

appelées *colloïdes*. Ce fait bien établi, M. Graham a songé à appliquer aux recherches médico-légales la dialyse, qui a le double avantage de n'introduire aucun corps étranger dans les liquides à examiner et de ne pas détruire les matières organiques. L'opération consiste à mettre dans le *dialyseur* la matière suspecte, de manière à former une couche de 10 à 12 millimètres. Le vase extérieur dans lequel plonge le dialyseur contient une quantité d'eau qui doit être beaucoup plus considérable que le liquide en expérience. Ordinairement, l'eau du bassin n'est pas colorée dans les premières vingt-quatre heures, et si après ce temps on la concentre par l'évaporation, elle forme une liqueur que l'on peut soumettre à l'action des réactifs propres à déceler les toxiques dans leurs dissolutions. De l'acide arsénieux dans l'eau pure, ou mélangé de gomme, d'albumine, d'ichthyocolle, de lait, de sang, a pu facilement être retrouvé. L'émétique et la strychnine, soumis aux mêmes épreuves, ont donné de bons résultats.

Ces premiers essais devaient naturellement pousser les chimistes dans cette voie, et si la toxicologie n'a pas retiré de cette méthode tout le parti qu'elle en espérait, la science a su en faire d'heureuses applications à l'analyse et à l'industrie. Immédiatement après la publication du travail de M. Graham, nous avons mis entre les mains des élèves de l'École de pharmacie plusieurs dialyseurs afin de les exercer à ce nouveau genre d'investigations. Nous n'avons pas tardé, M. E. Baudrimont et moi, à reconnaître des inconvénients que nous avons signalés à la Société chimique et à la Société de pharmacie.

Un des premiers, et qui nous a d'abord frappés, c'est qu'on ne peut jamais retirer toute la substance toxique du dialyseur, à moins d'employer dans le vase extérieur des quantités d'eau très-considérables, la proportion des matières diffusées étant en raison de la masse d'eau. Dans ces cas, l'opération se prolonge trop, et une partie des matières étrangères passant à travers le dialyseur vient troubler les résultats. Nous avons essayé d'activer, sans beaucoup de succès, l'effet de la dialyse, soit en chauffant, soit en ajoutant aux liquides de la glycérine, de l'alcool ou du chlorure de sodium, dont le pouvoir de diffusion considérable pouvait entraîner les autres substances.

Nous avons également constaté, et cela était prévu, que les toxiques ayant contracté avec les matières organiques des combinaisons insolubles ne donnaient rien au dialyseur. Ainsi, le sublimé corrosif en présence de l'albumine, l'acide arsénieux engagé dans un corps gras, et les sels métalliques combinés avec les tissus ne peuvent être isolés par ce moyen. Malgré les imperfections du procédé, nous avons cru devoir nous y arrêter, parce que dans beaucoup de circonstances la dialyse peut rendre des services, et nous engageons même les experts à soumettre à cet essai les matières qui seraient dans un bon état de conservation ou qui ne seraient pas trop souillées par des substances en putréfaction. Ajoutons en terminant qu'à défaut de papier parchemin on emploie avec avantage la baudruche, ou encore mieux des vases de porcelaine dégourdie, comme ceux qui entrent dans la construction des piles de Bunsen.

CHAPITRE II.

CORPS SIMPLES ET LEURS COMPOSÉS.

§ 1. — Corps non métalliques ou métalloïdes.

L'ordre à suivre dans l'étude des corps est peu important pour nous. Au point de vue des recherches toxicologiques, nous pensons qu'il vaut mieux commencer

par l'examen des corps qui se rencontrent le plus souvent dans les empoisonnements, c'est-à-dire le phosphore et l'arsenic. Ces deux corps font d'ailleurs partie de la même famille naturelle qui comprend en outre l'antimoine et l'azote. Les caractères de l'arsenic et ceux de l'antimoine ont de si grandes analogies, que nous ne pouvons séparer l'étude de ces deux corps. Nous passerons sous silence les propriétés de l'azote et des autres corps gazeux, un chapitre spécial étant consacré à l'examen des gaz.

A l'occasion de chaque corps simple, nous passerons en revue les différents composés auxquels ce corps peut donner naissance, et nous insisterons particulièrement sur leurs caractères distinctifs.

Phosphore.

Le phosphore récemment préparé est transparent, mou; mais il ne reste pas longtemps dans cet état et il perd bientôt sa transparence. Conservé sous l'eau, même à l'abri de la lumière, il devient jaune, opaque et cassant; il fond à 44°,2 et bout à 290 degrés. Exposé à l'air, il répand des fumées blanches dues à la formation d'azotite d'ammoniacque et il devient lumineux dans l'obscurité; cette phosphorescence est nulle dans l'oxygène pur et sec, à la pression ordinaire; elle ne se produit pas non plus dans la vapeur de certaines essences.

Le phosphore chauffé à l'air s'enflamme et brûle avec une lumière éclatante en produisant de l'acide phosphorique. Ce corps est soluble dans l'éther, les essences, les huiles grasses; son meilleur dissolvant est le sulfure de carbone. Il réduit très-vite les dissolutions d'or, d'argent, de cuivre, de mercure. Traité par les corps oxydants, il se transforme très-rapidement en acide phosphorique.

Parmi les modifications que le phosphore peut présenter, nous ne mentionnerons que la modification rouge que l'on obtient en exposant le phosphore ordinaire au soleil ou en le maintenant pendant un certain temps à la température de 250 degrés dans un gaz inerte. Ce phosphore *rouge*, que l'on appelle aussi *phosphore amorphe*, se conserve à l'air; il n'est pas phosphorescent et ne s'enflamme qu'à une température bien plus élevée. Par la distillation il repasse à l'état de phosphore ordinaire. Il est insoluble dans le sulfure de carbone et s'attaque difficilement par les dissolutions alcalines, propriétés qui permettent de le séparer du phosphore ordinaire. Ce phosphore n'étant pas vénéneux, n'a pour nous qu'un intérêt secondaire.

En se combinant avec l'oxygène, le phosphore donne trois acides: l'acide hypophosphoreux, l'acide phosphoreux et l'acide phosphorique.

Le premier (*l'acide hypophosphoreux*) prend naissance toutes les fois que l'on chauffe du phosphore avec une base alcaline hydratée; il se produit un hypophosphite et de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable. Tous les hypophosphites sont solubles dans l'eau; les hypophosphites alcalins sont solubles dans l'alcool. Ils réduisent les sels d'argent et de mercure.

L'acide phosphoreux se produit en exposant des bâtons de phosphore à l'air humide; il se fait en même temps de l'acide phosphorique; c'est ce mélange qui était appelé autrefois acide phosphatique. On l'obtient pur par la décomposition du protochlorure de phosphore par l'eau. L'acide phosphoreux est un liquide visqueux, incolore, qui se décompose par la chaleur en acide phosphorique et en hydrogène phosphoré. Cet acide réduit facilement l'azotate d'argent. L'acide sulfureux est décomposé par l'acide phosphoreux en donnant de l'acide phosphorique et un dépôt de soufre.

L'acide phosphorique forme avec l'eau trois hydrates donnant naissance à trois classes distinctes de sels ; nous ne nous occuperons que de l'acide phosphorique ordinaire à 3 équivalents d'eau, le seul qui puisse se présenter dans nos recherches.

C'est un acide soluble qui forme les phosphates proprement dits à 3 équivalents de base. Les phosphates alcalins sont solubles, les autres sont insolubles dans l'eau et solubles dans les acides ; cependant le phosphate de bismuth est insoluble dans l'acide azotique étendu, le phosphate de sesquioxyde de fer est insoluble dans l'acide acétique.

La couleur variable des précipités permet de reconnaître l'acide phosphorique.

Les phosphates solubles donnent avec les sels de baryte et de chaux des précipités gélatineux, solubles sans effervescence dans les acides et un peu solubles dans les sels ammoniacaux.

Avec les sels de plomb, les phosphates alcalins donnent un précipité blanc de phosphate de plomb.

Avec les sels d'argent, on obtient un précipité jaune clair, soluble dans l'acide azotique et dans l'ammoniaque. Les phosphates à 2 équivalents de base, ou pyrophosphates, donnent un précipité blanc.

Les sels de magnésie forment avec les phosphates un précipité blanc de phosphate de magnésie ; avec une dissolution ammoniacale de sulfate de magnésie et d'ammoniaque, il se forme un précipité blanc cristallin de phosphate ammoniacomagnésien, insoluble dans l'ammoniaque. L'agitation favorise sa formation. L'acide arsénique donne la même réaction.

Lorsque l'acide phosphorique se trouve en petite quantité, le meilleur moyen de le reconnaître est le procédé de Svanberg et Struve, fondé sur l'emploi du *molybdate d'ammoniaque*. Pour cela on met dans un petit tube une dissolution de molybdate d'ammoniaque dans l'acide azotique, et l'on y ajoute le liquide contenant l'acide phosphorique ou un phosphate ; il se forme à froid un précipité jaune complexe contenant de l'acide phosphorique. Si la proportion d'acide phosphorique est très-faible, on accélère la précipitation en chauffant légèrement le liquide. Ce précipité n'étant insoluble dans les acides étendus qu'en présence d'un excès d'acide molybdique, ne pourrait se former s'il y avait excès d'acide phosphorique ; aussi convient-il de n'ajouter à la dissolution de molybdate d'ammoniaque qu'un volume convenable de liquide à essayer.

L'acide arsénique *seul* se comporte comme l'acide phosphorique avec le réactif de Svanberg et Struve. On peut cependant les distinguer en observant que l'acide arsénique ne donne pas de précipité à froid et que le liquide surnageant est jaune, tandis qu'avec l'acide phosphorique la liqueur qui surnage est incolore.

Dosage de l'acide phosphorique. — Dans beaucoup de circonstances (telles que les empoisonnements par le phosphore, l'analyse des cendres, des engrais, etc.) il est utile de doser l'acide phosphorique ; nous pensons donc ne pas sortir de notre cadre en indiquant un des procédés à l'aide desquels on arrive à cette détermination.

Si l'on a une liqueur ne renfermant pas de sels métalliques, on y verse du sel ammoniac, puis du sulfate de magnésie et de l'ammoniaque en excès, on agite et on laisse reposer quelques heures : le précipité grenu qui s'est formé est jeté sur un filtre et lavé à l'eau contenant un tiers d'ammoniaque. Après le lavage et la dessiccation, le précipité est calciné dans une capsule de porcelaine. Il reste du pyrophosphate de magnésie dont le poids fait connaître l'acide phos-

phorique, 100 de pyrophosphate représentant 63,39 d'acide phosphorique.

Recherche du phosphore dans les cas d'empoisonnement. — Depuis quelques années les empoisonnements par le phosphore sont devenus très-fréquents, et la statistique criminelle indique que ce corps a pris la première place. La recherche de ce toxique a préoccupé les chimistes, et il faut espérer que bientôt il arrivera pour ce corps ce qui est arrivé pour l'arsenic qu'on retrouve avec la plus grande facilité.

Lorsqu'on soupçonne un empoisonnement par le phosphore, on prend ordinairement les matières suspectes et on les chauffe sur une brique ou sur une plaque de tôle dans un lieu obscur ; on observe des lueurs phosphorescentes et l'on perçoit une odeur alliacée due à la présence du phosphore. Cette manière de procéder présente des inconvénients graves, car si la proportion de toxique est faible on ne peut l'apercevoir, et l'on s'expose, par l'action de la chaleur et le contact de l'air, à brûler le phosphore et à être ainsi privé des moyens de continuer les recherches.

Les méthodes expérimentales étant maintenant plus perfectionnées, nous n'hésitons pas à rejeter ce procédé ; tout au plus comprenons-nous qu'on fasse un essai semblable sur une très-petite portion de substance.

Il est important d'examiner si les matières suspectes renferment des fragments de phosphore ou des débris d'allumettes avec lesquelles presque tous les empoisonnements ont lieu. A cet effet, on étale successivement sur une assiette, et par petites portions à la fois, les matières, et soit à l'œil nu, soit à l'aide d'une forte loupe, on cherche en remuant avec une pince et un tube de verre les corps étrangers. Si l'on trouve de petits points blancs ou colorés, souvent en rouge ou en bleu, on les met dans un petit tube que l'on bouche aussitôt ; cela peut être du phosphore provenant de bouts d'allumettes et que l'on examine plus tard. Des fragments de bois ou de soufre peuvent se rencontrer aussi dans cet examen et doivent soigneusement être mis de côté et être présentés comme pièces à conviction. Cette opération minutieuse doit se faire le plus rapidement possible, en ayant soin de n'opérer que sur de petites portions et de les enfermer dans des vases bouchés pour empêcher l'action oxydante de l'air.

Lorsque les matières ainsi examinées n'ont donné aucun résultat, on les soumet à d'autres épreuves. On a proposé de traiter les matières par le sulfure de carbone, de filtrer et d'évaporer sous l'eau, le sulfure de carbone en s'évaporant laisse le phosphore. Ce procédé n'est pas praticable : le sulfure de carbone mouille très-difficilement les matières humides et ne dissout pas par conséquent le phosphore qu'elles peuvent emprisonner ; la filtration est aussi très-longue et le phosphore peut s'oxyder pendant cette opération ; enfin, le sulfure de carbone dissout les matières grasses desquelles il faut ensuite extraire le phosphore.

On a aussi indiqué de dessécher les matières dans le vide avant le traitement par le sulfure de carbone, ce qui complique trop l'opération sans supprimer les difficultés que nous venons de signaler.

Suivant l'indication de Schérer, on peut mettre une portion des matières dans un petit ballon dans lequel on suspend une bande de papier imprégné d'azotate d'argent et qu'on ferme imparfaitement. En chauffant le ballon à 40 ou 50 degrés, le papier noircit s'il y a du phosphore par suite de la formation du phosphure d'argent. Il faut cependant s'assurer que la coloration du papier n'est pas due à la présence d'acide sulfhydrique dans les matières, et l'on y parvient en suspendant à côté du papier d'azotate d'argent une bande de papier d'acétate de plomb. Si ce dernier ne noircit pas, il y a des probabilités pour que la coloration de

l'autre soit due à la présence du phosphore ; pour en être certain il faut démontrer les réactions de l'acide phosphorique après avoir traité le papier par l'eau régale.

La propriété que possède le phosphore de luire à l'obscurité a conduit Mitscherlich à une méthode excellente pour retrouver des traces de ce corps. On introduit les matières acidulées par l'acide sulfurique dans un ballon que l'on met en communication à l'aide d'un tube avec un réfrigérant de verre. Ce réfrigérant, auquel on avait d'abord donné la forme d'un serpentín très-fragile, peut être formé par un tube étroit traversant un tube plus large, dans lequel on fait circuler de l'eau ; à l'extrémité de l'appareil on place un flacon destiné à recueillir les produits condensés. L'appareil étant porté dans un lieu très-obscur,

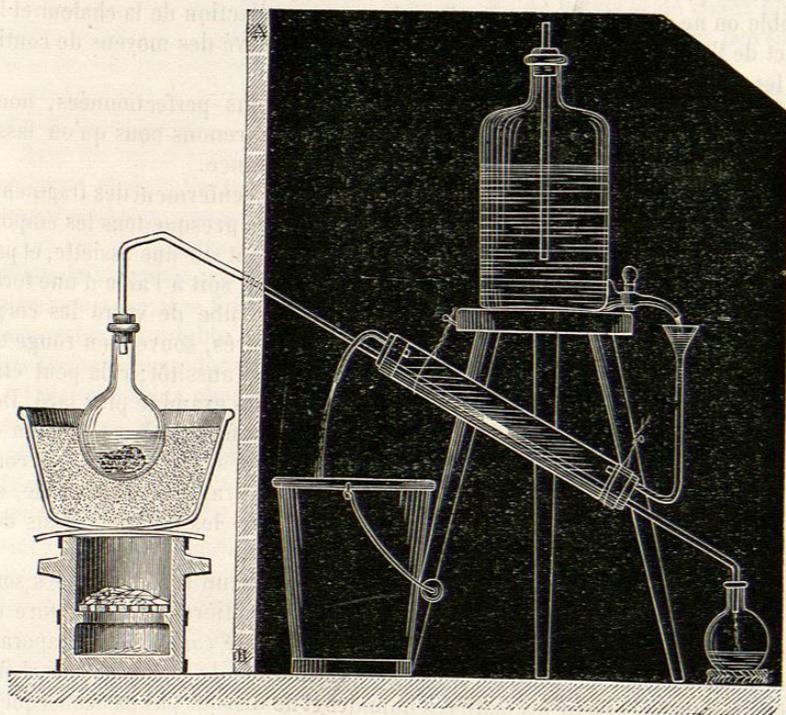


FIG. 4.

on chauffe le ballon, et s'il y a la moindre trace de phosphore dans les matières suspectes, on aperçoit des lueurs phosphorescentes à l'endroit du tube où les vapeurs commencent à se condenser. Cette phosphorescence se prolonge pendant tout le temps de l'ébullition du liquide, si la proportion de phosphore s'élève à quelques milligrammes. Avec $1^{mm},5$ de phosphore contenu dans 150 grammes de matières, Mitscherlich observa la phosphorescence pendant une demi-heure, et après avoir laissé le ballon ouvert pendant quinze jours, il vit la lueur se produire de nouveau avec la même intensité en reprenant la distillation. Le liquide qui se condense, et que l'on recueille à l'extrémité de l'appareil, renferme souvent du phosphore très-divisé, et il devient lumineux par l'agitation dans un lieu obscur. Ce phosphore peut être séparé par la filtration, lavé et conservé, et être ensuite brûlé ou transformé en acide phosphorique. Le liquide filtré contient de l'acide phosphoreux qui réduit très-vite la dissolution d'azotate d'argent.

Nous indiquerons plus loin le moyen de constater la présence de l'acide phosphoreux. Un point essentiel à observer dans l'emploi de cette méthode, c'est de placer le réfrigérant à l'abri des réflexions de la lumière émise par le fourneau sur lequel repose le ballon ; aussi convient-il d'isoler le fourneau par un grand écran muni d'une petite ouverture par laquelle passe le tube à dégagement. On peut adopter la disposition ci-jointe (fig. 4), indiquée par MM. Tardieu et Roussin.

Un certain nombre de substances volatiles s'opposent à la phosphorescence. L'alcool, l'éther, l'essence de térébenthine, la créosote, l'ammoniaque, sont dans ce cas. L'alcool et l'éther, qui sont très-volatils, n'entravent le phénomène que dans les premiers instants, mais l'essence de térébenthine l'empêche totalement. L'ammoniaque ne nuit point, puisque l'on ajoute dans le but de la saturer de l'acide sulfurique, et cette précaution ne doit pas être négligée, surtout si l'on opère sur des matières ayant subi un commencement d'altération.

La présence simultanée dans les organes ou les vomissements de phosphore et de créosote est très-rare ; l'essence de térébenthine étant employée comme contre-poison du phosphore peut se rencontrer avec les matières organiques ; si ce cas se présentait, on recueillerait les produits condensés dans l'azotate d'argent, et l'on traiterait le phosphore d'argent par un des procédés que nous ferons connaître plus loin. Comme alors on ne pourrait pas constater les lueurs

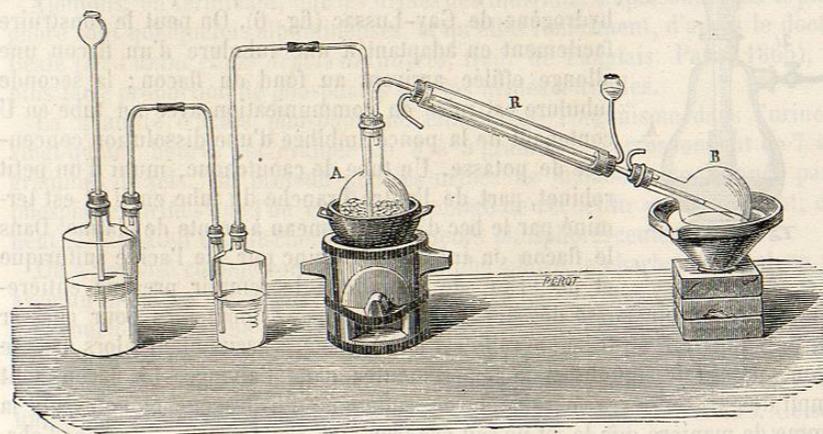


FIG. 5.

phosphorescentes, il vaudrait mieux opérer dans un courant d'acide carbonique ; c'est aussi ce que l'on fait lorsque la quantité de phosphore est très-faible : on évite ainsi en partie l'oxydation du phosphore par l'air qui pénètre dans le tube de l'appareil. On place les matières suspectes dans un ballon avec de l'eau (fig. 5), si cela est nécessaire, pour former une bouillie, on acidule par l'acide sulfurique. Au moyen d'un tube de verre plongeant au fond du ballon, on fait arriver un courant d'acide carbonique lavé ; ce gaz sort par un second tube et traverse un réfrigérant qui s'engage dans un petit ballon fermé par un bouchon ; un tube recourbé part de ce ballon et amène le gaz dans un tube à boules contenant une dissolution d'azotate d'argent. Lorsque tout l'appareil est rempli d'acide carbonique, on chauffe le ballon et l'on distille une portion du liquide, en continuant le dégagement d'acide carbonique. Dans le récipient on trouve le phosphore sous forme pulvérulente ou en petits globules sous l'eau. Il est quel-

quelquefois possible de le recueillir sur un filtre et de le peser. Le tube à boules peut renfermer du phosphore d'argent noir et de l'acide phosphorique : par la filtration on sépare le phosphore d'argent que l'on soumet à diverses épreuves, ou bien on traite le contenu du tube par l'acide azotique, de manière à transformer tout en acide phosphorique ; on précipite l'argent par l'acide chlorhydrique, on filtre, on lave, on concentre le liquide filtré et l'on précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Cet appareil est un peu compliqué peut-être pour des experts éloignés des grands centres de population et n'ayant pas à leur disposition des laboratoires bien complets. On pourrait le simplifier en mettant le ballon contenant les matières suspectes en communication avec un flacon ou une éprouvette renfermant une dissolution d'azotate d'argent.

La propriété que possède le phosphore de rendre la flamme de l'hydrogène verte a été mise à profit par M. Dusart pour la recherche du phosphore. Cette

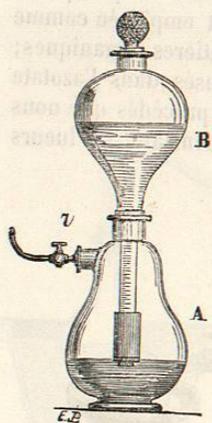


FIG. 6.

méthode, perfectionnée par M. Blondlot, consiste à placer les matières suspectes dans un appareil de Marsh, un peu spacieux à cause de la mousse qui se produit, et à faire passer l'hydrogène et l'hydrogène phosphoré produits dans une dissolution d'azotate d'argent. Ce phosphore lavé est introduit dans un second appareil de Marsh modifié, et qui est construit sur le principe de la lampe à hydrogène de Gay-Lussac (fig. 6). On peut le construire facilement en adaptant à une tubulure d'un flacon une allonge effilée arrivant au fond du flacon ; la seconde tubulure est mise en communication avec un tube en U contenant de la ponce imbibée d'une dissolution concentrée de potasse. Un tube de caoutchouc, muni d'un petit robinet, part de l'autre branche du tube en U et est terminé par le bec d'un chalumeau à pointe de platine. Dans le flacon on introduit du zinc pur, de l'acide sulfurique et de l'eau, de manière à le remplir presque entièrement. Après avoir laissé dégager l'hydrogène assez longtemps pour chasser l'air de l'appareil, on ferme le robinet ; l'hydrogène, s'accumulant alors dans le flacon, presse le liquide et le fait remonter dans l'allonge. Le flacon étant rempli de gaz, on ouvre le robinet, on enflamme l'hydrogène et l'on règle la flamme de manière que le jet ne soit pas trop fort. Celle-ci, observée dans l'obscurité, doit être incolore, ne point présenter de coloration vert émeraude en l'écrasant contre une soucoupe de porcelaine.

L'hydrogène ayant été reconnu exempt de phosphore, on jette dans l'allonge le phosphore d'argent recueilli précédemment, et l'on recommence l'opération que nous venons de décrire. Si le précipité est réellement du phosphore, on voit très bien la coloration *vert émeraude* de la flamme.

Si le zinc renfermait du soufre, la flamme vert émeraude du phosphore pourrait être masquée par une flamme bleue due à la combustion du soufre. Voilà pourquoi il est indispensable de faire passer le gaz dans un tube contenant de la ponce imprégnée de potasse.

Lorsqu'on n'a pas à sa disposition un bec de platine, on peut se servir d'un tube de verre effilé sans avoir à craindre que la flamme verte soit masquée par la coloration jaune due à la soude du verre. Il faut alors recourber le tube et le plonger dans un petit vase contenant du mercure ; si l'extrémité effilée du tube vient sortir au niveau du mercure, le gaz brûle avec la flamme verte. C'est une

très-bonne disposition que l'on ne saurait trop recommander pour se mettre à l'abri de l'influence de la soude toutes les fois que l'on veut examiner la coloration de la flamme d'un gaz.

L'acide phosphoreux peut avoir remplacé, dans beaucoup de cas, le phosphore libre par suite de l'oxydation de celui-ci sous l'influence de l'oxygène atmosphérique. On a indiqué pour le reconnaître les dissolutions d'indigo, de sulfate de sesquioxyde de manganèse, qui se trouvent décolorées ; le sulfate de cuivre et l'azotate d'argent qui donnent des phosphures. Ces phosphures recueillis, lavés et traités par le cyanure de potassium, donnent de l'hydrogène phosphoré. Ces procédés et d'autres que je passe sous silence présentent des difficultés pratiques qui les font abandonner. Il est plus simple de suivre la marche qui a été décrite plus haut à l'occasion du procédé Dusart. J'ajouterai seulement que la présence de certaines matières organiques empêchant la coloration de la flamme verte, il convient de faire d'abord passer le gaz dans l'azotate d'argent et de traiter le phosphore dans l'appareil modifié de M. Blondlot.

MM. Cristofle et Beilstein ont proposé d'observer la flamme de l'hydrogène au spectroscope pour reconnaître le phosphore. On observe deux raies vertes à la droite de la raie de la soude et une troisième moins visible entre les deux précédentes et la raie de la soude. Elles se confondent presque avec les raies du baryum.

Ajoutons, en terminant, que les urines des individus empoisonnés par le phosphore sont quelquefois albumineuses, et qu'elles renferment, d'après le docteur Beale (*De l'urine et des dépôts urinaires*, trad. de l'anglais. Paris, 1865), une plus forte proportion de phosphates que les urines normales.

La quantité d'acide phosphorique éliminé de l'organisme dans l'urine en vingt-quatre heures est évaluée de 3 à 5 grammes, correspondant de 7 à 10 grammes de sels. On prétend que les urines de malades empoisonnés par le phosphore, urines que l'on est souvent obligé de recueillir en les sondant, donnent, à l'appareil de Mitscherlich, des lueurs phosphorescentes.

On a proposé comme contre-poison du phosphore le charbon animal en pâte avec un mucilage de gomme, ou bien un sel de cuivre qui étant réduit forme une couche métallique sur le phosphore et le préserve de l'oxydation. Cependant l'essence de térébenthine donne de meilleurs résultats. D'après MM. Köhler et Schimpf, le phosphore en agissant sur l'essence de térébenthine aérée produit une combinaison phosphorée inoffensive et éliminable par les urines. Ce serait l'acide térébenthophosphoreux, matière cristalline soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, les alcalis, et fondant vers 50 degrés.

Arsenic.

L'arsenic existe en abondance dans la nature ; il se rencontre à l'état natif, à l'état de sulfure ou d'arsénio-sulfure. Réduit en poudre, l'arsenic natif est vendu sous les noms de *mort aux-mouches* ou de *mine de cobalt* ou de *cobalt*.

L'arsenic est d'un gris d'acier et possède un éclat métallique ; sa structure est cristalline ; il est cassant et peut être facilement réduit en poudre. L'arsenic se volatilise sans fondre à la pression ordinaire ; chauffé à l'air, il produit des fumées blanches d'acide arsénieux, et il répand une odeur d'ail caractéristique. Il brûle dans l'oxygène avec une flamme bleuâtre. Sa densité est de 5,7 à 5,9.

Exposé à l'air, il perd son éclat et devient gris noir par suite de la formation

d'une couche mince de sous-oxyde d'arsenic. Conservé dans l'eau, il forme un peu d'acide arsénieux qui se dissout et rend ce liquide vénéneux. On ne peut conserver l'arsenic brillant que dans l'eau bouillie ou dans l'eau contenant un peu de chlore.

A la température ordinaire, il brûle dans le chlore et forme des vapeurs épaisses de chlorure d'arsenic.

L'acide azotique le transforme à chaud d'abord en acide arsénieux, puis, si l'acide est concentré, en acide arsénique.

Les arsénures alcalins sont décomposés par l'eau et dégagent de l'hydrogène arsénié qui noircit les sels d'argent et de cuivre.

Les arsénures, traités par l'eau régale ou par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique, se transforment en acide arsénique.

L'acide arsénieux se rencontre dans le commerce sous forme de poudre blanche ou de masses vitreuses ou opaques, cassantes et d'une cassure conchoïde. Cet acide se volatilise facilement sans répandre l'odeur alliécée de l'arsenic, à moins qu'il ne soit chauffé avec un corps réducteur comme le charbon ou une lame de fer rouge.

L'acide arsénieux est peu soluble dans l'eau; il est plus soluble dans l'eau bouillante que dans l'eau froide; son meilleur dissolvant est l'acide chlorhydrique. Lorsqu'il se sépare de ses dissolutions, il se dépose en octaèdres ou en tétraèdres transparents.

L'acide arsénieux, chauffé avec l'acide chlorhydrique, forme du chlorure d'arsenic qui se volatilise. Si dans une dissolution d'acide chlorhydrique arsénieux on fait passer un courant de chlore, il se fait de l'acide arsénique qui n'est pas volatil. Bouilli avec de l'acide azotique étendu, il se transforme très-difficilement en acide arsénique. La transformation se fait avec l'acide azotique concentré et mieux encore avec l'eau régale. Il se sépare souvent en gros cristaux octaédriques d'une dissolution dans l'ammoniaque. L'acide arsénieux est un corps réducteur par excellence; il réduit l'acide iodique, les dissolutions d'or; il décolore le permanganate de potasse.

Les arsénites alcalins sont solubles dans l'eau. Tous les autres sont insolubles ou peu solubles; mais ils se dissolvent dans les acides étendus.

L'acide arsénieux ne donne pas de précipité avec les dissolutions de chlorure de baryum, de chlorure de calcium; mais si l'on sature l'acide par l'ammoniaque, le précipité se forme; ce précipité est soluble dans une dissolution de sel ammoniacal.

Le sesquioxyde de fer hydraté précipite complètement l'acide arsénieux de sa dissolution dans l'eau. La magnésie produit le même effet.

L'azotate d'argent donne avec l'acide arsénieux un louche blanc jaunâtre; mais si l'on sature l'acide avec une quantité très-faible d'ammoniaque, il se forme un précipité jaune d'arsénite d'argent soluble dans l'acide azotique étendu et dans les sels ammoniacaux.

Le sulfate de cuivre ne trouble presque pas la dissolution d'acide arsénieux; mais en saturant l'acide libre par l'ammoniaque ou la potasse, il se forme un précipité vert serin d'arsénite de cuivre (vert de Scheele) caractéristique, soluble dans l'ammoniaque et dans un excès de potasse.

L'hydrogène sulfuré forme avec l'acide arsénieux un précipité jaune de sulfure d'arsenic, lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique; ce sulfure est soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque, dans l'ammoniaque et dans les dissolutions de potasse ou d'un carbonate alcalin, ce qui permet de le distinguer du sulfure de cadmium. Plusieurs arsénites produisent par la chaleur de l'arsenic et se

transforment en arséniates; plus la base est forte, plus cette transformation a lieu facilement.

Acide arsénique. — L'acide arsénique anhydre forme une masse blanche, opaque, très-soluble dans l'eau, avec laquelle il se combine pour donner des cristaux. Cet acide est facilement décomposable par la chaleur en acide arsénieux et en oxygène. L'acide sulfureux le réduit facilement; l'hydrogène naissant le transforme en hydrogène arsénié; mais la décomposition est moins rapide qu'avec l'acide arsénieux. L'hydrogène sulfuré agit lentement sur lui; il forme d'abord de l'acide arsénieux avec dépôt de soufre, puis il se dépose du sulfure jaune. Une dissolution d'arséniate neutre de potasse ne précipite pas par l'hydrogène sulfuré; le biarséniate donne après quelques minutes un précipité jaune.

Les arséniates alcalins sont solubles dans l'eau. L'arséniate double de magnésie et d'ammoniaque est à peu près insoluble dans les sels ammoniacaux, caractère qui rapproche l'acide arsénique de l'acide phosphorique.

Les arséniates donnent avec l'azotate d'argent un précipité rouge brique soluble dans l'acide azotique et dans l'ammoniaque en excès.

Le sulfate de cuivre produit un précipité bleu verdâtre d'arséniate de cuivre.

L'acide sulfhydrique ne précipite pas les dissolutions alcalines ou neutres des arséniates; il convient auparavant d'ajouter de l'acide sulfureux et de l'acide chlorhydrique et de chauffer légèrement. Après cela, l'addition de l'acide sulfhydrique précipite tout l'arsenic à l'état de sulfure.

Le sulfhydrate d'ammoniaque forme un sulfarséniure ammoniacal soluble, mais l'addition de l'acide chlorhydrique en précipite le sulfure d'arsenic, soluble dans l'ammoniaque.

Parmi les composés arsenicaux, nous avons encore à citer les sulfures, connus sous les noms d'*orpiement* et de *réalgar*, ou d'*orpin* jaune et d'*orpin* rouge. En général, les sulfures d'arsenic sont jaunes, rouges ou noirs. Chauffés dans un petit tube ils fondent et se subliment. Projetés sur les charbons ardents, ils répandent l'odeur caractéristique d'ail, en même temps que celle de l'acide sulfureux. Traités par le flux noir, ils donnent lieu à de l'arsenic sublimé et à un sulfure alcalin fixe. Les sulfures d'arsenic sont solubles dans les sulfures alcalins; cette dissolution, additionnée d'acide sulfureux en excès, renferme, après l'ébullition, l'arsenic à l'état d'acide arsénieux.

Les sulfures d'arsenic, en raison de leur insolubilité, sont moins vénéneux que l'acide arsénieux et l'acide arsénique. L'arsenic forme la base d'un grand nombre de préparations pharmaceutiques dont nous ne pouvons ici que rappeler les noms. Les pilules asiatiques, les pilules de Barton et les pilules sédatives, le savon de Becœur, la solution de Fowler, ont pour base l'acide arsénieux. La poudre caustique du frère Cosme ou de Rousselot contient de l'acide arsénieux et du cinabre. Les solutions de Pearson et de Bielt contiennent des arséniates de soude, d'ammoniaque ou de fer.

Recherche de l'arsenic dans les empoisonnements. — De tous les composés arsenicaux, l'acide arsénieux est le plus employé dans un but criminel, et, comme il est peu soluble dans l'eau, il peut arriver qu'une partie de cet acide reste à l'état solide dans les matières suspectes. Pour le trouver dans ce cas, on examine bien attentivement les matières en les retournant dans tous les sens, et si l'on aperçoit des grains blancs, on les enlève avec une pince et on les dépose sur du papier à filtre. Après ce premier examen, on délaye les matières suspectes avec un peu d'eau; on laisse reposer, on décante le liquide et l'on remarque si l'on ne voit pas dans le résidu de petits grains blancs, durs. Admettons que par l'un ou l'autre de ces moyens on ait trouvé cette substance solide,