

ou bien qu'on ait à examiner parmi les objets remis par la justice une poudre blanche. Pour reconnaître la présence de l'acide arsénieux, on la soumet aux épreuves suivantes :

1° On projette une portion de la poudre sur des charbons incandescents : si la substance est arsenicale, il se dégage des fumées blanches répandant l'odeur caractéristique d'ail.

2° On place (fig. 7) un fragment de la substance à l'extrémité *a* d'un tube de verre effilé et bouché; on met par-dessus quelques morceaux de charbon *c* que l'on chauffe à la lampe; lorsque le charbon est rouge, on chauffe le tube en *a*,

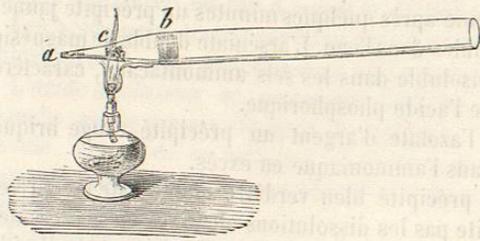


FIG. 7.

et s'il y a de l'acide arsénieux, il se forme en *b* un anneau brillant d'arsenic.

3° Quelquefois on mélange la poudre avec du flux noir ou avec du carbonate de soude sec et du charbon, et l'on chauffe comme précédemment. L'anneau brillant d'arsenic peut facilement être déplacé par l'action de la chaleur.

4° L'anneau étant bien isolé, on laisse refroidir le tube, et par un trait de lime on sépare la portion du tube contenant l'arsenic; ce tube étant incliné à 30 ou 35 degrés, on chauffe la tache à l'aide de la lampe; par suite du courant d'air qui s'établit, l'arsenic s'oxyde et se transforme en acide arsénieux blanc qui se condense un peu plus haut; on s'assure que c'est bien de l'acide arsénieux en traitant le tube par une petite quantité d'eau acidulée par l'acide chlorhydrique. La dissolution doit précipiter en jaune par l'addition de l'acide sulfurique et en vert par le sulfate de cuivre très-légèrement ammoniacal.

5° On chauffe dans une boule soufflée à l'extrémité d'un tube la matière à examiner avec quatre ou cinq fois son poids d'un mélange de parties égales de carbonate de soude sec et de cyanure de potassium. Le mélange ne doit occuper que le tiers environ de la boule et le tube doit être parfaitement sec. En chauffant fortement la boule, l'arsenic se volatilise et forme un anneau brillant d'une grande netteté.

L'emploi du cyanure de potassium fournit d'excellents résultats et s'applique à tous les composés arsenicaux. Si l'on chauffe le mélange dans un courant d'acide carbonique sec, on peut obtenir un dépôt miroitant très-visible avec 1 dixième de milligramme de sulfure d'arsenic.

6° Pour reconnaître les plus petites quantités d'acide arsénieux, on met dans un petit tube un fragment de la substance à essayer avec le double d'acétate de potasse ou de soude. Si l'on chauffe, il se dégage une odeur forte particulière, très-désagréable, caractéristique de cacodyle.

Les solutions suspectes, soumises directement aux réactifs, peuvent indiquer la présence de l'arsenic si elles ne contiennent pas de matière organique. Mais si elles proviennent des matières des vomissements ou des organes de la victime, on peut essayer, avant la destruction de la matière organique, la dialyse, qui indiquera en même temps si l'arsenic est à l'état d'acide arsénieux ou d'acide arsénique.

A cet effet, on place les matières suspectes dans le dialyseur que nous avons déjà décrit page 275, et l'on fait flotter celui-ci dans un vase contenant de l'eau distillée; au bout de vingt-quatre heures, on concentre cette eau à une base tem-

pérature, on l'acidule par l'acide chlorhydrique et on la traite par l'acide sulfhydrique. Il se forme du sulfure d'arsenic s'il y a en dissolution un composé arsenical. Ce procédé donne de bons résultats avec l'acide arsénieux ou l'acide arsénique qu'on ajoute à des matières organiques; mais dans les recherches chimico-légales les résultats ne sont pas aussi nets, et souvent même on ne retrouve pas l'arsenic qui a formé avec les matières organiques, pendant son passage à travers le corps, des composés insolubles, ou qui a pu se transformer en sulfure. Nous avons également constaté que l'acide arsénieux, dissous dans les corps gras, ne donnait rien au dialyseur. Il ne faudrait donc pas d'une pareille épreuve conclure à l'absence d'arsenic; il est indispensable de reprendre les matières du dialyseur et de les traiter par les procédés décrits ci-après.

Depuis 1853, Schneider a proposé un procédé pour la recherche de l'acide arsénieux fondé sur la formation et la volatilisation du chlorure d'arsenic. La présence des matières organiques n'empêche pas la réaction si l'opération est bien conduite. Pour cela on coupe la substance à examiner en morceaux que l'on place dans une cornue tubulée; on y ajoute des fragments de chlorure de sodium fondu et de l'eau de manière à recouvrir le mélange. On adapte à la cornue un tube qui plonge dans une éprouvette remplie d'eau, ou bien encore on met la cornue en communication, par l'intermédiaire d'un ballon vide, avec un tube à boules contenant de l'eau. La cornue est surmontée d'un entonnoir à robinet renfermant de l'acide sulfurique. Au moyen du robinet on fait couler un peu d'acide sulfurique et l'on chauffe la cornue très-modérément. L'acide chlorhydrique qui se dégage entraîne du chlorure d'arsenic, qui, au contact de l'eau du récipient, se transforme en acide arsénieux. On fait couler de temps en temps de l'acide sulfurique et l'on s'assure que tout l'acide arsénieux a été chassé de la matière organique en essayant un peu du liquide qui distille, avec l'acide sulfhydrique. Il se forme un précipité jaune tant qu'il y a de l'acide arsénieux.

On évite la production d'acide sulfureux en n'employant qu'un équivalent d'acide sulfurique pour un de chlorure de sodium. Un excès d'acide sulfurique est nuisible. Lorsque l'opération est terminée, on précipite le contenu de l'éprouvette ou du récipient par l'acide sulfhydrique; il se forme du sulfure d'arsenic qu'on recueille sur un filtre, qu'on peut au besoin peser après l'avoir desséché, ou transformer en arsenic par le cyanure de potassium.

Les matières des vomissements, le lait, l'urine, contenant de l'acide arsénieux, donnent de bons résultats par ce procédé; mais il faut que l'arsenic se trouve à l'état d'acide arsénieux; l'acide arsénique ne fournirait pas de chlorure d'arsenic dans ces conditions. On serait obligé de le transformer auparavant en acide arsénieux au moyen de l'acide sulfureux ou d'un sulfite alcalin, et afin que l'acide sulfureux en excès ne complique pas la réaction de l'hydrogène sulfuré sur le liquide distillé, on ajoute dans la cornue une petite quantité de sesquichlorure de fer avant d'opérer la distillation.

On a proposé, au lieu d'acide sulfurique et de chlorure de sodium, d'employer de l'acide chlorhydrique concentré versé sur les matières suspectes et de distiller le tout. Il faut dans ce cas pousser plus loin la distillation, en sorte que le contenu de la cornue noircisse beaucoup avant que tout l'arsenic se soit volatilisé.

L'emploi du procédé de Schneider exige que l'appareil soit bien monté afin de ne pas perdre le chlorure d'arsenic qui est très-volatil. Dans des mains peu exercées cette méthode, bonne en elle-même, peut conduire à de mauvais résultats.

Les procédés que nous venons de décrire s'appliquent à la recherche de l'acide arsénieux, mais si les matières suspectes contiennent un composé arse-

nical insoluble, il faut, de toute nécessité, arriver à la destruction de la matière organique. Nous avons déjà fait observer qu'après avoir opéré par la dialyse, il convient de soumettre les matières à cette nouvelle épreuve. On peut employer, pour détruire les matières organiques renfermant de l'arsenic, les divers procédés que nous avons déjà décrits (page 271). Mais nous rappellerons que le procédé de la carbonisation par l'acide sulfurique peut produire une perte d'arsenic si les matières suspectes contiennent du chlorure de sodium; il faut opérer alors dans une cornue et condenser les produits distillés; cette opération devient très-longue, difficile à surveiller pour éviter le boursoufflement; aussi opère-t-on habituellement dans une capsule; il y a donc une cause de perte. On peut l'éviter en ajoutant de temps en temps au mélange une petite quantité d'acide azotique qui, ramenant l'acide arsénieux à l'état d'acide arsénique, empêche sa transformation en chlorure d'arsenic volatil. Le charbon sec et friable étant obtenu, on le broie dans un mortier, puis on le chauffe avec de l'eau régale ou de l'acide azotique; on ajoute de l'eau et l'on filtre; on lave à l'eau chaude. Le liquide filtré est évaporé avec de l'acide sulfurique jusqu'à disparition complète d'odeur nitreuse. On l'étend ensuite d'eau et on le soumet à l'appareil de Marsh.

M. Blondlot a fait remarquer que pendant la carbonisation au moyen de l'acide sulfurique, il peut se former du sulfure d'arsenic qui reste dans le charbon. Il conseille de laver le charbon à l'eau ammoniacale, d'évaporer et de reprendre le résidu par l'acide azotique. On reprend par l'eau, et l'on ajoute cette dissolution au liquide provenant du premier traitement du charbon sulfurique.

En ajoutant à l'acide sulfurique de l'acide azotique, comme nous l'avons indiqué, il ne doit pas se produire de sulfure d'arsenic; et en admettant même qu'il s'en soit formé, le traitement du charbon par l'eau régale doit le détruire.

D'après M. Ar. Gautier, il convient d'opérer de la manière suivante pour ne perdre aucune trace d'arsenic. On prend, par exemple, 100 grammes de matière en morceaux dans une capsule de 600 centimètres cubes et on les chauffe avec 30 grammes d'acide azotique; lorsque la masse est visqueuse on retire du feu, on ajoute 6 grammes d'acide sulfurique et l'on chauffe jusqu'à ce que la masse tende à s'attacher au fond du vase; on projette goutte à goutte 15 grammes d'acide azotique; le tout se reliquifie. On chauffe jusqu'à ce que la matière commence à se carboniser. Le résidu noir est pulvérisé et épuisé par l'eau bouillante. Au liquide chaud, généralement couleur madère, on ajoute quelques gouttes de bisulfite de soude et l'on précipite par l'acide sulfhydrique.

Dans la destruction par l'azotate de potasse, il faut reprendre le résidu du creuset par l'eau acidulée par l'acide sulfurique, et évaporer de manière à chasser complètement les produits nitreux. Le résidu de l'évaporation repris par l'eau est propre à être introduit dans l'appareil de Marsh ou à être traité par l'acide sulfhydrique.

Parmi les procédés les plus employés actuellement, nous indiquerons l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse, qui transforment le composé arsenical en acide arsénique.

Il arrive souvent que le liquide provenant de ce traitement mousse dans l'appareil de Marsh, il est donc important de détruire le mieux possible la matière organique.

Quel que soit le procédé que l'on suive pour détruire la matière organique, il faut s'assurer que les réactifs sont exempts d'arsenic, et l'on y parvient facilement en faisant une opération semblable à blanc et en soumettant les produits aux mêmes épreuves que les matières suspectes. Pour l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique, il suffit de les essayer directement à l'appareil de Marsh.

L'appareil de Marsh est basé sur ce que, si dans un appareil dégageant de l'hydrogène on introduit un composé oxydé d'arsenic, il se dégage, outre de l'hydrogène, de l'hydrogène arsénié gazeux d'une odeur alliécée très-forte; ce gaz hydrogène arsénié se décompose par la chaleur seule en hydrogène et en arsenic. Ce gaz brûle avec une flamme blanchâtre et produit une fumée blanche d'acide arsénieux. Si l'on place dans la flamme un corps froid, une soucoupe de porcelaine par exemple, il se dépose de l'arsenic sous forme de taches brunes ou noires, selon leur épaisseur.

Cet appareil, depuis qu'il a été indiqué par Marsh, en 1836, a subi diverses modifications que nous ne croyons pas utile de reproduire, son emploi étant devenu classique. L'appareil dont on se sert aujourd'hui est celui qui a été adopté par l'Académie des sciences. Il se compose d'un flacon à deux ouvertures: à l'une est adapté un tube droit descendant jusqu'au fond du vase; à l'autre se trouve un tube recourbé à angle droit et communiquant avec un tube plus large rempli d'amiante. A ce tube on en a adapté un autre de verre peu fusible, de 2 à 3 millimètres de diamètre et effilé à son extrémité. Il est enveloppé d'une feuille de clinquant sur une partie de sa longueur, destinée à être chauffée par une lampe ou une grille à charbon.

Dans le flacon, on dégage de l'hydrogène au moyen du zinc, de l'acide sulfurique et de l'eau. Après avoir laissé dégager assez de gaz pour chasser l'air de l'appareil, on chauffe le petit tube entouré de clinquant pendant un quart d'heure environ. Si après ce temps il ne s'est formé aucune tache dans le tube, on retire le feu et l'on enflamme le gaz; on approche une soucoupe de porcelaine et on l'incline de manière à aplatir la flamme; si aucune tache ne se dépose sur la soucoupe, cela indique que les réactifs sont exempts d'arsenic. On chauffe de nouveau le clinquant et l'on introduit le liquide à examiner par le tube qui plonge au fond du flacon. Ce liquide étant acide, le dégagement de gaz devient plus intense; il ne faut donc introduire le liquide que par petites portions, pour ne pas rendre le dégagement de gaz trop tumultueux, ce qui occasionnerait une perte d'arsenic.

Il se forme dans le tube, et à une petite distance de la portion chauffée, un anneau brillant d'arsenic; on peut même obtenir des taches sur la porcelaine

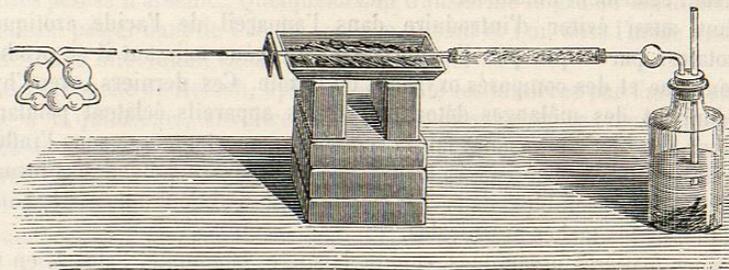


FIG. 8.

en enflammant le gaz à l'extrémité du tube et en retirant le feu qui chauffe le clinquant. Pour obtenir les taches, la flamme doit être courte; si elle était trop forte, la porcelaine s'échaufferait trop vite et l'arsenic se volatiliserait sans se déposer; par la même raison, il faut changer souvent la position de la soucoupe, et si elle s'échauffe trop en prendre une froide.

Si le tube de verre étroit est chauffé sur une grande longueur et si le dégagement de gaz n'est pas rapide, on décompose complètement l'hydrogène arsénié, et à l'extrémité du tube on n'obtient aucune tache.

Au lieu d'obtenir un seul anneau, il est préférable de changer de temps en temps la place du feu, de manière à produire plusieurs anneaux.

Les matières organiques solubles introduites dans l'appareil de Marsh produisent une mousse abondante qui arrête la marche de l'opération; il convient donc de les détruire. La glycérine cependant ne produit pas de mousse.

Les anneaux brillants obtenus peuvent être reconnus pour de l'arsenic. On transforme l'arsenic en acide arsénieux en chauffant l'anneau dans un courant d'air; on sent alors l'odeur caractéristique d'ail. L'acide arsénieux produit et dissous dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique donnera du sulfure jaune par l'acide sulfhydrique et de l'arsénite vert par le sulfate de cuivre. Un des anneaux, traité par l'acide azotique, donnera de l'acide arsénique reconnaissable à la formation d'arséniate rouge d'argent. Cette transformation se fait très-bien avec les taches recueillies sur les soucoupes ou dans des capsules. Pour produire convenablement cette réaction, on humecte les taches d'acide azotique et l'on chauffe légèrement afin de transformer l'arsenic en acide arsénique, et de chasser l'excès d'acide azotique. On sature l'acide par une goutte d'ammoniaque, on chauffe pour chasser l'excès et l'on ajoute quelques gouttes d'azotate d'argent; il se forme un précipité rouge brique d'arséniate d'argent, soluble dans l'acide azotique et dans l'arséniate d'ammoniaque formé, *s'il y a peu d'azotate d'argent*.

Il est important de se rappeler ces circonstances pour la réussite de l'opération. Souvent l'addition du sel d'argent donne naissance à un précipité jaune d'arsénite d'argent, lorsque l'arsenic n'a été transformé qu'en acide arsénieux par l'acide azotique.

Avant d'aller plus loin, signalons que l'arsenic métallique et le sulfure d'arsenic seul ou dissous dans les oxydes alcalins ne produiraient rien à l'appareil de Marsh. Il ne faut donc pas introduire dans l'appareil de l'acide sulfureux ou des corps capables de le produire, car, sous l'influence de l'hydrogène naissant, il donne lieu à de l'acide sulfhydrique qui précipite l'arsenic à l'état de sulfure. La présence d'un sel de mercure arrête le dégagement de gaz. Les sels de cuivre sont également nuisibles.

Il faut aussi éviter d'introduire dans l'appareil de l'acide azotique ou des azotates, parce que par l'action de l'hydrogène naissant il se produit de l'ammoniaque et des composés oxygénés de l'azote. Ces derniers, avec l'hydrogène, donnent des mélanges détonants, et les appareils éclatent pendant les opérations. M. Blondlot a aussi fait la remarque importante que sous l'influence des produits nitreux, l'arsenic se transforme en hydrure solide, sous forme de flocons bruns, insolubles dans les acides; on n'obtient alors ni l'anneau métallique, ni les taches arsenicales.

Certaines matières organiques, comme le sucre, la gomme, l'alcool, en faible proportion, apportent un obstacle plus ou moins absolu à la formation de l'hydrure solide.

Partant de ces données, M. Blondlot propose d'introduire dans l'appareil de Marsh, au moment de l'expérience à blanc, une petite quantité de sucre dissous dans l'eau, qui empêchera la formation de l'hydrure dans le cas où l'acide sulfurique renfermerait des produits nitreux.

Le chlore libre donnerait naissance à de l'acide chlorhydrique, capable de produire une détonation au moment de sa formation.

L'acide sulfurique trop concentré, versé dans l'appareil de Marsh, donne souvent de l'oxysulfure de zinc qui produit des taches. Ces taches ne sont pas noires comme celles de l'arsenic et ne présentent pas les mêmes caractères. Il est d'ailleurs facile de ne pas les produire en étendant l'acide d'une certaine quantité d'eau.

Nous indiquerons, à l'occasion de l'antimoine, les moyens à l'aide desquels on peut distinguer les taches d'arsenic des taches d'antimoine.

L'hydrogène arsénié traversant une dissolution d'azotate ou de sulfate d'argent donne de l'argent métallique et de l'acide arsénieux qui reste dissous; la moindre trace de ce gaz trouble immédiatement la dissolution d'argent. Nous disposons habituellement les appareils de Marsh de manière à produire à volonté les taches ou les anneaux, ou à faire arriver le gaz dans une dissolution d'argent; si le dégagement de gaz est assez fort, les deux réactions peuvent avoir lieu simultanément.

M. Jacquelin a conseillé de détruire les matières organiques par le chlore, de chauffer pour dégager l'excès de chlore, de soumettre les liqueurs à l'appareil de Marsh et de décomposer l'hydrogène arsénié par le chlorure d'or. On se sert pour cela de l'appareil de l'Académie décrit page 289, à l'extrémité duquel est adapté un appareil laveur formé de six boules à moitié remplies de chlorure d'or, représentant 5 décigrammes d'or environ. L'hydrogène arsénié non réduit dans le tube chauffé se transforme en acide arsénieux et réduit l'or. L'opération terminée, on enlève le liquide du tube laveur et l'on réduit l'excès de chlorure d'or par l'acide sulfureux; on chauffe pour chasser l'excès de gaz et l'on fait passer un courant d'acide sulfhydrique qui forme du sulfure d'arsenic, que l'on peut peser après l'avoir lavé et séché à 100 degrés; son poids donnera la quantité d'arsenic contenue dans la substance, en tenant compte de l'arsenic condensé dans le tube à décomposition.

L'appareil de Marsh est souvent employé pour doser de petites quantités d'arsenic sans employer le chlorure d'or. On obtient un anneau; on coupe le tube à 1 ou 2 centimètres de chaque côté de l'anneau, on le pèse, on le lave à l'acide azotique, on le sèche et on le pèse de nouveau à une balance accusant le dixième de milligramme. Si la proportion d'arsenic est très-faible, on obtient des taches sur les soucoupes et on les compare à des taches produites par des quantités pesées d'arsenic. Quelquefois on transforme le gaz en acide arsénique en le faisant passer dans de l'acide azotique fumant et l'on dose l'acide arsénique à l'aide d'une dissolution titrée d'acétate d'urane.

Dans le procédé de Reinch, après avoir traité les matières par l'acide chlorhydrique à 1 quinzième, on filtre, et dans la dissolution convenablement concentrée on immerge des lames de cuivre bien décapées; au bout de quelques instants, ces lames se recouvrent d'une couche gris de fer, qui s'exfolie en petites écailles si le dépôt devient abondant. En lavant les lames et les chauffant avec une dissolution ammoniacale, le dépôt se détache et se sépare en paillettes: c'est de l'*arséniure de cuivre*. Si on le chauffe dans un courant d'air, il se produit un peu d'acide arsénieux. C'est un mauvais procédé.

Plusieurs chimistes allemands rejettent la séparation directe de l'arsenic au moyen de l'appareil de Marsh, et aiment mieux produire du sulfure d'arsenic. La matière organique étant détruite, on fait passer dans les dissolutions un courant d'acide sulfhydrique jusqu'à ce que la liqueur sente fortement ce gaz. Le sulfure obtenu est jeté sur un petit filtre. Ce sulfure n'est pas pur ordinairement; il peut contenir une forte proportion de matière organique, ce qui arrive lorsque les matières contiennent beaucoup de matière grasse. L'hydro-

gène sulfuré les précipite souvent sous forme de précipité jaunâtre qui ressemble beaucoup au sulfure d'arsenic.

On sépare la plus grande partie de la matière organique en lavant le précipité sur le filtre avec de l'ammoniaque; le sulfure d'arsenic se dissout, et par l'évaporation au bain-marie on l'obtient à l'état de pureté.

Fresenius indique, pour séparer l'arsenic du sulfure, de mélanger celui-ci avec parties égales de carbonate de soude sec et de cyanure de potassium, et de chauffer le mélange dans un courant d'acide carbonique sec. L'arsenic se volatilise et vient se condenser à l'extrémité du tube dans lequel le mélange était placé.

Si la proportion d'acide est forte, ce procédé donnera de bons résultats; mais nous pensons que la préférence doit être accordée à l'appareil de Marsh, dont la sensibilité est supérieure.

La recherche de l'arsenic dans les cas d'empoisonnement doit porter principalement sur le cerveau, le foie, la rate, les reins et les urines.

On a déjà signalé, tome I, page 667, les accidents causés par des bonbons ou des jouets d'enfants, par des substances alimentaires enveloppées dans des papiers verts colorés par le vert de Scheele ou le vert de Schweinfurt. Nous avons eu plusieurs fois l'occasion d'examiner des enveloppes de papier à cigarettes colorées par les mêmes sels. Il y a quelques années, M. Gmelin a appelé l'attention des savants sur les effets fâcheux résultant du séjour dans des appartements tapissés avec des papiers arsenicaux. Krahmer, Philips, Abel, Taylor, attribuent l'intoxication aux poussières absorbées. Gmelin, Louyet, Basedow, Mohr, Fleck, Hodges, l'expliquent par la production de gaz arsenicaux. Dans tous les cas, pour reconnaître si un papier est coloré par un composé arsenical, on peut en brûler un fragment et l'on sentira immédiatement l'odeur alliée de l'arsenic, ou bien l'humecter avec de l'acide sulfhydrique ou un sulfure. Le vert arsenical, contenant du cuivre, noircit par ce réactif, et c'est déjà une présomption de la présence de l'arsenic. Pour s'en convaincre, on traite un morceau de papier par l'acide sulfurique concentré, ou on le fait digérer à une basse température avec de l'acide chlorhydrique, on étend d'eau et l'on verse ce liquide dans un appareil de Marsh. Il ne conviendrait pas, comme on l'a quelquefois conseillé, d'incinérer le papier dans une capsule et d'essayer la cendre obtenue; on s'exposerait à perdre l'arsenic et à ne rien obtenir par les essais subséquents. D'ailleurs les papiers contiennent souvent de fortes proportions de sulfates de baryte ou de chaux, qui produisent des sulfures par la calcination. Leur présence dans l'appareil de Marsh s'oppose à la constatation de l'arsenic.

Dans les expertises chimico-légales, on peut avoir à rechercher si les terres des cimetières contiennent de l'arsenic. Cette question a déjà été développée à un autre point de vue, tome I, pages 726 et suivantes.

Si l'on veut rechercher l'arsenic dans les terres, on en délaye 1 ou 2 kilogrammes dans l'eau, on ajoute de la potasse caustique pour rendre la dissolution très-alcaline; on fait bouillir pendant une demi-heure en remuant souvent le contenu du vase; on filtre, on sature par l'acide sulfurique, et l'on évapore à siccité pour détruire les matières organiques; on reprend par l'eau, et dans la dissolution on fait passer un courant d'acide sulfhydrique. Par le repos, le sulfure d'arsenic se dépose s'il y a dans la terre un composé arsenical.

Les réactifs employés dans la recherche de l'arsenic et qui peuvent contenir ce corps sont le zinc et les acides sulfurique et chlorhydrique. On peut facilement se procurer du zinc pur. Quant aux acides, on les rencontre souvent arsenicaux depuis l'emploi des pyrites pour la fabrication de l'acide sulfurique.

On purifie l'acide chlorhydrique en le laissant en contact avec des fragments d'étain pendant quelques heures: il se forme du protochlorure d'étain qui réduit l'arsenic; on laisse déposer, on décante et l'on distille l'acide sur un morceau d'étain. M. Engel a proposé l'emploi de l'acide hypophosphoreux ou d'un hypophosphite: par l'action de la chaleur l'arsenic se précipite complètement; on décante et l'on distille l'acide. Cependant, ce qu'il y a de plus convenable, c'est de préparer l'acide chlorhydrique en traitant le sel marin par l'acide sulfurique exempt d'arsenic.

L'acide sulfurique renferme l'arsenic à l'état d'acide arsénieux ou d'acide arsénique. Dans tous les cas, on peut le ramener à l'un ou à l'autre de ces états. Pour l'avoir à l'état d'acide arsénieux, on peut le faire bouillir avec un fragment de charbon qui produit de l'acide sulfureux et fait passer l'acide arsénique à l'état d'acide arsénieux; on fait ensuite passer dans l'acide sulfurique chauffé au bain-marie un courant d'acide chlorhydrique qui entraîne tout l'arsenic à l'état de chlorure. On chauffe ensuite l'acide sulfurique à 150 degrés; il est exempt d'arsenic.

On peut au contraire ramener tout l'arsenic à l'état d'acide arsénique afin de le rendre fixe et distiller l'acide sulfurique. MM. Bussy et Buignet ont conseillé d'ajouter à l'acide un peu d'acide azotique et du sulfate d'ammoniaque, afin de détruire les produits nitreux. On distille l'acide en ne recueillant que les trois quarts. L'arsenic reste dans la cornue à l'état d'acide arsénique. On a proposé pour le même usage le bioxyde de manganèse ou le bichromate de potasse.

#### Antimoine.

Ce corps est blanc, cassant, à grains plus ou moins fins; sa surface présente des cristallisations sous forme de feuilles de fougère. Il fond vers 350 degrés, et brûle à l'air en répandant des fumées blanches qui se condensent en longues aiguilles; il se forme alors de l'oxyde d'antimoine qu'on appelait autrefois fleurs argentines d'antimoine.

L'antimoine entre dans la composition de certains alliages, caractères d'imprimerie, théières anglaises, etc. L'acide azotique l'oxyde et le transforme en acide antimonique blanc, insoluble. L'acide chlorhydrique ne l'attaque pas, même à chaud; l'eau régale le dissout et le convertit en chlorure; il forme deux chlorures: l'un solide, volatil, très-caustique, appelé *beurre d'antimoine*; l'autre liquide, très-volatil, sans emploi.

Le beurre d'antimoine, traité par une grande quantité d'eau, donne une poudre blanche appelée *poudre d'algaroth*.

En combinaison avec le soufre, l'antimoine forme deux sulfures. On emploie en pharmacie le *safran d'antimoine*, le *foie d'antimoine*, le *kermès minéral*, le *soufre doré d'antimoine*, qui sont des sulfures d'antimoine renfermant de l'oxyde d'antimoine ou un sulfure alcalin. Le seul de ces composés qui présente une composition constante, et qui, à cause de cela, est employé par beaucoup de médecins, est le *sel de Schlippe*, qu'on obtient en beaux cristaux d'un jaune pâle, transparents, d'une saveur amère et métallique; ils sont formés par la combinaison du persulfure d'antimoine et du sulfure de sodium.

Les sels d'antimoine sont vénéneux; dissous dans l'acide chlorhydrique afin que l'eau ne les décompose pas, ils se distinguent par les caractères suivants: la potasse et l'ammoniaque forment un précipité blanc volumineux soluble dans un excès de potasse, insoluble dans l'ammoniaque; l'acide oxalique donne un

précipité blanc; l'acide sulfhydrique forme un précipité jaune orange, soluble dans la potasse, dans les sulfures alcalins et surtout dans les polysulfures; le cuivre, le zinc et l'étain précipitent l'antimoine de ses dissolutions; le protochlorure d'antimoine réduit l'or à l'état métallique.

Les composés d'antimoine chauffés avec du cyanure de potassium donnent un culot d'antimoine très-cassant; avec les sulfures d'antimoine le cyanure forme en même temps du sulfo-cyanure. Pour reconnaître de petites quantités d'antimoine dans une dissolution, on rend la liqueur acide par l'acide chlorhydrique, et on la met dans une capsule de platine avec des morceaux de zinc; il se dégage de l'hydrogène, et la capsule noircit ou se colore en brun par suite d'un dépôt d'antimoine. Après avoir enlevé le liquide, on traite la capsule par l'acide chlorhydrique qui ne fait pas disparaître la tache; l'addition de l'acide azotique décape immédiatement la capsule. Ce moyen est caractéristique pour l'antimoine.

Enfin, ajoutons que les sels d'antimoine dans l'appareil de Marsh donnent de l'hydrogène antimonié gazeux, formant comme l'hydrogène arsénié des taches et des anneaux métalliques. Les matières organiques, et principalement l'acide tartrique, modifient les réactions des sels d'antimoine. Ainsi, en présence de cet acide, les sels d'antimoine ne sont plus précipités par l'eau par suite de la formation de tartrates solubles.

Parmi les composés d'antimoine, celui qui se présente le plus souvent dans les recherches chimico-légales, est l'*émétique*, *tartre stibié* ou *tartrate double d'antimoine et de potasse*. C'est un sel blanc, cristallisant en tétraèdres ou octaèdres transparents, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. La potasse détermine dans les solutions d'émétique un précipité faible qui disparaît rapidement dans un excès de réactif. L'ammoniaque ne donne rien d'abord; au bout de quelque temps il se forme un précipité blanc. Les acides sulfurique et azotique donnent un précipité blanc insoluble dans un excès d'acide. L'acide chlorhydrique forme un précipité blanc très-soluble dans un excès. L'acide sulfhydrique, dans les liqueurs étendues, ne produit pas de précipité; par l'addition d'un acide, le précipité se forme.

Lorsqu'on veut doser l'antimoine dans une dissolution, on ajoute de l'acide tartrique et l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à ce que le liquide sente fortement ce gaz; on laisse quelque temps en repos dans un endroit chaud; on filtre et on lave. On ne peut déduire la quantité d'antimoine du poids du sulfure obtenu, parce que la proportion de soufre est variable; il faut alors dessécher le sulfure, le peser et doser le soufre; la différence indique le poids d'antimoine. Pour doser le soufre on introduit le sulfure dans un ballon et l'on y projette par petites portions de l'acide azotique fumant, puis de l'acide chlorhydrique; tout le soufre est transformé en acide sulfurique. On ajoute de l'eau et de l'acide tartrique, on filtre, et dans la liqueur filtrée on dose l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte par l'addition de chlorure de baryum. On pourrait réduire le sulfure d'antimoine en le chauffant dans un tube et y faisant passer un courant d'hydrogène; il se fait de l'hydrogène sulfuré et il reste l'antimoine, dont on peut prendre le poids.

*Recherche de l'antimoine.* — La destruction des matières organiques s'opère, comme nous l'avons indiqué pour l'arsenic, soit par l'acide sulfurique, soit par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse. Le charbon sulfurique obtenu est traité par l'eau régale; après avoir opéré à siccité, on reprend le résidu par de l'eau contenant 5 à 6 pour 100 d'acide tartrique; on fait bouillir, on filtre et on lave. Dans la dissolution ainsi obtenue ou dans celle provenant de la des-

truction par le chlorate de potasse, on fait passer un courant d'acide sulfhydrique, on laisse reposer et l'on recueille le sulfure d'antimoine que l'on peut redissoudre dans l'eau régale et soumettre aux différents réactifs de l'antimoine ou à l'appareil de Marsh. S'il y a peu d'antimoine dans les dissolutions, on les évapore et on les introduit directement dans l'appareil avant de transformer l'antimoine en sulfure. L'opération est conduite comme pour l'arsenic et en prenant les mêmes précautions. Il faut éviter de faire passer le gaz sur la potasse solide, car elle le décompose. Après s'être assuré que les réactifs sont purs et que le gaz qui se dégage ne fournit pas de taches sur la porcelaine, on verse dans le flacon producteur d'hydrogène une petite quantité du liquide suspect; s'il y a de l'antimoine, la flamme de l'hydrogène change d'aspect: elle devient plus blanche et répand des fumées blanches; elle fournit sur la porcelaine des taches noires et dans le tube chauffé un anneau métallique. Tout consiste maintenant à distinguer l'antimoine de l'arsenic.

Les taches d'antimoine sont très-brillantes, noires, si elles ne sont pas trop minces, et avec un peu d'habitude on les reconnaît sans peine. Ces taches sont moins volatiles que celles fournies par l'arsenic. Les taches antimoniales disparaissent par l'action de l'acide azotique; mais lorsque, après avoir évaporé à siccité, on ajoute au résidu une goutte d'azotate d'argent, il ne se produit pas le précipité rouge brique qui caractérise l'arséniate d'argent. Les taches antimoniales, humectées avec une dissolution d'un hypochlorite (eau de Javelle, chlorure de chaux), ne disparaissent pas et conservent leur éclat métallique. Les taches arsenicales, traitées de la même manière, se dissolvent immédiatement.

L'anneau antimonial se forme presque au point où le tube a été chauffé, tandis que l'anneau arsenical se produit à une certaine distance de la partie chauffée.

L'anneau antimonial, plus fixe, se déplace très-difficilement en le chauffant dans un courant d'hydrogène modéré. Chauffé fortement, il change d'aspect; l'antimoine fond et forme de petits globules visibles à la loupe.

En faisant passer un courant lent d'hydrogène sulfuré à travers un tube renfermant un anneau antimonial et légèrement chauffé, celui-ci se transforme en sulfure d'antimoine orangé ou noir. Si ensuite on fait passer dans le tube un courant d'acide chlorhydrique gazeux, le sulfure d'antimoine est transformé en chlorure volatil et entraîné par le courant de gaz; si ce gaz traverse une couche d'eau, le chlorure d'antimoine est retenu en dissolution et peut être précipité par l'acide sulfhydrique ou par une lame de cuivre ou d'étain.

L'anneau arsenical, traité de la même manière, donnerait du sulfure jaune d'arsenic qui ne serait pas altéré par le gaz chlorhydrique, mais qui se dissoudrait facilement dans l'ammoniaque.

Enfin, l'hydrogène antimonié peut se distinguer de l'hydrogène arsénié par l'action différente que ces gaz exercent sur la dissolution d'azotate d'argent. L'hydrogène antimonié réduit l'argent à l'état métallique et forme en même temps de l'antimoniure d'argent insoluble, de sorte qu'en filtrant la liqueur, on ne trouvera pas d'antimoine dans le liquide filtré. L'hydrogène arsénié réduit l'argent, et l'arsenic passe à l'état d'acide arsénieux qui reste en dissolution, et dont on constate la présence dans le liquide filtré après avoir séparé l'excès d'argent par l'acide chlorhydrique.

Tels sont les principaux caractères à l'aide desquels on peut distinguer l'antimoine de l'arsenic; nous nous dispensons de citer tous ceux qui ont été proposés dans le même but, comme n'étant pas aussi rigoureux.