

sulfuré, et la quantité de sulfure donna la proportion d'oxyde contenue dans le mélange. Pour connaître les proportions des acides antimonieux et antimonique, nous avons séché le mélange de ces deux oxydes, exempts de protoxyde, à une température de 100°. Ce produit ainsi desséché a été introduit dans un tube de verre vert garni d'une feuille de cuivre, tel qu'on l'emploie pour l'analyse élémentaire des substances organiques. On avait adapté à celui-ci un second tube de chlorure de calcium sec, comme cela s'exécute dans ces analyses. Le tube renfermant le mélange des oxydes et celui contenant le chlorure de calcium étaient exactement pesés. On a chauffé avec précaution, et la chaleur a été maintenue au rouge sombre pendant une heure. L'oxygène se dégagait en même temps que l'eau dans le commencement de l'opération, mais sur la fin il ne se dégagait plus que de l'oxygène. La chaleur a été maintenue quelque temps après qu'il n'en passait plus aucune bulle. L'appareil étant refroidi, on a pesé les deux tubes. L'augmentation du poids de celui de chlorure de calcium donnait la quantité d'eau. La diminution du poids du tube contenant les oxydes indiquait à la fois la perte en eau et en oxygène. La quantité d'eau étant connue, il a été facile d'en déduire la quantité d'oxygène qui représente celle que l'acide antimonique a perdue en se convertissant en acide antimonieux. Ces données suffisent pour établir la vraie constitution du mélange.

Nous avons exécuté ce mode analytique sur plusieurs antimoines diaphorétiques obtenus dans des opérations différentes, où nous avions réuni le plus grand nombre de précautions pour avoir des produits identiques : égale proportion des composants, vases semblables, même chaleur soutenue, et malgré ces soins, nous avons obtenu des proportions variables de divers oxydes.

Voici le tableau indiquant, à un centième près, les quantités respectives d'oxyde, d'acide et d'eau, que nous avons trouvées être contenues dans quatre poids égaux d'antimoine diaphorétique, préparé d'après le Codex de 1818 :

Oxyde d'antimoine. . .	2,31	1,79	3,22	9,85
Acide antimonieux. . .	8,31	9,36	7,39	13,21
Acide antimonique. . .	79,14	79,60	78,44	66,67
Eau.	10,24	9,25	10,95	10,27

Ainsi il est resté prouvé par nous qu'en suivant le procédé du Codex français de l'année 1818, pour préparer l'antimoine diaphorétique, il est presque impossible d'obtenir un produit constamment identique : c'est toujours un mélange, en proportions variables, d'hypo-antimonite, d'antimonite et de bi-antimonite de potasse et d'eau. Quelques degrés de chaleur peuvent influer sur les proportions relatives de ces trois composés, que nous y avons constamment trouvés. Cependant nous devons dire qu'en maintenant la chaleur au rouge pendant une heure et demie, nous avons constaté que l'hypo-antimonite avait disparu complètement.

Examinons le produit obtenu en suivant exactement les données du nouveau Codex.

M. Guibourt, professeur à l'école de pharmacie de

Paris, s'est déjà livré à ces recherches ; les résultats auxquels nous sommes parvenu se rapprochent beaucoup de ceux publiés par cet habile observateur, mais ils en diffèrent à certains égards : ainsi, selon M. Guibourt, l'antimoine diaphorétique préparé selon le nouveau Codex, est composé de :

	Résultat obtenu.	Résultat calculé.
Acide antimonique. 2 at.	76,73	76,964
Potasse. 1 at.	10,97	10,744
Eau. 6 at.	12,30	12,292

M. Guibourt n'admet pas que l'antimoine diaphorétique du Codex puisse être un mélange variable de différents degrés d'oxydation de ce métal. Les expériences suivantes tendent à faire adopter une conclusion contraire.

Nous avons traité par de l'acide acétique fort de l'antimoine diaphorétique du Codex préparé en suivant exactement les prescriptions de ce formulaire. Cet acide dissout une petite quantité de protoxyde d'antimoine, que l'on peut reconnaître aisément, après l'avoir séparé, au moyen de la réaction des sulfures alcalins, suivant l'observation faite par M. Berzélius (1). Le produit, privé par des macérations successives avec l'acide acétique, de potasse et de protoxyde d'antimoine, fut desséché. Nous avons pris 4,50 grammes. Nous les avons placés dans un tube de verre vert auquel était adapté un second tube, renfermant du chlorure de calcium également pesé. Le tube de verre vert a été maintenu pendant une heure à une chaleur rouge sombre ; il a perdu un poids de 0,408 grammes. Le tube au chlorure de calcium a augmenté de 0,228.

Si nous avions eu à faire à de l'acide antimonique pur, la quantité d'eau se rapprochait beaucoup de la perte donnée par l'expérience ; mais la perte en oxygène aurait dû être de 0,220 ; elle n'a été que de 0,180. Cette différence provient nécessairement de ce qu'une partie du produit supposé à l'état d'acide antimonique était réellement à l'état d'acide antimonieux.

Les faits exposés ci-dessus démontrent que l'antimoine diaphorétique lavé, obtenu avec deux parties de nitre, est un mélange des divers degrés de l'oxydation de l'antimoine combinés avec de l'eau et de la potasse.

Pour arriver à avoir de l'antimoine diaphorétique entièrement formé d'antimoniate de potasse, il faut prendre de l'antimoine métallique, purifié avec soin par le procédé de M. Liébig, une partie ; nitrate de potasse, trois parties, comme le prescrit le dispensaire de Brunswick ; on réduit les matières en poudre, on les mélange exactement, et on les projette par portions dans un creuset préalablement chauffé au rouge. La matière est maintenue au rouge pendant une heure et demie ; on verse sur le produit refroidi quatre parties d'eau ; on décante, et on met de côté le liquide. On fait bouillir le résidu trois fois avec la même quantité d'eau ; les liquides sont réunis et le lavage est achevé à l'eau bouillante, qui n'entraîne plus que des traces insignifiantes d'antimoniate. Le produit ainsi lavé est du bi-antimoniate impur, mais

(1) An. Ch. et Phy., t. XX, p. 237.

exempt cependant d'hypo-antimonite. Si dans les eaux de lavage on fait passer un courant continu de gaz acide carbonique, on obtient un précipité très-abondant qui n'est autre que du bi-antimoniate pur. Comme l'acide carbonique ne peut s'emparer que d'une partie de potasse, le précipité est nécessairement formé de bi-antimoniate.

M. Berzélius fait remarquer que dans la préparation de l'antimoine diaphorétique, si on prolonge la calcination, on transformera l'hypo-antimonite et l'antimonite de potasse en antimoniate neutre soluble : donc les eaux de lavage que l'on obtient alors doivent fournir la plus grande quantité possible du précipité : ce qui se réduit à dire que si l'on veut employer le produit dont nous avons parlé, il faut prolonger la calcination autant que possible (pendant une heure et demie à peu près), rejeter le produit insoluble après qu'il aura été bien lavé, et ne conserver que le précipité fourni par les eaux de lavage, au moyen de l'acide carbonique. Des expériences répétées que nous avons faites à ce sujet, nous ont prouvé que par ce moyen on obtenait plus des trois quarts du mélange employé.

Si maintenant on considère qu'autrefois les eaux de lavage étaient rejetées comme inutiles, on pourra conclure que notre procédé, indépendamment de la bonté du produit, en fournit encore une assez grande quantité.

Le bi-antimoniate de potasse ainsi obtenu est d'une blancheur parfaite. Nous l'avons analysé en le chauffant au rouge dans un creuset de platine, puis en le calcinant une autre partie dans un tube et recevant la vapeur d'eau dans un tube plein de chlorure de calcium. Nous avons trouvé à ce composé la composition qui lui a été assignée par M. Guibourt.

Nous avons essayé de remplacer l'acide carbonique par de l'acétique très-étendu, employé en très-petit excès ; le précipité dans ce cas, a été de l'acide antimonique ne contenant que quelques traces d'antimoniate de potasse.

Nouvelle méthode pour enlever à l'oxyde de phosphore, le phosphore dont il est mélangé ; par R. BOTTGER. (Annalen der Pharmacie, vol. XXIX, cah. 1, p. 82.)

Tous les chimistes, qui ont préparé de l'oxyde de phosphore par la méthode ordinaire, en brûlant le phosphore sous l'eau par un courant de gaz oxygène, savent qu'une quantité notable de phosphore libre adhère encore mécaniquement au point produit obtenu de cette manière ; que ce n'est qu'avec une extrême difficulté qu'on a pu l'enlever jusqu'à ce jour, avec quelque précaution que l'on conduisit la distillation. Cette difficulté tient à ce que, si l'on ne fait pas continuellement passer dans l'appareil distillatoire un courant de gaz exempt d'oxygène, et qu'on ne règle pas avec soin la flamme, qui agit sur l'appareil, l'oxyde de phosphore se décompose très-facilement, et à ce que l'emploi d'une chaleur moins forte ne chasse pas complètement le phosphore. On a bien dans ces derniers temps publié

quelques bonnes méthodes pour obtenir l'oxyde de phosphore pur, entre autres celle de M. *Leverrier* (par le chlorure de phosphore) qui ne laisse rien à désirer ; mais M. *Bottger* pense que son procédé est peut-être encore d'une exécution plus facile. Il a trouvé que le carbure de soufre est de tous les corps connus le meilleur dissolvant du phosphore ; en effet, contrairement à l'opinion générale, qui admet que le carbure de soufre ne peut dissoudre que 8 parties de phosphore, il a démontré qu'il en peut dissoudre 20 à une température moyenne, tandis que l'oxyde de phosphore se montre tout à fait indifférent à son action : or voici comment il propose d'opérer :

On verse dans un grand flacon à baume opodeldoch, sur l'oxyde impur résultant de la combustion du phosphore sous l'eau, du carbure de soufre, auquel on ajoute environ un volume égal au sien d'alcool absolu ; on bouche le flacon ; on agite avec soin tout le contenu à la température ordinaire pendant une minute environ, et on laisse l'oxyde se déposer tranquillement dans le vase ; alors en décantant la liqueur phosphorée ; on la remplace par une nouvelle quantité de carbure de soufre alcoolisé, et on opère absolument de la même manière ; enfin on met l'oxyde rouge brun sur un filtre de papier, on le lave avec de l'alcool et en dernier lieu avec de l'eau, et on le fait sécher à l'air libre, ou mieux encore sous une cloche de verre au-dessus de l'acide sulfurique. Le produit ainsi obtenu paraît posséder toutes les propriétés de l'oxyde pur : chauffé avec le contact de l'air, il résiste à une température assez élevée et ne s'enflamme qu'au moment où il se décompose en phosphore. Mélangé avec du chlorate de potasse, il produit une poudre fortement détonnante, dont la majeure partie donne lieu à une forte explosion, même durant le mélange, sans l'emploi d'une pression considérable. Il serait en tout cas intéressant de déterminer par l'analyse, si l'oxyde rouge brun obtenu par ce procédé à précisément la même composition, que l'oxyde jaune préparé par la méthode de M. *Leverrier*, qui doit, suivant ce chimiste, être formé de 4 at. de phosphore et de 1 at. d'oxygène ; tandis que l'oxyde rouge obtenu par M. *Pelouze* d'après le procédé ordinaire et purifié par distillation, n'est formé que de 5 at. de phosphore et de 1 at. d'oxygène. A.-G. V.

Sur la préparation de l'acide sélénique ; par HENRI ROSE. (Annalen der Physik und Chemie, vol. XLV, cah. 2, pag. 357.)

Le procédé de M. *Mitscherlich*, pour préparer cet acide avec le sélénium ou un sélénure métallique, consiste, comme on sait, à les faire fondre avec du nitrate de potasse ou de soude. Suivant M. *Berzélius*, on peut l'obtenir avec l'acide sélénieux en transformant celui-ci en sélénite de potasse, mêlant la dissolution de ce sel avec un peu de potasse caustique et faisant passer du chlore gazeux à travers la dissolution jusqu'à saturation complète : on obtient de cette manière un mélange de chlorure de

potassium et de séléniate de potasse. Ces deux méthodes donnent l'acide sélénié combiné avec un alcali, et il est difficile ou long de l'en débarrasser ou de l'unir à certaines autres bases.

Dans mes premières recherches à l'aide du chlore gazeux sur les séléniures métalliques du harz, la dissolution obtenue en faisant arriver le chlorure de sélénium volatil dans de l'eau et à travers laquelle j'avais dirigé pendant longtemps un excès de chlore gazeux, ne m'a pas donné, par l'addition d'une dissolution de sulfite alcalin, de précipité de sélénium, et ce réactif n'a pu produire un précipité de ce corps qu'en ajoutant de l'acide hydrochlorique à la dissolution et la faisant bouillir pendant longtemps avec cet acide. Evidemment le sélénium était contenu dans la liqueur à l'état d'acide sélénié, qui n'a été réduit à celui de sélénium par le sulfite alcalin, qu'au moment où le traitement par l'acide hydrochlorique l'a transformé en acide sélénié.

Si donc on veut préparer de l'acide sélénié libre, le mieux est de faire passer un courant de chlore gazeux à travers une dissolution de chlorure de sélénium ou d'acide sélénié. On l'obtient alors mélangé seulement avec de l'acide hydrochlorique, qui, suffisamment étendu et à froid, ne réduit pas l'acide sélénié.

Voici le meilleur procédé pour obtenir immédiatement l'acide sélénié du sélénium : On réduit celui-ci en une poudre grossière et on l'humecte, dans un vase de verre un peu grand, avec assez d'eau, pour qu'elle forme une couche de quelques lignes au-dessus de la poudre de sélénium. On fait arriver avec lenteur dans ce mélange, à travers le bouchon percé du vase, un courant de chlore gazeux : le tube au gaz doit être dirigé sur le sélénium à travers la couche d'eau. On voit manifestement, que par l'action du chlore, le sélénium se transforme d'abord en chlorure de sélénium brun liquide, et puis en chlorure de sélénium blanc, solide, avant de se dissoudre dans l'eau. Lorsqu'il y a eu formation de chlorure de sélénium liquide, qui peut se conserver longtemps sous la couche d'eau, quand celle-ci est tranquille, et qu'on remue le vase de dernière à mélanger ce chlorure avec l'eau, cette dernière devient rouge par la grande division du sélénium, car le chlorure ne se dissout, comme l'on sait, dans l'eau, qu'en laissant séparer une partie de sélénium ; toutefois ce corps se dissout très-prompement dans l'eau à la faveur du chlore gazeux.

Lorsque le sélénium s'est complètement dissout dans la petite quantité d'eau, on étend la dissolution de beaucoup d'eau et on y fait encore arriver, pendant quelque temps, du chlore gazeux, jusqu'à ce qu'on voie qu'il y est en excès. On laisse ensuite l'excédant de chlore s'évaporer dans une capsule à l'air ou bien à une très-douce chaleur, et on a alors une dissolution d'acide sélénié, qui contient de l'acide hydrochlorique, mais point d'acide sélénié.

1,643 gram. de sélénium transformés de cette manière en acide sélénié, ont donné par l'addition d'une dissolution de chlorure de baryum, 5,787 gram. de séléniate de baryte. D'après le calcul, cette quantité aurait dû fournir 5,819 gram. de ce dernier sel. La petite différence de 0,032

gram., provient en partie de ce qu'une très-faible quantité de chlorure de sélénium a été entraînée à l'état de vapeur avec le chlore en excès, mais en partie encore, de ce que le séléniate de baryte n'est pas aussi complètement insoluble dans une dissolution acide, que le sulfate de baryte.

A.-G. V.

Mémoire sur un nouveau mode d'isolement de l'arsenic ; par L. MALLE, de l'Académie royale de médecine, professeur à l'hôpital militaire d'instruction de Strasbourg.

Un grand nombre de procédés ont été donnés pour démontrer la présence des préparations d'arsenic contenues dans les matières animales. MM. Hahnemann, Rose, Fischer, Roloff, Rapp, et M. Taufflieb (1), ont chacun publié le leur. Tous ces procédés nous paraissent présenter plus ou moins d'inconvénients ; ainsi, dans celui de Hahnemann, qui consiste à faire bouillir les matières suspectes dans l'eau distillée et à les traiter par les réactifs convenables, les matières animales peuvent masquer la présence de l'acide arsénieux, au point qu'il soit impossible de la démontrer.

Celui de Rose (2) est long et difficile. On conçoit d'ailleurs qu'il est impossible, au milieu des nombreuses manipulations qu'il exige, de ne pas laisser échapper quelques traces du toxique ; d'où il suit que quand ce dernier existe en petite quantité, il y a tout lieu de craindre que les recherches ne soient souvent infructueuses. Il offre de plus l'inconvénient signalé par Berzélius de précipiter toujours par l'eau de chaux, même quand la liqueur ne contient pas d'acide arsénieux ; et comme ce précipité est composé soit de phosphate calcique, soit d'une combinaison de chaux et de matières animales, il en résulte qu'en se décomposant pendant la réduction, ces dernières donnent des produits faciles à confondre avec une faible dose d'arsenic. Ces inconvénients sont si réels que Berzélius a cherché à modifier ce procédé (Berzélius, *Traité de Chimie*, t. II, p. 448). Bien que la modification apportée par le chimiste suédois soit de nature à parer en partie aux inconvénients signalés, néanmoins elle ne nous a point permis de démontrer la présence de l'arsenic introduit dans des proportions égales à celles qui nous ont servi pour les expériences dont nous parlerons dans un instant.

Celui de Fischer (3) présente les mêmes inconvénients, et ne peut être employé que quand on possède une quantité de poison déjà assez considérable, puisqu'une partie doit être distraite pour être soumise à la pile voltaïque. Cette circonstance l'exclut du plus grand nombre des cas.

(1) De l'analyse chimique des poisons considérés dans ses rapports avec la médecine légale, 1834. in-4°.

(2) Manuel de chimie analytique, traduit par Jourdan, t. 1^{er}, p. 278.

(3) Journal de Schweigger, vol. VI, cah. I.

Les procédés de MM. Roloff (1) et Orfila ont le désavantage 1° de transformer l'acide arsénieux en acide arsénique toujours moins sensible aux réactifs ; 2° de former, lors de l'addition de l'acide hydro-sulfurique aqueux dans la liqueur, un précipité plus ou moins considérable de soufre, capable de masquer jusqu'à un certain point la petite quantité de sulfure d'arsenic obtenue.

Le procédé de Rapp réclame une habitude que n'ont pas toujours les médecins commis aux recherches de chimie légale ; car si l'opération n'est pas conduite avec assez de lenteur, une partie de la matière peut échapper à la décomposition et, se retrouvant dans la dissolution, masquer les caractères fournis par les réactifs ; de plus, dans le cours de l'opération, si la déflagration est trop vive, l'arsenic se dégage à l'état d'acide arsénieux, et échappe aux recherches de l'expert.

Quant au procédé de M. Taufflieb, qui consiste à traiter par une dissolution d'oxyde de zinc dans la potasse les liquides mucilagineux provenant de la décoction des matières suspectes, puis à acidifier la liqueur par l'acide hydrochlorique après l'avoir filtrée, et à la saturer d'acide hydrosulfurique, nous avons cru reconnaître que la liqueur ne se colore quelquefois que fort longtemps après avoir été soumise à l'ébullition, et ne donne jamais (au moins n'a jamais donné dans nos expériences) de précipité de sulfure d'arsenic.

Toutefois, comme en matière d'analyse l'expérience est souveraine et qu'il nous importait de ne laisser aucun doute sur l'inefficacité relative des procédés que nous venons d'énumérer pour retrouver de très-faibles quantités d'arsenic, nous les avons soumis, les uns et les autres, à des épreuves comparatives, afin de ne rien affirmer qui ne fût rigoureusement vrai.

Pour chaque expérience, nous avons pris cinq milligrammes d'arsenic que nous avons mêlés à une demi-livre de bouillie, faite avec du pain, de la viande, des légumes et un blanc d'œuf, et nous avons cherché à mettre en évidence le poison. Il importait que la quantité d'arsenic employée fût très-minime ; car on conçoit que, si les recherches de chimie légale n'avaient pour but que de déceler la présence de l'arsenic à la dose d'un ou deux gros, il n'est aucun des procédés précédents qui ne répondit à l'attente de l'expert. Mais si cette circonstance se présente quelquefois, souvent aussi le contraire a lieu ; et tout inventeur d'un procédé nouveau doit supposer les chances les plus défavorables, comme par exemple un cas d'exhumation juridique, faite à une époque où les organes sont réduits en bouillie et où l'arsenic n'existe plus qu'en milligrammes. Je n'ai pas besoin d'ajouter que toutes les précautions nécessaires ont été prises pour que les procédés fussent exactement suivis, et que leur exécution fût en tout conforme à celle des chimistes qui les ont décrits. Voici le résultat de ces expériences.

Le procédé de Hahnemann a permis d'obtenir, au

moyen de l'acide hydrosulfurique, aidé de l'acide hydrochlorique, une légère coloration jaune, mais aucune trace de précipité.

Celui de Rose n'a pas fourni des résultats plus avantageux ; il en faut dire autant de celui de Fischer, qui ne saurait évidemment être mis en usage, quand on expérimente sur d'aussi petites quantités.

Quant à celui de Rapp, bien qu'il ait été considéré comme préférable à ceux dont nous venons de parler, il nous a paru aussi insuffisant ; celui de M. Orfila lui est évidemment bien supérieur. (*Toxicologie générale*, t. 1^{er}, p. 142.)

Reste le dernier procédé dont nous avons fait mention. L'auteur ayant affirmé qu'il était parvenu à démontrer la présence d'un dixième de grain d'acide arsénieux dans un demi-livre de matières alimentaires, nous avons dû procéder encore avec plus de soin en mettant sa méthode à l'épreuve. Nous ne savons à quoi attribuer le résultat négatif auquel nous sommes parvenu ; mais ici, comme dans les cas précédents, nous n'avons obtenu qu'une coloration jaune, mais *aucun précipité*. Il est vrai que le chimiste dont nous parlons se contente d'affirmer qu'il a pu démontrer la présence de l'arsenic, mais qu'il ne dit pas s'il s'est arrêté aux caractères fournis par la coloration, ou bien s'il a réduit le métal.

Après ces divers essais, il nous était démontré qu'aucun des procédés que nous avons employés ne paraissait propre à faire reconnaître, au moins pour la grande majorité des cas, l'existence de l'arsenic dans les matières qui ne contiendraient que 1/10 de grain ; aussi avons-nous dû chercher un procédé qui promît plus de certitude au médecin expert dans la recherche de ce poison. Voici celui que nous avons employé et que nous croyons supérieur à tous ceux que nous venons d'examiner.

Toute méthode de séparation de l'arsenic devant, ce nous semble, pour être bonne, permettre d'abord d'isoler aisément l'arsenic de tous les corps avec lesquels il pourrait être confondu, puis rendre facile la réduction du métal lui-même, le procédé auquel nous conseillons d'avoir recours nous paraît remplir ces deux conditions : il repose 1° sur la facilité de la sulfuration de l'arsenic et de tous les corps métalliques susceptibles de subir cette transformation ; 2° sur celle de la solubilité de ce sulfure dans l'ammoniaque, et la solubilité du composé qui en résulte dans l'alcool ; ce dernier jouissant à son tour de la propriété de précipiter facilement l'albumine, la fibrine, les substances amylicées, etc., et de ne dissoudre qu'une petite quantité de substances qui ordinairement rendent la filtration impossible par leur viscosité, et qui, au contraire, par le moyen que nous indiquons, se séparent avec une facilité étonnante.

Ce procédé repose en outre sur la possibilité de transformer le sulfure d'arsenic en acide sulfurique et en acide arsénique par l'eau régale, et sur celle d'arriver promptement à la séparation de l'acide sulfurique et de l'acide arsénique, en saturant par l'ammoniaque, et en ajoutant ensuite à la liqueur du sulfate ammoniaco-magnésien qui trans-

(1) Journ. de Schweigger, vol. VII, cah. 4.

forme l'acide arsénique en un précipité d'arséniate ammoniac-magnésien, composé facilement réductible par l'hydrogène et le charbon, et qui offre l'avantage immense de faire servir à la réduction du métal les phosphates qui pourraient exister dans les matières organiques et accompagner l'acide arsénique. Arrivons maintenant à la description de ce procédé.

Quelles que soient les matières suspectes, les poisons végétaux, s'il en existe, ayant été préalablement dissous, à l'aide de l'alcool et l'éther, elles seront placées dans une capsule de porcelaine, et on y versera une dissolution d'hydrosulfate d'ammoniaque pour transformer en sulfure l'arsenic et les préparations métalliques qui pourraient s'y trouver, et qui seraient de nature à subir cette transformation; on fera ensuite évaporer lentement la liqueur; puis, quand l'évaporation sera terminée, on traitera le résidu par l'alcool, saturé de gaz ammoniaque, pour précipiter les substances organiques et dissoudre le sulfure d'arsenic; toutes les matières contenues dans la capsule seront alors placées sur un filtre, et on obtiendra par la filtration une liqueur qui contiendra de l'alcool, de l'ammoniaque et le sulfure qui y sera dissous. Le tout sera introduit dans une cornue communiquant avec un ballon, puis chauffé au bain-marie, afin de distiller l'alcool et d'évaporer l'ammoniaque. On traite ensuite par l'acide nitrique uni à un peu d'acide hydrochlorique, pour brûler les matières organiques et transformer le sulfure en acide sulfurique et en acide arsénique. Une fois cette transformation obtenue, il ne reste plus qu'à séparer ces deux acides en ajoutant à la liqueur de l'ammoniaque et du sulfate ammoniac-magnésien, et on ne tarde pas à voir se précipiter l'acide arsénique à l'état d'arséniate ammoniac-magnésien précipité que l'on recueille sur un filtre, et que, après l'avoir desséché convenablement, on expose à un courant de gaz hydrogène dans un petit tube effilé, comme l'a indiqué, le premier, Berzélius.

Avant d'expérimenter ce procédé sur une quantité aussi petite que celle qui nous avait servi dans les expériences précédentes, nous avons dû nous assurer qu'il était de nature à justifier nos prévisions. A cet effet, nous avons pris une demi-livre de substances organiques, composées de pain, de viande, de légumes, d'épinards, de choucroute et de vin rouge; nous y avons ajouté un blanc d'œuf et un demi-grain d'acide arsénieux; puis nous avons procédé à la recherche du poison. D'après cette méthode, il nous a été facile de le mettre en évidence, et alors, persuadé que ce procédé pouvait être employé avec avantage, nous avons répété l'expérience sur un animal vivant.

Dans l'amphithéâtre de l'hôpital militaire d'instruction de Strasbourg, en présence de plusieurs élèves de cet établissement, nous avons mis à découvert l'œsophage d'un chien épagneul de taille moyenne, et après l'avoir incisé, nous avons introduit dans l'estomac des boulettes de mie de pain et de viande, dans lesquelles on avait fait entrer huit grains d'acide arsénieux; une ligature a ensuite été placée sur le canal œsophagien, puis nous avons alors délié l'animal, et nous l'avons laissé dans une salle

voisine. Les douleurs n'ont pas tardé à se manifester; cependant la mort n'est survenue que vingt et une heures après l'administration du poison.

Douze heures après la mort, l'estomac a été ouvert et les matières qu'il contenait ont été recueillies avec soin. Le pain et la viande étaient transformés en une matière épaisse, grisâtre, nageant au milieu d'une certaine quantité de bile. Ces substances ont été traitées suivant notre procédé. Quoique, par suite de la chaleur, une grande partie du contenu se fût coagulée; la précipitation par l'alcool n'en a pas moins été facile, puisqu'un vingtième seulement de l'arséniate ammoniac-magnésien a suffi pour démontrer la présence du poison.

Il ne nous restait plus, pour démontrer la supériorité de notre procédé sur tous ceux que nous avions examinés, qu'à la soumettre à l'épreuve comparative, et c'est ce que nous nous sommes empressé de faire. Ainsi, après avoir pris une demi-livre de substances alimentaires et y avoir ajouté cinq milligrammes d'acide arsénieux, nous avons fait passer les matières qui résultaient de ce mélange par la série d'opérations chimiques auxquelles les précédentes avaient été soumises, et nous avons été assez heureux pour obtenir l'anneau métallique dans un tube disposé à cet effet.

Afin d'être bien sûr de ne pas nous être trompé, nous l'avons transformé en plaçant le tube dans une petite cloche pleine d'oxygène sec, devant plusieurs personnes qui se livraient dans la même salle à d'autres opérations chimiques, en acide arsénieux, que l'acide hydrosulfurique a précipité à l'état de sulfure, précipité qui a été entièrement soluble dans l'ammoniaque.

Après cette épreuve, il ne peut, ce nous semble, plus rester de doute sur l'efficacité des moyens nouveaux que nous proposons et sur la supériorité de ce procédé. On remarquera en outre qu'il offre, sur plusieurs autres, l'avantage de poursuivre les dernières traces du poison, puisque l'on agit en même temps sur toutes les matières, avantage que ne présentent pas ceux où l'on n'opère que sur les liquides mucilagineux; circonstance qui, dans les recherches entreprises à la suite d'exhumations juridiques, doit être de nature à induire souvent en erreur.

De tout ce qui précède nous croyons être en droit de conclure :

1° Que de tous les procédés employés jusqu'à ce jour dans les cas d'empoisonnement pour découvrir l'arsenic dans les matières alimentaires, aucun n'est propre à déceler la présence du toxique lorsqu'il n'existe qu'en très-faible quantité;

2° Que celui que nous proposons semble leur être préférable;

3° Que ce procédé doit être considéré comme entièrement neuf, puisque, si l'on savait depuis longtemps que le sulfure d'arsenic est complètement soluble dans l'ammoniaque, on n'avait point jusqu'ici songé à précipiter les substances organiques par l'alcool; ce qui rend l'analyse de l'arsenic aussi sûre que facile. Ajoutez encore que ce procédé offre le grand avantage de séparer l'arsenic des matières alimentaires et des autres produits avec lesquels il peut se trouver mélangé, de telle sorte qu'on puisse agir ultérieurement sur les matières suspectes, comme si

elles n'avaient point subi de traitement antérieur. Notez enfin que la séparation de l'acide arsénique dans l'acide sulfurique à l'état d'arséniate ammoniac-magnésien, si facilement réductible, n'avait, nous le croyons, été indiqué par personne.

Resterait maintenant à comparer notre procédé avec celui de Stauber qui procède à la découverte de l'arsenic par le zinc; ce sera l'objet d'un prochain travail que nous nous proposons de publier sur ce sujet.

(Extrait du journal *L'Expérience*.)

Sur la pommade de Dupuytren.

Nous recevons de M. Fontaine, pharmacien de Paris, une nouvelle formule de la pommade de Dupuytren contre le calvitie, avec prière de la publier. Voici cette formule :

- | | |
|-------------------------------------|------------|
| 24 Moelle de bœuf | 128 gram. |
| Calomel préparé à la vapeur . . . | 10 gram. |
| Extrait alcoolique de cantharides . | 1 gram. |
| Essence de roses | 4 gouttes. |

F. S. A.

M. Fontaine affirme que cette recette a été reconnue par Dupuytren lui-même comme la véritable. Nous pouvons affirmer, à notre tour, que Dupuytren a formulé un très-grand nombre de fois des pommades analogues, mais qui diffèrent toutes entr'elles, soit par la nature, soit par la proportion des ingrédients. Nous en avons sous les yeux plusieurs, également authentiques, et qui paraissent être des modifications successives les unes des autres.

Voici deux de ces formules :

- | | |
|--------------------------------------|-------------|
| 24 Huile de moelle de bœuf | 2 onces |
| Extrait alcoolique de cantharides . | gr. viii |
| Huile rosat. | 1 gros. |
| Essence de citron | 4 gouttes. |
| 24 Moelle de bœuf | 1 once 1/2. |
| Cire jaune | 2 gros. |
| Huile rosat. | 1/2 once. |
| Extrait aqueux de cantharides . . | 24 grains. |
| Essence de girofles | 4 gouttes. |

Il s'agit donc évidemment ici d'une composition magistrale, que l'auteur a variée un grand nombre de fois, suivant les circonstances, et qui n'acquerra de caractère officiel que lorsqu'elle aura fait partie d'une édition future du *Codex*. P. A. C.

Expérience sur la quantité de potasse qu'on peut retirer du marc de raisin; par DOMENICO BLEGINI.

L'auteur a agi d'un côté, sur du marc de raisin sortant du pressoir, et de l'autre, il a opéré séparément sur chacune des trois parties qui composent

ce marc, à savoir : les rafles, les pellicules du grain et les pepins. Comme on va le voir, la pellicule du raisin renferme plus de potasse que les rafles, et celles-ci plus que les pepins. Les produits indiqués ici en cendre et en potasse proviennent de 100 kilogrammes de matière.

	Cendre.	Potasse.
	kil. gram.	kil. gram.
Marc de raisin (commune de Ferrere, province d'Asti)	7, 291	1, 488 (1)
Marc de raisin (de Vanda di Cirie)	3, 571	1, 339
Pellicule desséchée du raisin	» »	5, 088
Rafles du raisin	» »	3, 981
Pepins de raisin	» »	0, 095

Essai physiologico-chimique sur l'influence de la magnésie native (giobertite) dans la germination, la végétation et la fructification des plantes; par ANGELO ABBENE, pharmacien en chef de l'hôpital majeur de Saint-Jean-Baptiste.

Au nombre des causes diverses qui rendent les terrains stériles, on a cru devoir placer la présence de la magnésie, parce qu'on a remarqué que les différents sols magnésiens sont arides. Cette opinion a commencé à perdre de son crédit, depuis que Bergmann, en examinant la composition des terres fertiles, a considéré la magnésie comme un de leurs principes constituants.

Le professeur Giobert a fait un grand nombre d'essais pour connaître le rôle de la magnésie native qu'on rencontre dans plusieurs terrains cultivés. Dans les environs de Castellamonte et de Baldissero, cette substance est abondamment répandue dans les terres qu'on cultive avec un grand succès, et sur lesquelles se montre une végétation vigoureuse. Il y a beaucoup de localités dans le Piémont et ailleurs, où abonde le carbonate double de chaux et de magnésie dans les terrains de culture qui produisent de belles plantes. Giobert a conclu de ces expériences : 1° que la magnésie carbonatée native n'est pas contraire aux diverses fonctions des végétaux; 2° qu'en raison de la solubilité de la magnésie dans un excès d'acide carbonique, cette terre peut exercer une action analogue à celle de la chaux; 3° enfin qu'un terrain magnésien peut devenir fertile lorsqu'on emploie l'engrais nécessaire.

De ces faits découle naturellement la conséquence, que si la magnésie a été dissoute dans un excès d'acide carbonique et d'eau, et est entrée, comme la chaux, dans la composition de la sève, on doit la retrouver dans les plantes avec la potasse, la chaux, l'oxyde de fer, etc. C'est ce dont M. Abbene s'est assuré par l'analyse des cendres de plantes qui avaient végété dans des mélanges magnésifères. Il a, en outre, recherché, par des expériences comparatives, si l'influence de la magnésie, dans la végétation, est analogue à celle de la chaux. Voici les conclusions qu'on a cru pouvoir déduire de ses essais :

(1) Le marc de raisin fournit seulement 1/25 d'alcali (Chaptal).

1° La magnésie native non-seulement n'est pas contraire à la germination, à la végétation et à la fructification des plantes, mais elle paraît, au contraire, favorable à ces fonctions ;

2° La magnésie, étant soluble dans un excès d'acide carbonique, exerce dans la végétation une action analogue à celle de la chaux, et lorsqu'un terrain contient de la magnésie non suffisamment carbonatée, on remédie à ce défaut par une addition d'engrais qui, par sa décomposition, fournit l'acide carbonique nécessaire ; l'amélioration sera surtout plus efficace, si on remue bien le terrain, parce qu'alors l'air pourra mieux faire sentir son action.

3° Lorsque dans les terres arables, il se trouve de

la chaux et de la magnésie, la première est absorbée de préférence par les plantes, parce qu'elle a une plus grande affinité pour l'acide carbonique ;

4° Dans les terrains magnésiens stériles, ce n'est pas à la magnésie qu'il faut attribuer la stérilité, mais bien à l'état de cohésion de leurs parties, au manque d'engrais, d'argile ou des autres composants, à la grande quantité d'oxyde de fer, etc. ;

5° Les terrains magnésiens stériles peuvent être fertilisés au moyen de substances calcaires, comme des plâtras, de la craie, des résidus de cendre, de la marne, etc., pourvu que les autres conditions soient remplies.

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

OCTOBRE 1838.

De l'action du chlore sur la liqueur des Hollandais et sur le chlorure d'aldéhyde ; par M. V. REGNAULT, ingénieur des mines.

Dans un précédent mémoire sur l'action que le chlore, le brome et l'iode exercent sur l'hydrogène bicarboné, j'avais annoncé qu'en exposant au soleil dans une ampoule fermée un mélange de brome et de bromure d'aldéhyde, celui-ci se changeait en un liquide présentant beaucoup de ressemblance par ses caractères physiques avec l'hydrobromate de bromure d'aldéhyde. Une analyse faite sur une petite quantité de matière, et que je ne pouvais pas considérer comme pure, me donna des nombres s'éloignant beaucoup de la composition de cette dernière substance. Je me proposais de revenir sur cet objet et d'étudier avec soin l'action que le chlore exerce sur cette classe de composés et sur la liqueur des Hollandais. Depuis cette époque, M. Auguste Laurent fit remarquer, dans une note insérée dans les Annales de Physique et de chimie, que l'analyse que j'avais donnée du produit résultant de l'action du brome sur le bromure d'aldéhyde, s'accordait avec la composition d'une substance qui correspondrait, dans la série de l'hydrogène bicarboné, à un des produits qu'il avait obtenus avec la naphthaline. Comme je ne pouvais avoir aucune confiance dans les résultats de mon analyse, la remarque de M. Laurent ne décida pas pour moi la question, d'autant plus que la série des produits chlorurés de la naphthaline ne me paraissait pas suffisamment établie par les analyses qui en ont été données. Je résolus donc de reprendre mon travail et d'étudier l'action du chlore sur l'hydrogène bicarboné et sur les divers produits dérivés, sans me laisser préoccuper par aucune idée théorique. Ce mémoire renferme les résultats auxquels je suis parvenu.

Action du chlore sur le chlorure d'aldéhyde.

Quand on fait arriver ensemble dans un flacon sec du chlore et du gaz chlorure d'aldéhyde, il n'y a pas d'action sensible à la lumière diffuse. Sous l'influence directe des rayons solaires, il s'établit une réaction ; mais comme il est difficile de régler à volonté les proportions des gaz-mélangés, les produits

sont variables et toujours fort peu abondants. On réussit, au contraire, très-bien en employant à la place de chlore gazeux du perchlore d'antimoine.

Le chlorure d'aldéhyde était préparé au moyen d'un mélange de liqueur des Hollandais et d'une dissolution alcoolique de potasse que l'on chauffait légèrement au bain-marie. Le gaz traversait un petit appareil à boules renfermant de l'eau pour condenser les vapeurs alcooliques, puis un tube de chlorure de calcium. Ainsi purifié, il se rendait dans un appareil à boules renfermant du perchlore d'antimoine. L'absorption du gaz est complète et l'on est obligé au commencement de l'opération de refroidir l'appareil. A la fin on laisse, au contraire, la température s'élever, sans quoi le chlorure d'antimoine deviendrait trop visqueux et finirait même par se prendre en masse. Quand le perchlore d'antimoine est à peu près saturé, il a plus que doublé de volume, et il est devenu d'un brun foncé. Soumis à la distillation, il donne une liqueur éthérée présentant une odeur semblable à celle de la liqueur des Hollandais. Cette liqueur a été lavée avec de l'eau mêlée d'un peu d'acide hydrochlorique pour enlever une petite quantité d'antimoine qui avait passé à la distillation, puis rectifiée deux fois de suite sur de la chaux vive. La liqueur a commencé à bouillir vers 90° ; mais ce point d'ébullition a monté rapidement jusqu'à 113°, où il est resté sensiblement stationnaire. Les premières parties ont été rejetées parce qu'elles renfermaient de la liqueur des Hollandais, qui, dans la préparation du chlorure d'aldéhyde, avait échappé à l'action de la potasse.

La nouvelle liqueur est complètement semblable pour son aspect et son odeur à la liqueur des Hollandais, mais elle est moins volatile, puisqu'elle bout à 113°. Sa densité est aussi plus grande ; elle a été trouvée égale à 1,422 à la température de 17°. Voici les résultats qu'elle m'a donnés à l'analyse :

- I. 0,978 ont donné 0,201 d'eau et 0,648 d'acide carbonique.
II. 0,982 ont donné 0,205 d'eau et 0,640 d'acide carbonique.
0,760 ont donné 2,442 chlorure d'argent.

On déduit de là :

1 N.