

ties qui ont été touchées par l'acide; en sorte qu'il y a une ligne de démarcation excessivement tranchée entre ces parties et celles qui sont immédiatement au-dessus. Au contraire, si l'inflammation était le résultat de l'injection de l'acide arsénieux dans le rectum pendant la vie, elle s'étendrait bien au-delà de la partie touchée par l'acide, et la rougeur de l'intestin diminuerait graduellement d'intensité, à mesure qu'on approcherait des intestins grêles.

De l'appareil de Marsh modifié.

Jusqu'en 1836, les experts chargés de faire une analyse médico-légale relative à l'empoisonnement par une préparation arsenicale, lorsqu'ils étaient parvenus à ce point de l'opération qu'il fallait retirer l'arsenic de cette préparation, employaient avec un grand succès un mélange de potasse et de charbon ou du flux noir; l'arsenic se volatilisait et apparaissait avec tous ses caractères dans une partie plus ou moins élevée du tube fermé où l'on avait fait l'opération, et jamais, que je sache, cette manière d'agir n'avait soulevé d'objection sérieuse au grand jour des débats; chacun trouvait le procédé mis en usage très sensible, sûr, commode et assez expéditif. En octobre 1836, *Marsh* publia un travail ayant pour titre : *Description d'un nouveau procédé pour séparer de petites quantités d'arsenic des substances avec lesquelles il est mélangé* (*Edinburgh, New philosophical journal*) (1). Il proposa d'introduire dans un flacon du zinc, de

(1) La découverte de Marsh n'est en quelque sorte que l'application d'un fait assez anciennement connu; ainsi *Scheele* annonça le premier, en 1773, que l'hydrogène peut se combiner avec l'arsenic et donner un gaz inflammable qui laisse en brûlant du régule d'arsenic (*Mémoires de Scheele*, t. 1^{er}). En 1798, *Proust* disait qu'en brûlant le gaz hydrogène très fétide qui se dégage quand on dissout dans l'acide chlorhydrique de l'étain arsenical, il se dépose de l'arsenic sur les parois de la cloche (*Ann. de Chim.*, t. xxviii). *Tromsdorff* publiait en 1803 qu'en introduisant dans un flacon ordinaire du zinc arsenical, de l'eau et de l'acide sulfurique, on dégageait du gaz hydrogène arsénié, et que si ce tube à dégagement était suffisamment long, ce gaz laissait déposer parfois de l'arsenic contre les parois du tube (*Nicholson's Journal*, t. vi). On verra par la description que je vais donner du procédé suivi par *Marsh* que cet auteur n'a fait que se conformer aux principes posés par *Tromsdorff*. Mais *Serullas* allait beaucoup plus loin lorsqu'il établissait

l'eau, de l'acide sulfurique et de l'acide arsénieux ou bien une matière suspecte qui en contenait, afin de dégager du gaz hydrogène arsénié; ce gaz, à mesure qu'il se produisait, sortait par l'extrémité effilée d'un tube où il était enflammé à l'aide d'un corps en ignition, et si l'on recevait la flamme sur une surface froide, soit sur un morceau de verre épais, soit sur une soucoupe de porcelaine, on voyait l'arsenic se déposer, tandis que si la flamme pénétrait dans le milieu d'un tube assez large ouvert aux deux extrémités, il se formait de l'acide arsénieux qui s'appliquait sur les parois internes du tube: on pouvait même obtenir à-la-fois de l'arsenic et de l'acide arsénieux, en dirigeant obliquement la flamme dans le tube, de manière à effleurer le verre. A peine l'application de Marsh fut-elle connue que partout on s'empressa de la mettre en pratique, et l'on ne tarda pas à s'assurer que l'appareil proposé par cet auteur était des plus défectueux; s'agissait-il d'extraire l'arsenic de l'acide arsénieux simplement dissous dans l'eau, cet appareil fonctionnait bien, mais il paraissait trop compliqué; fallait-il chercher à séparer l'arsenic de l'acide arsénieux mélangé avec des liquides organiques, tels que des bouillons, des potages, etc., il se produisait une effervescence écumeuse, la majeure partie de la liqueur était chassée sous forme de mousse, le gaz hydrogène arsénié ne brûlait plus, et l'expérience était manquée. Il est vrai de dire que Marsh avait aperçu ces inconvénients, et qu'il avait proposé de les éviter à l'aide d'une forte couche d'huile d'olives qui devait s'opposer à la formation de la mousse, tandis que d'un autre côté il cherchait à emprisonner en quelque sorte le mélange suspect pendant un certain temps, et jusqu'à ce que le gaz pût se dégager librement. Mais ces précautions étaient insuffisantes, surtout lorsque la matière organique liquide ou solide avec laquelle l'acide arsénieux était mélangé au lieu d'être en très petite proportion, était assez abondante; la mousse produite et la perte de gaz étaient telles

en 1821 que l'on peut tirer parti de la décomposition de l'hydrogène arsénié pour constater dans des cas de toxicologie la présence de l'arsenic ou de ses composés. Il est aisé de voir que l'application faite par *Marsh* n'est que la mise en pratique des idées de *Tromsdorff* et de *Serullas*.

alors, qu'il fallut sans hésiter renoncer à pratiquer l'opération comme Marsh l'avait proposée. Il fallait, sous peine de renoncer à une application utile, perfectionner le procédé en le simplifiant; Hérapath, Mohr, Liébig, Berzélius, Thompson, Sénior, Vogel, Chevallier, Lassaigne, Kœppeling, Kampmann, et l'Académie des sciences (qui adopta à cet égard les idées de Liébig et de Berzélius), modifièrent soit les flacons, soit les tubes, et firent connaître quelques résultats nouveaux. M. Chevallier proposa le premier de faire passer le gaz hydrogène arsénié à travers des fragmens de porcelaine entourés de charbons rouges, afin d'obtenir un *anneau d'arsenic*; depuis, la commission de l'Institut a remplacé avec avantage la porcelaine par de l'amiante.

Malgré tant de travaux, l'appareil de Marsh restait frappé d'impuissance dans un très grand nombre de cas; on ne s'était nullement préoccupé du fait capital de la question, savoir: la destruction de la matière organique au milieu de laquelle étaient en quelque sorte noyées des parcelles d'acide arsénieux; on ne se doutait pas que bientôt on serait forcé dans une foule d'expertises de soumettre une proportion considérable d'une matière animale, la moitié d'un *foie*, par exemple, à l'action de l'appareil, et qu'alors malgré tous les perfectionnemens apportés par les savans dont j'ai parlé, il se produirait une telle *quantité de mousse* que l'opération deviendrait impraticable; toutes les forces avaient été concentrées sur un point accessoire de ces questions, celui qui avait pour objet de *mieux décomposer* le gaz hydrogène arsénié, tandis qu'on avait négligé la partie vitale du problème, celle qui a pour but le *dégagement du gaz*; quel avantage y aurait-il, en effet, à être en état de décomposer complètement un gaz dont le *dégagement serait impossible*? Il fallait à tout prix détruire la matière organique, ou du moins en décomposer une assez grande proportion pour empêcher la formation de cette prodigieuse quantité de mousse, qui paralyse l'opération, de telle sorte que le gaz hydrogène arsénié ne se dégage pas et ne peut, par conséquent, être ni enflammé ni décomposé. C'est ce que je fis en 1839, lorsque je démontrai que l'acide arsénieux était absorbé, qu'il se concentrait particulièrement dans le *foie* où les médecins lé-

gistes seraient souvent tenus d'aller le chercher et que je proposai de réduire en cendres toute la matière organique de cet organe ou de tout autre, au moyen de l'azotate de potasse, ou de la décomposer en grande partie à l'aide de l'acide azotique. Plus tard, ainsi qu'on l'a vu à la page 226 et suivantes, adoptant ce principe, quelques experts ont conseillé de procéder par d'autres agens à la décomposition de cette matière. Aujourd'hui la question est parfaitement éclaircie; l'appareil de Marsh qui aurait été si souvent inutile, avant mes recherches, est employé avec avantage, parce que j'ai fait disparaître, en détruisant ou en décomposant la matière organique, l'élément qui dans beaucoup de cas l'aurait empêché de fonctionner, puisqu'une fois la matière animale détruite, il ne se produit pas une *seule bulle de mousse*.

Je dirai plus loin combien sont nombreuses les objections que l'on a faites contre l'emploi médico-légal de l'appareil de Marsh pour extraire l'arsenic, tandis que, je le répète, avant 1836, il ne s'en était élevé aucune contre le mode d'extraction suivi jusqu'alors (réduction du composé arsenical par la potasse et le charbon); tout en déclarant ici que ces objections n'ont point de portée réelle, et que la plupart d'entre elles ont été présentées avec une mauvaise foi insigne, je pense qu'il y a lieu de se demander *si, en réalité, l'application de Marsh à la recherche de l'arsenic, constitue un progrès important et tel que la toxicologie ne pût s'en passer*. Je n'hésite pas à répondre par l'affirmative, parce qu'il est aisé de prouver que l'on peut déceler à l'aide de l'appareil de Marsh modifié, des traces d'arsenic qui *échapperaient* à l'action du gaz acide *sulfhydrique*: or, on sait que ce réactif est le seul, parmi ceux qui sont doués d'une excessive sensibilité, qui fournisse des résultats à l'abri de toute complication et de toute cause d'erreur. L'expérience suivante ne laissera aucun doute à cet égard. Si l'on dissout *cinq centigrammes* d'acide arsénieux dans 500 grammes d'eau et que l'on introduise dans un petit appareil de Marsh *trois grammes* de la dissolution, on obtiendra un assez grand nombre de taches arsénicales pour constater les divers caractères que j'ai assignés à ces taches, ou ce qui revient au même pour *affirmer* que ces taches sont formées par de l'arsenic; tandis

que l'acide sulfhydrique gazeux, alors même que l'on agira sur 4 grammes de la dissolution, donnera un précipité de sulfure d'arsenic jaune, avec lequel il sera difficile, pour ne pas dire impossible d'obtenir assez d'arsenic pour le reconnaître; on recueillera bien, en décomposant ce sulfure par le carbonate de potasse et le charbon, une couche arsenicale grisâtre *excessivement* mince; mais elle contiendra une si petite quantité d'arsenic que l'on ne pourra pas produire d'une manière nette, les réactions de ce métal, ce qui empêchera l'expert de se prononcer affirmativement. Cette infériorité de la part du gaz acide sulfhydrique serait encore plus saillante dans les cas où il serait employé pour déceler l'acide arsénieux dans un liquide mélangé de matière organique, car alors le sulfure d'arsenic obtenu contiendrait une certaine quantité de cette matière, qui serait décomposée par le feu en même temps que ce sulfure, et il se volatiliserait une couche arsenicale *altérée* par quelques-uns des produits de la décomposition de la matière organique.

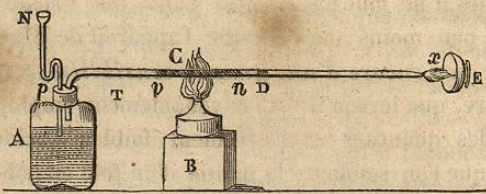
Toutefois on aurait tort de conclure de ce qui précède que l'acide sulfhydrique n'est pas un réactif des plus utiles dans les expertises médico-légales relatives à l'empoisonnement par l'acide arsénieux; j'irai plus loin et je dirai qu'il est indispensable de s'en servir. Il ne faut pas croire que toutes les fois que des experts sont appelés pour analyser une matière suspecte, les magistrats soient assez éclairés sur la nature du poison pour dire à ces experts que cette matière est plutôt de l'acide arsénieux, qu'un sel de plomb, de cuivre ou de mercure; souvent ils manquent eux-mêmes de documens sur ce point, en sorte que les gens de l'art sont obligés de procéder dans leurs recherches de telle manière que le poison, *quel qu'il puisse être*, ne leur échappe pas: c'est pour atteindre ce but que le gaz acide sulfhydrique est surtout un agent précieux, car il précipite en *jaune* l'acide arsénieux, en *orangé rougeâtre* les sels d'antimoine, en *noir* les sels de plomb, de cuivre et de mercure; l'expert peut donc, en ayant recours au gaz acide sulfhydrique, être mis *sur la voie* des investigations qu'il devra encore tenter pour résoudre le problème; s'il négligeait l'essai dont je parle, il s'exposerait à tâtonner indéfiniment et à perdre le fruit de ses expériences.

D'ailleurs il ne faut pas croire, parce que l'acide sulfhydrique est un peu moins sensible que l'appareil de Marsh, *qu'il ne jouisse pas encore d'une grande sensibilité*; nous savons, au contraire, que lorsqu'il est convenablement employé il peut déceler des quantités excessivement faibles d'acide arsénieux. Ainsi, que l'on soumette la moitié d'un foie empoisonné par cet acide à l'action du chlore gazeux pour détruire la matière organique, que l'on chasse l'excès de chlore par la chaleur, que l'on agisse ensuite sur la liqueur, avec de l'acide sulfureux et du gaz acide sulfhydrique, comme je l'ai déjà dit, on verra que l'on obtient une proportion notable de sulfure jaune d'arsenic, lequel, étant décomposé dans un tube, à l'aide du carbonate de potasse et du charbon donnera un anneau d'arsenic très épais, sans que l'on ait fait usage de l'appareil de Marsh.

Cela une fois établi, voyons en quoi consiste l'appareil modifié par moi, après des tentatives nombreuses; tel qu'il est, cet appareil réunit à une extrême simplicité, l'avantage de fournir à la fois un *anneau* d'arsenic et des *taches* arsenicales (1).

Il se compose d'un flacon A, de 24 à 30 centimètres de haut, d'un tube N recourbé comme les tubes en S, et d'un autre tube T C D dont l'extrémité *x*, effilée à la lampe vient toucher une

(1) M. Gaultier de Claubry attaque vivement l'appareil fort simple dont je me suis servi dans les premiers temps et qui consiste dans un flacon A muni d'un tube recourbé TD (V. p. 258). Cet appareil, pouvant encore rendre de très grands services lorsque les experts n'auront pas à leur disposition le tube N recourbé en S, je crois devoir réfuter les observations de M. G. de Claubry. *On perd de l'arsenic au commencement de l'opération.* Quand on a presque rempli de liquide le flacon A, la quantité d'air qui reste dans ce flacon est tellement faible, que l'on peut sans danger enflammer le gaz au bout d'un temps très court, ce qui réduit la perte presque à zéro. *Par suite de la détonnation, on perd la totalité du produit suspecté.* Et d'abord la détonnation n'a jamais lieu, à moins de maladresse de la part de l'opérateur; il suffit, en effet, pour l'éviter, de n'enflammer le gaz que lorsque la petite quantité d'air contenu dans le flacon A a été expulsée. D'ailleurs, il n'est pas vrai de dire que le produit suspecté est perdu en cas de détonnation; le contraire a presque constamment lieu, parce que le bouchon et le tube sautent seuls, le flacon restant intact avec tout le produit suspect. *Il est impossible de renouveler ou d'accélérer le dégagement du gaz par l'introduction d'une nouvelle quantité d'acide.* Je regrette que M. G. de Claubry n'ait jamais vu fonctionner un appareil de ce genre; il saurait que rien n'est plus facile que de déboucher le flacon et d'y introduire une nouvelle quantité d'acide, sans le moindre danger; l'opération n'exige pas plus de dix secondes (*Méd. lég. de Briand, p. 703*).



capsule de porcelaine E. Après avoir introduit dans le flacon A 50 à 60 grammes de zinc laminé, coupé en morceaux et préalablement attaqué par l'acide sulfurique pour le dépolir, on lutte avec de la cire d'Espagne le bouchon qui ferme le flacon en p, et l'on verse par le tube N. 500 à 600 grammes d'eau distillée et 3 à 4 grammes d'acide sulfurique pur. Il se dégage à l'instant même du gaz hydrogène non arsenical, si les matériaux employés sont purs (l'eau est décomposée) et que l'on n'ait pas mis une préparation arsenicale oxygénée dans le flacon A; aussi en enflammant le gaz qui sort par la partie effilée du tube x, ne se forme-t-il sur la porcelaine que de l'eau qui se condense bientôt sur la capsule. Si, au contraire, on a mis dans le flacon A, outre le zinc, l'eau et l'acide sulfurique, un milligramme d'*acide arsénieux*, ou une très petite quantité d'un liquide arsenical débarrassé de la matière animale qu'il pouvait contenir, avant que celle-ci eût été détruite ou décomposée par l'un des moyens indiqués aux p. 219 et suiv., à l'instant il se produit du gaz *hydrogène arsénié* qui brûle avec une flamme bleue, quand on l'enflamme sur le point x, et qui, au lieu d'eau pure, laisse déposer sur la porcelaine *des taches arsenicales* d'un brun fauve, plus ou moins foncé, brillantes et miroitantes. Ici l'hydrogène à l'état naissant s'est emparé de l'oxygène de l'acide arsénieux pour former de l'eau, tandis qu'une autre portion d'hydrogène s'est combinée avec l'arsenic à l'état naissant qui provenait de la décomposition de l'acide arsénieux. Si avant de recourber le tube T C D on a eu soin d'introduire de l'amianté dans sa partie v n, c'est-à-dire dans l'étendue de 5 à 6 centimètres, et qu'à l'aide d'une assez forte lampe à esprit de vin B, on chauffe la portion v C n du tube, le gaz hydrogène arsénié sera *en partie* décomposé par la chaleur en hydrogène et en arsenic; celui-ci se condensera en

D, près de l'amianté, sous forme d'*anneau*, tandis que l'hydrogène sortira par l'extrémité x du tube; enflammé sur ce point il ne fournirait que de l'eau s'il avait été complètement décomposé: au contraire, la portion d'hydrogène arsénié qui n'aurait pas été décomposée par la chaleur, si elle est enflammée à l'extrémité x, laisserait déposer sur la porcelaine des taches arsenicales; il est évident que si tout le gaz avait été décomposé par la chaleur de la lampe, l'arsenic se trouverait tout entier sous forme d'*anneau* en D. Mais il n'en sera jamais ainsi lorsqu'on emploiera cet appareil; constamment le gaz qui sortira par l'extrémité x contiendra une certaine quantité d'hydrogène arsénié et déposera des taches arsenicales plus ou moins nombreuses, s'il est enflammé. L'amianté, indépendamment de ce qu'il divise et déchire en quelque sorte le gaz dont il favorise par conséquent la décomposition, a encore pour but de retenir les parcelles de dissolution de sulfate de zinc qui auraient pu être entraînées du flacon A dans le tube T C D à la suite du dégagement quelquefois tumultueux du gaz hydrogène et de s'opposer par conséquent à la formation de taches de zinc, assez semblables *par leur aspect* aux taches arsenicales.

Sensibilité de l'appareil modifié. Il suffit qu'une liqueur contienne un *millionième* d'acide arsénieux pour fournir un assez grand nombre de taches; celles-ci commencent même à paraître, lorsque la liqueur ne renferme qu'un *deux millionième* de cet acide. Une dissolution arsenicale étant donnée, on obtient d'autant plus de taches que l'on emploie plus de cette dissolution; mais ces taches ne se montrent pas mieux et ne sont pas plus intenses dans un cas que dans l'autre; d'où il résulte qu'il y a avantage à concentrer les liqueurs arsenicales et à opérer sur un petit volume de liquide; on obtient ainsi des taches plus épaisses.

Précautions à prendre. Ces précautions sont au nombre de cinq. 1° Il faut s'assurer que les agents qui doivent être employés, pas plus que le flacon et le tube ne fournissent point d'arsenic, avant qu'on en ait ajouté. Pour cela on fait une expérience à blanc, c'est-à-dire que l'on introduit dans le même appareil qui doit servir à faire l'expertise, des quantités égales

du même zinc, de la même eau, et du même acide sulfurique que celles dont on devra faire usage, et on attend que le gaz soit complètement dégagé, ce qui pourra durer $3/4$ d'heure, une heure au plus; si, après cet essai, il ne s'est pas déposé de l'arsenic en D, et que l'on n'ait obtenu aucune tache arsenicale sur la soucoupe de porcelaine, on peut être certain que les matériaux et l'appareil sont bons; si, au contraire, on avait recueilli des taches *arsenicales* ou qu'il se fût formé en D un anneau arsenical, il faudrait changer les matières, prendre du zinc et de l'acide sulfurique exempts d'arsenic et peut-être même faire usage d'un autre flacon et d'autres tubes. Il importe d'attendre quelques minutes avant de mettre le feu au gaz qui sort par l'extrémité *x*, parce que le flacon A contenait une certaine quantité d'air et que par le mélange de celui-ci avec l'hydrogène il se forme un gaz *détonnant* par l'approche d'un corps en combustion; on devra attendre d'autant plus que le flacon sera plus grand et qu'il renfermera moins de liquide. L'essai à *blanc* étant terminé, on démonte l'appareil, on lave le flacon et le tube en S, et l'on recharge l'appareil avec le zinc, l'eau et l'acide sulfurique déjà essayés; on lutte avec de la cire d'Espagne, comme il a été dit, et lorsque le gaz hydrogène s'est dégagé pendant quelques minutes, on introduit la liqueur suspecte dans le flacon par le tube N (4). Dans ce moment l'effervescence diminue, à moins que la liqueur suspecte ne soit elle-même acide, parce que l'acide sulfurique se trouve affaibli et qu'il ne se dégage pas assez de gaz. Il faut donc ajouter par petites parties, et en tâtonnant, de nouvelles quantités d'acide sulfurique, jusqu'à ce qu'en approchant l'extrémité du tube *x* des lèvres, on sente par l'impression que le gaz produit sur elles, que le dégagement est assez fort pour que ce gaz puisse brûler avec une flamme qui ne soit pas trop intense. Si, maladroitement, on avait introduit dans le flacon plus d'acide sulfurique qu'il n'en fallait et que le dégagement du gaz fût tumultueux, il faudrait à l'instant même sus-

(4) Le tube T C D ne pouvant pas servir deux fois, on devra en prendre un autre, en verre blanc transparent, que l'on aura préalablement bien lavé à l'eau distillée (Voy. p. 203).

pendre l'opération, démonter l'appareil, retirer du flacon la moitié ou les deux tiers de la liqueur que l'on conserverait dans un grand verre pour expérimenter ultérieurement sur elle, après l'avoir étendue d'eau; on ajouterait une quantité suffisante d'eau distillée sur la moitié ou sur le tiers restant dans le flacon A pour obtenir un dégagement convenable de gaz, et l'on monterait de nouveau et de suite l'appareil, afin de le faire fonctionner.

2° *Le zinc doit avoir été préalablement dépoli.* Si le zinc était brillant et très poli, l'acide sulfurique très étendu d'eau ne l'attaquerait que très difficilement; il faut donc commencer par traiter ce métal *dans un verre à expérience*, par de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau; au bout de quelques minutes de réaction, il sera assez dépoli pour être attaqué par l'acide dilué au point où il doit l'être pour que l'appareil marche convenablement; toutefois avant de l'introduire dans le flacon, on le lavera à plusieurs reprises avec de l'eau distillée, afin de lui enlever l'acide sulfureux qu'il pourrait retenir à sa surface. Quelques experts, au lieu de procéder ainsi, ont préféré, après avoir mis le zinc laminé et poli dans le flacon A, verser par le tube en S un peu d'eau et de l'acide sulfurique *concentré*; c'est là un grand tort; sans doute que le zinc est promptement décapé par ce moyen, mais comme par le mélange de l'acide avec la petite quantité d'eau employée, la température s'élève à 80° ou à 90° c., et qu'à cette température, il se produit de l'acide sulfureux, par suite de la décomposition d'une partie de l'acide sulfurique, il en résulte que le flacon contient de l'acide sulfureux, ce qui est un inconvénient grave; en effet, l'hydrogène naissant décompose cet acide pour former de l'eau et de l'acide *sulphydrique*, acide dont la présence aurait le double inconvénient de donner un anneau et des taches mêlés de soufre, et surtout de transformer en *sulfure d'arsenic* insoluble, l'acide arsénieux faisant partie de la liqueur suspecte qui serait ultérieurement introduite dans le flacon: ce sulfure, comme l'on sait, n'est pas décomposé dans l'appareil de Marsh, en sorte que l'on n'obtiendrait point d'arsenic, d'une liqueur qui en aurait inévitablement fourni, s'il n'y avait pas eu de l'acide sulfureux dans le flacon. Il est évident,