

d'après ce qui précède, qu'il faut éviter soigneusement l'emploi de l'acide sulfurique renfermant de l'acide sulfureux.

3° *L'effervescence doit être modérée et la flamme ne doit pas avoir plus de 3 ou 5 millim. de longueur.* On sait que la flamme se compose de deux parties, la *flamme d'oxydation*, celle qui est la plus éloignée de l'extrémité du tube où elle se produit, et la flamme de réduction qui est plus près de cette extrémité. On obtient difficilement des taches arsenicales en plaçant la porcelaine dans la flamme d'oxydation, qui est beaucoup trop chaude. Il n'en est pas de même quand l'assiette se trouve dans la flamme de réduction, et même plus près de l'ouverture du tube. Il est des cas où les taches ne paraissent que lorsque cette ouverture est appuyée sur la porcelaine et maintenue dans cette situation pendant une minute environ. Dans beaucoup d'autres circonstances, il faut au contraire, si l'on veut obtenir de l'arsenic, opérer avec une flamme de 6 à 8 millim., et alors l'arsenic paraît presque toujours sous forme de larges taches; d'où il suit que l'expert doit tâtonner en avançant ou reculant l'assiette jusqu'à ce qu'il ait trouvé le point convenable pour recueillir la plus grande quantité possible d'arsenic. En général, si la flamme est trop faible, qu'elle ait 1 ou 2 millimètres, par exemple, et que la liqueur contienne peu d'arsenic, les taches tardent à paraître, sont fort petites, et l'on ne réussit à les bien condenser qu'en appuyant l'extrémité du tube sur la porcelaine. Si la flamme était intense, de 20 à 25 millimètres de long, l'arsenic se volatiliserait au fur et à mesure qu'il se dégagerait, et ne se déposerait pas sur la capsule, à moins que la liqueur n'en contint beaucoup. *C'est ce qui est arrivé aux experts de Tulle dans l'affaire Lafarge; évidemment ces chimistes n'ont pas obtenu les nombreuses taches qu'ils auraient dû recueillir, s'ils n'avaient pas agi avec une flamme de 20 à 25 millimètres.* La trop grande dimension de la flamme expose aussi à un autre inconvénient, celui d'obtenir des taches de zinc, parce que le sulfate de ce métal aura été entraîné avec le gaz hydrogène, et que l'amianté aura pu ne pas l'arrêter en entier.

4° *L'ouverture du tube à l'extrémité x doit être régulière et assez étroite.* C'est à cette condition que l'on obtiendra une

flamme convenable pour qu'il se dépose sur la porcelaine de belles taches arsenicales; avec une ouverture large, la flamme au lieu d'être pointue et dans une direction horizontale, serait évacuée, plus courte, et déjetée de côté et d'autre; si l'ouverture *x* était irrégulière ou échancrée, les inconvénients que je viens de signaler seraient encore plus saillans.

5° *Il ne faut dans aucun cas substituer l'acide chlorhydrique à l'acide sulfurique pour faire marcher l'appareil, ainsi que l'a conseillé M. Devergie.* L'acide sulfurique, a dit ce médecin, est souvent arsenical, et il n'agit que difficilement sur le zinc; il faut donc lui préférer l'acide chlorhydrique. L'assertion de M. Devergie ne soutient pas le plus léger examen; déjà, bien avant l'Institut, j'avais prouvé que l'on trouve *souvent dans le commerce* de l'acide sulfurique *non* arsenical, et qu'il est possible de priver d'arsenic celui qui, par hasard, en contiendrait. L'Académie des sciences a confirmé mon dire dans son rapport. Quant à la difficulté avec laquelle le zinc serait attaqué par l'acide sulfurique, elle est imaginaire, comme chacun peut s'en convaincre en employant ce métal *préalablement décapé*, comme je l'ai dit à la page 261. Je vais maintenant énumérer les nombreux inconvénients que présenterait l'emploi de l'acide chlorhydrique: 1° il est souvent arsenical; 2° souvent aussi il renferme de l'acide sulfureux, dont il est impossible de le séparer par la distillation, et l'on sait combien la présence de l'acide sulfureux dans l'appareil, peut amener de perturbation (*V. page 261*); 3° il épuise bientôt son action sur le zinc, en sorte qu'il faut en employer des quantités considérables; 4° il transforme le zinc en chlorure, beaucoup plus facile à entraîner par le gaz hydrogène que le sulfate de zinc; aussi même avec des flammes assez faibles, fournit-il des taches de zinc qui ressemblent par leurs caractères physiques aux taches *arsenicales*, et qui pourraient, par conséquent, induire les experts en erreur, même quand on aurait fait usage d'amianté, pour arrêter une certaine quantité de chlorure de zinc. Le fait suivant est certainement de nature à engager M. Devergie à ne plus soutenir une thèse qu'il est seul à défendre aujourd'hui. En août 1841, MM. Devergie, Ollivier (d'Angers) et moi, nous fûmes char-

gés de rechercher s'il existait de l'arsenic dans certaines matières suspectes. Un tiers de ces matières fut traité par l'azotate de potasse, un autre tiers par l'acide sulfurique concentré, et le dernier tiers par le procédé de M. Devergie que je combats. On n'obtint aucune tache arsenicale ni de traces d'anneau métallique avec les liquides fournis par l'azotate de potasse et par l'acide sulfurique concentré. On recueillit au contraire un assez bon nombre de *taches brunes, brillantes et d'apparence arsenicale*, avec le tiers de la matière traitée par le procédé de M. Devergie. Le lendemain, mon confrère me disait : *Les taches se sont envolées*; et en effet, il n'y avait plus sur l'assiette, à la place qu'avaient occupée ces prétendues taches arsenicales, qu'une substance *blanche opaque*. Je dis aussitôt à M. Devergie : *C'est tout simple : votre appareil de Marsh est alimenté par l'acide chlorhydrique; la liqueur que vous introduisez dans cet appareil est riche en acide chlorhydrique, il se forme beaucoup de chlorure de zinc que l'hydrogène entraîne avec lui malgré la présence de l'amianté dans le tube; ce chlorure est ensuite décomposé par l'hydrogène, et vos taches n'étaient autre chose que du zinc métallique; depuis hier ce métal s'est oxydé, et nous trouvons aujourd'hui de l'oxyde de zinc opaque; les taches ne se sont pas envolées*. Ce fait n'a pas besoin de commentaire; il signale une nouvelle cause d'erreur ou du moins de perturbation qui ne vient pas à l'appui des prétentions de M. Devergie.

*Caractères de l'arsenic*. Il importe de constater les caractères de ce corps, soit qu'il ait été retiré de l'acide arsénieux, du sulfure d'arsenic, de l'acide arsénique ou de toute autre préparation arsenicale; c'est là un complément de la partie chimique de l'expertise que l'on exige et que l'on est en droit d'exiger pour se prononcer sur la véritable nature d'un composé arsenical; ce qui est arrivé aux experts de Brives dans l'affaire Lafarge explique suffisamment la nécessité de l'extraction de l'arsenic (V. p. 212). J'examinerai donc quels sont les caractères physiques et chimiques des *taches arsenicales* et de l'*anneau* de même nature, puis je démontrerai que ces taches sont réellement formées par de l'arsenic, et que cette assertion n'a pu être contestée que par

l'ignorance ou la mauvaise foi et quelquefois par l'une et par l'autre.

*Caractères des taches arsenicales*: 1° débarrassées de tout mélange avec de la matière organique ou avec du sulfure d'arsenic, ces taches, si elles ne sont pas très épaisses, sont d'un brun fauve, miroitant, et excessivement brillantes, tandis qu'elles sont noires et ternes ou presque ternes si elles sont très épaisses; pour peu qu'elles renferment du sulfure d'arsenic, elles sont jaunes.

2° Soumises à la flamme du chalumeau ou du gaz hydrogène simple, elles se volatilisent complètement en quelques secondes si elles sont minces, et en quelques minutes si elles sont épaisses, et répandent une odeur d'ail très prononcée.

3° Touchées par une dissolution, même très étendue, de chlorure de soude, de potasse ou de chaux, elles disparaissent instantanément.

4° Exposées au-dessus de la vapeur d'un flacon de chlore, elles sont dissoutes, et si l'on expose à l'action du gaz acide sulfhydrique les points sur lesquels elles étaient placées avant l'action du chlore, elles reparaisent à l'instant même, mais alors elles sont jaunes miroitantes et formées par du sulfure d'arsenic.

5° Traitées par *quelques gouttes* d'acide azotique concentré et pur, elles se détachent soudain de l'assiette de porcelaine; toutefois elles ne sont pas complètement dissoutes, puisqu'on aperçoit à la surface de l'acide des parcelles d'arsenic; mais l'assiette, auparavant tachée, se trouve *tout-à-coup* parfaitement nettoyée. Si l'on chauffe jusqu'à l'ébullition, dans la même capsule, l'acide et ces parcelles d'arsenic, la dissolution est complète, et il se dégage de l'acide azoteux; en évaporant jusqu'à siccité, on obtient un produit blanc ou d'un blanc légèrement jaunâtre, à peine visible, composé d'acide arsénique et d'une très petite proportion d'acide arsénieux; dès que ce produit est *refroidi* et touché par une dissolution très concentrée d'azotate d'argent et mieux encore par un petit cristal de ce sel et une goutte d'eau, il se forme de l'*arséniat d'argent rouge brique*. Pour ne pas manquer cette expérience importante, il faut savoir que l'acide azotique, même lorsqu'il a été distillé à plusieurs reprises sur de l'azo-

tate d'argent, retient souvent une matière étrangère qui se montre sous l'apparence d'un corps jaune, brun ou noir quand on a évaporé l'acide jusqu'à siccité : évidemment on aurait à redouter la présence de ce corps, qui altérerait la couleur *rouge brique*, au point de l'empêcher de se manifester, si au lieu de traiter les taches arsenicales *par deux ou trois gouttes d'acide azotique* on en employait *un ou plusieurs grammes*. Si le précipité rouge brique ne paraît pas à froid, on ne doit jamais chauffer la capsule, parce que, par la simple action de la chaleur, l'azotate d'argent se dessécherait, et se décomposerait en prenant différentes nuances et entre autres une nuance rouge qui en imposerait. Il suffirait à la rigueur d'une forte tache pour constater le caractère dont je parle, mais il vaut mieux agir sur dix ou douze taches, avec deux ou trois gouttes d'acide azotique.

6° Si, au lieu de mettre en contact avec l'azotate d'argent, le composé blanc ou d'un blanc jaunâtre obtenu par l'action de l'acide azotique sur les taches, on le fait dissoudre dans l'eau bouillante, la dissolution fournira du sulfure jaune d'arsenic, lorsque après l'avoir acidulée et chauffée avec une goutte d'acide sulfureux, on la fera traverser par un courant de gaz acide sulfhydrique; on peut également précipiter ce sulfure en faisant bouillir la liqueur pendant quelques minutes et en attendant jusqu'au lendemain, si l'on a pas ajouté d'acide sulfureux.

7° La vapeur d'iode en agissant à la température ordinaire sur les taches d'arsenic les colore peu-à-peu en *jaune citron foncé* et produit de l'iodure d'arsenic qui se volatilise ensuite à une douce chaleur ou se décompose au contact de l'air par la vapeur d'eau qu'il renferme. Lorsque cette décomposition s'est opérée dans la capsule où la réaction de la vapeur d'iode a eu lieu, il est possible, après la disparition des taches jaunes par l'action de l'air, de reproduire d'autres taches à la place qu'elles occupaient en y versant un *solutum* concentré d'acide sulfhydrique. Cet acide, réagissant alors sur l'acide arsénieux formé, donne naissance à des taches d'un jaune pâle du même diamètre que celles qui existaient après l'action de la vapeur de l'iode; ces taches se dissolvent dans l'ammoniaque et disparaissent. On peut facilement constater ces deux caractères, sans que les taches

soient détachées du fond de la capsule sur lequel elles ont été déposées.

Les taches antimoniales traitées par la *vapeur d'iode*, à la température ordinaire, se transforment aussi en iodure d'antimoine, en prenant, en moins de huit à dix minutes, une belle couleur *orangée* tirant plus ou moins sur le *rouge vermillon*. Ces taches, exposées à la douce chaleur qui vaporise les taches d'iodure d'arsenic, persistent et perdent seulement leur intensité en passant au jaune orangé. Ces réactions sont faciles à pratiquer en renversant la capsule de porcelaine, au fond de laquelle se trouvent les taches qu'on essaie, sur une soucoupe au milieu de laquelle on a placé quelques cristaux d'iode (Lassaigne, *Journal de Chimie médicale*, janvier 1846).

8° L'*acide iodhydrique ioduré* d'un jaune brun foncé dissout sur-le-champ les taches arsenicales et laisse par son évaporation spontanée des taches jaunes. Le même acide mis en contact avec les taches antimoniales ne donne point de réaction immédiate; ces taches restent plusieurs minutes intactes et sans se dissoudre; mais par suite du contact et de l'évaporation, elles prennent une belle couleur *rouge de vermillon* (Lassaigne, *ibid.*).

9° Si l'on ne veut agir que sur *une* tache arsenicale, M. Bou-tigny propose de la circonscrire avec une baguette de verre mouillée préalablement dans l'eau, contenant un centième d'acide azotique pur; puis on fait tomber sur la tache une goutte de ce même acide au centième de manière qu'elle ne soit en contact qu'avec un *milligramme* environ d'acide réel. On chauffe légèrement et quand la tache est arsenicale, elle disparaît presque immédiatement; elle est alors transformée en acides arsénieux et arsénique. On laisse refroidir la capsule, puis on fait arriver sur la partie où se trouvait la tache un courant d'acide sulfhydrique provenant de la décomposition de l'eau sur le sulfure de fer par l'influence de l'acide sulfurique, et bientôt apparaît une tache *jaune* où se trouvait primitivement la tache miroitante. Si l'acide sulfhydrique eût été préparé avec le sulfure d'antimoine et l'acide chlorhydrique, l'expérience serait manquée, parce qu'il se déposerait du soufre et que les réactions ultérieures ne seraient pas aussi nettes. La tache *jaune* dont j'ai parlé est dis-

soute dans un gramme d'ammoniaque liquide pure. On fait rougir une capsule en platine, et on y verse goutte à goutte la solution ammoniacale incolore, qui passe à l'état sphéroïdal. Elle forme un sphéroïde très aplati dont l'équateur va toujours en diminuant, son axe vertical restant invariable. Lorsque le sphéroïde s'est transformé en sphère et qu'il n'a plus que le volume d'un petit pois, on le touche avec un tube mouillé préalablement dans l'acide chlorhydrique. Le sphéroïde, qui était incolore, se colore en jaune; on y ajoute une goutte d'ammoniaque, et il se décolore pour se colorer de nouveau en jaune si on le touche avec de l'acide chlorhydrique. Ces alternatives de coloration et de décoloration peuvent se reproduire presque indéfiniment; c'est là un caractère qui appartient exclusivement au sulfure d'arsenic; en effet le sulfure de cadmium, également jaune est insoluble dans l'ammoniaque. Lorsque les réactions qui précèdent ont été nettement obtenues, on place dans le sphéroïde un petit cristal de carbonate de soude, du poids de 0,05; on soustrait la capsule à l'action de la chaleur et on la pose sur un plan de métal; sa température s'abaisse rapidement et le sphéroïde s'étale presque immédiatement sur la partie la plus déclive de sa surface. La petite masse saline qui en résulte, projetée sur un charbon incandescent, exhale l'odeur alliagée de l'arsenic (Boutigny, *Journal de Chimie médicale*, janvier et juillet 1846).

Le procédé de M. Boutigny est incontestablement supérieur à tous les autres, lorsqu'on n'agit que sur une tache arsenicale.

10° La tache arsenicale ne se dissout qu'avec lenteur dans le monosulfure d'ammonium froid (sulfhydrate d'ammoniaque), tandis que la tache antimoniale se dissout instantanément dès qu'elle est touchée par une goutte de ce sel. Lorsqu'on soumet comparativement ces taches à la vapeur du sulfhydrate, on voit, après quelques heures, que la tache arsenicale n'est pas altérée, tandis que celle d'antimoine aura plus ou moins complètement disparu. Mais ce qui vient ensuite ajouter à ces caractères, c'est que presque toujours, à la place ou autour des taches antimoniales, plus ou moins effacées, on voit se former des taches rougeâtres ou orangées de kermès ou de soufre doré d'anti-

moine, qui viennent s'y substituer, tandis que les taches arsenicales, résistant à l'action du sulfhydrate, ne changent pas d'état: on observe seulement que leur pourtour, qui devait se trouver imprégné d'acide arsénieux, surtout dans le sens du jet de la flamme, prend une teinte jaune, due certainement à la formation d'une couche mince d'orpiment (Leroy, professeur à Grenoble; extrait du *Bulletin de la société* de cette ville).

11° Si l'on place sur une capsule plate du phosphore divisé en petits fragmens et que l'on renverse sur cette capsule la soucoupe contenant des taches arsenicales ou antimoniales, on verra, en agissant à la température ordinaire que les taches arsenicales disparaîtront au bout de quelques heures, tandis que les taches antimoniales persisteront pendant plus de quinze jours; elles finiront cependant par disparaître en partie, et alors en exposant la soucoupe sur une capsule dans laquelle on verse une solution d'acide sulfhydrique, les émanations de ce gaz qui se dégagent spontanément du liquide suffisent pour faire disparaître les taches, celles d'arsenic à l'état de sulfure jaune et celles d'antimoine à l'état de sulfure rouge, conservant alors la même forme que celle qu'elles avaient avant d'avoir été soumises à l'action de la vapeur du phosphore. En chauffant légèrement le phosphore, on hâte la disparition des taches arsenicales; mais celles d'antimoine ne sont pas plus promptement attaquées (Cottureau, *Journal de Chimie médicale*, mai 1846).

Il n'est pas nécessaire de constater les nombreux caractères dont je viens de parler pour affirmer que des taches sont arsenicales; la réunion des trois premiers avec le 4°, le 5° ou le 6° suffisent pour qu'il ne puisse y avoir doute sur la nature de ces taches.

*Caractères de l'arsenic sous forme d'anneau.* Il est brillant, couleur d'acier et répand une odeur alliagée lorsqu'on le met sur un charbon ardent. Si, à l'aide de la lampe à esprit de vin, on le chauffe en D, dans le tube même où il a été formé, il est vite déplacé et va se condenser un peu plus loin, là où le tube est froid; et si l'on continue ainsi à promener la lampe jusqu'à l'extrémité du tube *x* (V. page 258), il finit par se volatiliser et par disparaître. L'acide azotique agit sur lui comme sur les taches,