalement on les fait entrer dans le tube étiré, où elles se condensent contre le verre en formant une surface miroitante.

S'il y a des métaux mélangés avec l'arsenic, on retrouve : 1° le plomb dans le charbon, après le traitement par l'acide sulfurique; 2° le mercure et le cuivre dans le résidu qui est resté, après avoir traité le sulfure d'arsenic par l'ammoniaque, et 3° l'étain ou l'antimoine dans la masse après la sublimation de l'arsenic (*Ann. der Chem. und Pharm.* XLIX, 287).

Personne ne s'avisera, je l'espère, de recourir au procédé de MM. Frésenius et V. Babo, dont la complication surpasse tout ce que l'on avait imaginé en ce genre, et dont les avantages, quoi que en disent les auteurs, sont loin d'être tels qu'ils les énoncent. Que l'on compare ce procédé à celui dont j'ai parlé et qui consiste à décomposer la matière organique par un courant de chlore, et l'on verra de quel côté se trouvent la simplicité et la précision. C'est à mon avis mal servir la science que de la surcharger de méthodes d'une exécution longue, fastidieuse et inutile.

Procédé de H. Hugo Reinsch. Cet auteur, pas plus que M. Pettenkoffer, ne cherche à détruire ni à décomposer la matière organique; il propose de constater la présence de l'acide arsénieux à l'aide de lames de cuivre métallique. Pour cela il fait bouillir les matières solides avec de l'acide chlorhydrique étendu de

son poids d'eau; on filtre et on traite le liquide bouillant par du cuivre qui se recouvre bientôt d'une couche grisâtre. Une très faible proportion d'arsenic est décelée par ce moyen suivant M. Reinsch. Pour prouver que les lames de cuivre contiennent de l'arsenic, M. Reinsch introduit ces lames dans un tube effilé à l'une de ses extrémités, et il adapte à l'autre extrémité un tube d'un diamètre plus petit. En chauffant le tube avec une lampe à l'alcool, à l'endroit où sont déposées les lames de cuivre, l'acide arsénieux, produit par l'union de l'oxygène de l'air, se sublime et se condense sous forme de petits cristaux brillants, bien reconnaissables. Quand il veut obtenir l'arsenic, M. Reinsch introduit les lames de cuivre couvertes d'arsenic dans un tube de verre, effilé à l'une de ses extrémités; dans ce tube, il fait passer un courant d'hydrogène pur et sec, et en même temps il chauffe les lames de cuivre; l'hydrogène se combine avec l'arsenic et forme de l'hydrogène arsénié; on enflamme cet hydrogène pour avoir des taches arsenicales, comme cela se pratique dans l'appareil de Marsh (*Echo du Monde savant*, 12 février 1843).

Les expériences que j'ai tentées pour apprécier la valeur de ce procédé, m'ont porté à conclure qu'il n'est pas, ni à beaucoup près, aussi avantageux que le croit M. Reinsch, d'abord parce qu'il est difficile, pour ne pas dire impossible, de dissoudre dans l'acide chlorhydrique la totalité de l'acide arsénieux contenu dans les organes où il a été porté par absorption; en second lieu, parce qu'alors même que par suite de l'emploi d'un *grand nombre de lames de cuivre*, on aurait enlevé à une dissolution chlorhydrique, mêlée de matière organique, tout l'acide arsénieux qu'elle contenait, on ne parviendrait pas à extraire, ni à beaucoup près, par la chaleur, la totalité de cet acide arsénieux, qui d'ailleurs pourrait très bien ne pas offrir tous ses caractères: et enfin, parce qu'il n'est pas vrai de dire que, dans l'espèce, l'hydrogène transforme facilement l'arsenic contenu dans les lames de cuivre en gaz hydrogène arsénié.

Toutefois, je ne vois aucun inconvénient, et il peut y avoir même quelques avantages à essayer une *petite partie* de la liqueur soupçonnée arsenicale par le procédé de Reinsch; en

effet, si après avoir fait bouillir pendant quelques minutes 4 ou 6 grammes du liquide avec de l'acide chlorhydrique et deux ou trois petites lames de cuivre, celles-ci perdent leur couleur au bout d'un certain temps, et qu'elles tendent à blanchir, tout portera à croire qu'elles ont enlevé de l'arsenic à ce liquide, et il suffira de les soumettre à la chaleur de la lampe dans un tube contenant de l'air, pour obtenir de l'acide arsénieux. Guidé par ce résultat, l'expert pourra ensuite extraire l'arsenic en traitant toute la masse suspecte par le chlore (*voy.* p. 229). Il est indispensable, avant de faire usage du cuivre, de s'assurer, en le chauffant, qu'il ne fournit point d'acide arsénieux. La coloration brune des lames de cuivre ne saurait être considérée comme un caractère annonçant qu'elles renferment de l'arsenic, car elles acquièrent cette couleur dans un liquide faiblement chlorhydrique, *non arsenical*, surtout lorsque celui-ci contient des matières organiques.

Moyen indiqué par M. Gianelli. Ce médecin a publié en 1841 un Mémoire ayant pour titre : *Processi verbali di alcuni sperimenti istituiti sopra vari animali coll'acido arsenioso*, dans lequel il a établi qu'en faisant avaler à des *moineaux* et à des oiseaux de nid, tantôt des grumeaux de sang, tantôt des fragmens de poumons, etc., d'une personne empoisonnée par l'acide arsénieux on peut acquérir *presque la certitude* de l'empoisonnement avant de recourir aux essais chimiques qu'il considère avec raison comme le seul moyen de mettre l'existence de l'empoisonnement hors de doute. Des expériences nombreuses semblent venir à l'appui de l'opinion de l'auteur. Mais en répétant ces expériences j'ai vu que les résultats étaient loin d'être toujours tels que les avait annoncés M. Gianelli; aussi ai-je conclu que le système de ce médecin ne repose sur aucune base solide et qu'il serait dangereux de l'appliquer aux recherches médico-légales relatives à l'arsenic, dans un moment surtout où les procédés propres à faire découvrir des quantités infiniment petites de ce toxique ont atteint un si haut degré de perfection (*voy. Toxicologie générale*, page 445, tome 1^{er}, 4^e édition).

Il résulte de ce qui précède *que de tous les procédés imagi-*

nés pour détruire la matière organique et déceler un composé arsenical, le meilleur est sans contredit le traitement par le chlore gazeux (*V.* pour les détails page 229).

Acide arsénieux en poudre fine appliqué à la surface du canal digestif. S'il est possible d'apercevoir à l'œil nu ou à l'aide d'une loupe, l'acide arsénieux en petits fragmens ou en poudre fine, on en ramassera quelques parcelles que l'on reconnaîtra facilement à l'aide des caractères indiqués à la p. 200. C'est dans cette espèce surtout que l'on s'attachera à bien démontrer que les grains recueillis à la surface du canal digestif sont bien formés par l'acide arsénieux; car il arrive quelquefois que la membrane muqueuse de l'estomac et des intestins est tapissée d'une multitude de points brillans que *certain experts ont déjà pris pour de l'acide arsénieux* et qui sont composés de *graisse* et d'*albumine*. Ces sortes de grains, mis sur les charbons ardens, font entendre un léger bruit, en se desséchant, puis ils brûlent comme les corps gras, si la matière grasse est abondante et répandent une odeur à-la-fois de suif et de matière animale brûlée. Si on les traite par l'eau bouillante, on verra que la dissolution traversée par un courant de gaz acide sulfhydrique *ne fournit point* de sulfure jaune d'arsenic. Ces globules *graisseux* et *albumineux* ont déjà été trouvés sur des cadavres d'individus qui n'avaient pas été empoisonnés.

S'il est impossible d'apercevoir de l'acide arsénieux en fragmens ou en poudre fine, sur la membrane muqueuse du canal digestif, il ne faudrait pas conclure qu'il n'en existe réellement pas, parce qu'à la rigueur le toxique peut être tellement incorporé avec cette membrane qu'il ne soit visible ni à l'œil nu ni à l'œil armé d'une loupe. On devrait alors faire bouillir dans une capsule de porcelaine très propre, pendant un quart d'heure environ, le canal digestif coupé par petits morceaux, avec de l'eau distillée et quelques centigrammes de potasse à l'alcool, afin de dissoudre toutes les particules d'acide arsénieux qu'il aurait été impossible de séparer mécaniquement. La dissolution filtrée, évaporée au quart de son volume, puis refroidie et coagulée par l'alcool concentré marquant 44 degrés, serait soumise à un courant de gaz acide sulfhydrique, après avoir été filtrée de nou-