

*Bibliothèque numérique*

**medic@**

**Béchamp, A. - Sur la recherche  
toxicologique de l'arsenic et de  
l'antimoine**

***In : Montpellier médical, 1861,  
n° 2 t. VI, février***

***Cote : 46041***

---

SUR LA RECHERCHE TOXICOLOGIQUE  
DE  
L'ARSENIC ET DE L'ANTIMOINE

Par M. A. BÉCHAMP.

---

Pour caractériser chimiquement un corps, il faut le faire entrer dans quelque combinaison, le faire apparaître sous quelque état où il possède certaines propriétés physiques ou organoleptiques bien tranchées : solubilité, insolubilité, gazéité, couleur, odeur, saveur, etc. Mais, pour que les réactifs ou les agents qui servent à manifester ces propriétés puissent être utilement appliqués et n'induisent pas en erreur, il faut que la substance qu'il s'agit de caractériser soit sous une forme chimique et dans un milieu qui ne dissimule pas les apparences, les phénomènes déterminés par l'influence de ces agents ou de ces réactifs. Aussi ne s'agit-il, dans cette Note, que des cas où les préparations vénéneuses de l'arsenic et de l'antimoine sont en présence de matières qui en masquent les réactions. C'est ce qui arrive lorsqu'elles ont été mêlées avec des substances de nature organique (lait, viande, soupe, pain, etc.), et surtout quand elles ont été engagées, localisées par l'absorption dans les tissus de l'organisme (foie, rate, reins, sang, etc.) Dans la plupart des autres cas, il est ordinairement très-facile de les découvrir en appliquant les procédés généraux de l'analyse chimique, dont on trouvera la description dans les Traités spéciaux sur cette partie importante de la science.

RECHERCHE DE L'ARSENIC.

Aujourd'hui, lorsqu'il s'agit de découvrir l'arsenic et les poisons métalliques dans les restes des victimes, dans les déjections et dans les mélanges que nous avons indiqués, la première partie du problème que l'on se propose de résoudre consiste à isoler la matière toxique et la ramener à ne plus faire partie que d'une dissolution où ne se trouvent que des matières minérales. Depuis

0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10

la publication de la méthode de Marsh pour isoler l'arsenic, tous les travaux des toxicologistes, à ce point de vue, n'ont pas eu d'autre objet.

Pour atteindre ce but, on a suivi deux méthodes. Par la première, on a voulu détruire la matière organique et dégager ainsi le poison de cette matière qui, par sa masse ou par sa nature, empêche les réactifs de le déceler. La seconde ne se propose pas précisément de détruire la matière organique, mais de la désagréger ou de la dénaturer par des dissolvants ou des agents oxydants énergiques, de dégager ainsi l'arsenic de ses liens, afin de le rendre décelable et même de le volatiliser.

*Première méthode.* — Destruction plus ou moins complète de la matière organique par le nitrate de potasse, par l'acide nitrique, par l'acide sulfurique.

*Par le nitrate de potasse.* — Dans ce procédé, la matière organique est mêlée de nitrate de potasse; le tout, étant desséché, est projeté dans un creuset chauffé. L'acide nitrique par son oxygène brûle la matière organique, de telle sorte que l'arsenic se trouve dans le résidu à l'état d'arséniate de potasse, et par conséquent dans l'état le plus convenable à l'action facile des réactifs. Mais il faut des masses énormes de nitrate, et, de plus, tous les auteurs font remarquer que des pertes notables d'arsenic sont inévitables, par suite de la violente déflagration qui se produit.

*Par l'acide nitrique.* — Ici l'action est plus modérée; ce n'est que vers la fin de l'évaporation, lorsque le mélange desséché atteint une certaine température, qu'une déflagration assez vive a lieu, ce qui occasionne encore des pertes. M. Filhol a paré à ce danger, en ajoutant un peu d'acide sulfurique à l'acide nitrique. Mais comme les matières suspectes contiennent ordinairement du chlorure de sodium, de l'eau régale peut se produire et une partie de l'arsenic se volatiliser à l'état de chlorure.

*Par l'acide sulfurique.* — La matière empoisonnée est traitée par environ le sixième de son poids d'acide sulfurique. Par l'action de la chaleur, le tout se liquéfie et, par une évaporation

ménagée, soit dans une capsule de porcelaine, soit dans une cornue munie d'un récipient, comme le veut le rapport fait à l'Académie des sciences par M. Regnault, il ne reste pour résidu qu'une matière noire, charbonneuse, que l'on dessèche complètement. La destruction partielle de la matière organique est déterminée par une partie de l'oxygène de l'acide sulfurique, qui est ramené en acide sulfureux, lequel se dégage. La masse charbonneuse est reprise par l'acide nitrique, évaporée pour chasser tout l'acide excédant, et enfin reprise par l'eau bouillante et filtrée. Il est certain que si l'opération a été bien conduite, il ne reste plus en dissolution que de l'acide arsénique, c'est-à-dire de l'arsenic dans une liqueur minérale.

Mais on a reproché à ce procédé de destruction plusieurs causes de pertes. D'abord, par l'action de l'acide sulfurique sur les matières qui contiennent du chlorure de sodium, il se dégage de l'acide chlorhydrique qui peut entraîner de l'arsenic à l'état de chlorure. Mais la plus importante est celle qu'ont signalée MM. Malaguti et Sarzeaud : il est impossible, même par plusieurs lavages à l'eau chaude, de priver le charbon de l'acide qui y adhère, et par conséquent de tout l'acide arsénique.

Dans plusieurs essais, les chimistes qui viennent d'être nommés, ont voulu juger du mérite comparatif des procédés que nous venons de décrire ; ils n'ont retrouvé environ que :

Les  $\frac{2}{5}$  de l'arsenic par le procédé du nitre ;

Les  $\frac{3}{5}$  ..... par le procédé de l'acide nitrique ;

Les  $\frac{3}{5}$  ..... par le procédé de l'acide sulfurique.

*Seconde méthode.* — Désorganisation par le chlore, ou destruction partielle par l'eau régale ou par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse.

*Procédé par le chlore.* — Ce procédé a été employé par M. Jacquelin, par Orfila et par M. Woehler. Il consiste, suivant les deux premiers chimistes, à traiter la matière très-divisée par le chlore gazeux en présence de l'eau. M. Woehler dissout quelquefois la matière organique dans le moins de potasse caustique possible, et fait ensuite agir le chlore. Le chlore excédant ayant été

chassé par une douce chaleur, on filtre pour séparer le magma qui se forme, et dans la liqueur on recherche l'arsenic, soit par l'appareil de Marsh directement, soit par l'hydrogène sulfuré. Il n'est pas avantageux d'introduire la liqueur directement dans l'appareil de Marsh, la mousse qui se produit ne pouvant pas être évitée. Pour faire agir l'hydrogène sulfuré, M. Woehler porte la liqueur à 70°, et après l'avoir saturée de ce gaz il l'abandonne pendant vingt-quatre heures dans un vase fermé; puis, ayant chassé le gaz excédant par une douce chaleur, il recueille le précipité de sulfure d'arsenic sur un filtre. Cependant, comme en se précipitant le sulfure entraîne de la matière organique, le savant chimiste introduit le filtre avec le précipité dans un creuset de porcelaine fine, il y verse de l'acide nitrique concentré, et, lorsque tout est dissous en une liqueur homogène, il sature par du carbonate de soude pur et évapore à siccité; élevant ensuite la température jusqu'à la fusion du nitrate de soude, il obtient, sans déflagration, un résidu parfaitement blanc qui contient l'arsenic à l'état d'arséniate; il suffit alors d'ajouter de l'acide sulfurique pour chasser tout l'acide nitrique et l'acide azoteux (il provient d'une partie du nitrate de soude décomposé), de reprendre par l'eau<sup>1</sup> et d'introduire dans l'appareil de Marsh.

Ce procédé ne déterminant pas la dissolution totale de la matière organique, une partie de l'arsenic reste encore engagée dans la partie non dissoute, de là une perte dont MM. Malaguti et Sarzeaud ont prouvé la réalité.

*Procédé par l'eau régale ou par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse.* — L'un a été proposé par M. Gaultier de Claubry, le second est usité en Allemagne. Cela revient, d'une certaine façon, à la désagrégation par le chlore; seulement vu la grande quantité d'acide chlorhydrique que l'on emploie, la désorganisation va ici jusqu'à la dissolution totale de la matière organique, sauf des corps gras. La dissolution étant faite (il faut opérer dans une cornue munie d'un récipient), les matières

---

<sup>1</sup> Si après le traitement par l'eau on remarque un résidu blanc insoluble, il y a lieu de s'assurer si c'est de l'antimoine à l'état d'acide antimonique.

grasses séparées, on précipite l'arsenic par l'hydrogène sulfuré, en observant les précautions qui ont été signalées plus haut. — Si l'on n'opère pas en vase clos, si l'on ne recueille pas ce qui a distillé, on s'expose aussi à perdre de l'arsenic par volatilisation.

Il ne faut, en effet, jamais perdre de vue la volatilité du chlorure d'arsenic et sa formation possible, je dirai presque nécessaire, toutes les fois que l'acide arsénieux ou l'arsénique se trouve en présence de l'acide chlorhydrique d'une certaine concentration et à une certaine température, comme cela arrive dans l'emploi de l'eau régale ou de l'acide sulfurique en présence du chlorure de sodium.

Par ce qui précède, on a vu que tous les expérimentateurs se sont proposé, dans la recherche de l'arsenic comme de l'antimoine et des métaux, de l'obtenir, autant que possible, débarrassé de matière organique et engagé dans une combinaison minérale définie.

C'est un inconvénient d'être obligé, pour précipiter l'arsenic, de faire agir l'hydrogène sulfuré sur une liqueur qui contient des matières organiques, surtout quand elles sont de nature indéterminée. Si l'on pouvait, lorsque la matière est dissoute, former une combinaison d'arsenic volatile, le problème se trouverait singulièrement simplifié. Or, depuis longtemps on sait (Dumas, Gmelin) qu'en distillant l'acide arsénieux avec du chlorure de sodium et de l'acide sulfurique, il se dégage du chlorure d'arsenic. Eh bien! la combinaison de l'arsenic la plus facile à isoler des matières organiques est, sans contredit, le chlorure de ce métalloïde, composé volatil bouillant à la vérité seulement vers 180°, mais qui peut distiller à une température bien plus basse en présence de l'acide chlorhydrique, surtout lorsqu'on y ajoute de l'acide sulfurique.

L'idée de dégager l'arsenic, à l'état de chlorure, des matières organiques, appartient à M. Persoz, qui, appliquant l'observation de M. Dumas, en parlait dans ses cours dès 1841. Plus tard, un chimiste allemand, M. Schneider<sup>1</sup>, est revenu sur ce sujet, et a

<sup>1</sup> *Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie von J. Liebig und H. Kopp, für 1851.*

complété, sans la connaître, l'idée de M. Persoz. Vers le même temps, MM. Malaguti et Sarzeaud, qui ne connaissaient pas le travail de M. Schneider, tentèrent aussi de dégager l'arsenic à l'état de chlorure, et appliquèrent la nouvelle méthode avec succès à un cas de médecine légale très-important.

*Procédé de M. Schneider.* — La matière organique, convenablement divisée, est introduite dans une cornue avec une quantité assez grande de chlorure de sodium fondu et assez d'eau pour que le tout y soit immergé. La cornue est mise en communication avec un récipient refroidi, et celui-ci, par un tube à deux branches, avec un petit ballon qui contient de l'eau. Par le tube en S qui est adapté à sa tubulure, on verse de l'acide sulfurique dans la cornue et l'on met le feu. L'addition de l'acide sulfurique et l'action du feu sont continuées tant que le produit distillé se colore en jaune par l'acide sulfhydrique. — Une partie de l'acide chlorhydrique naissant réduit l'acide arsénieux en chlorure, et celui-ci est entraîné par la partie qui devient libre.

Ce procédé a été essayé et vérifié par MM. G.-J. Van Kerkhoff, Lintner, W. F. Sedlacek, Penny et Wallace. Plusieurs de ces auteurs en ont confirmé les avantages, mais il ont en même temps constaté que le résidu dans la cornue peut encore retenir des traces d'arsenic que l'appareil de Marsh décèle.

Il est incontestable en principe, et démontré par la pratique, que ce procédé doit réussir toutes les fois que le mélange suspect ne contient l'arsenic qu'à l'état de combinaison oxygénée ; mais il est certain qu'il ne permettrait pas de dégager à l'état de chlorure le métalloïde qui y existerait à l'état de sulfure, l'acide chlorhydrique n'ayant pas d'action sur celui-ci. Or il arrive, ainsi que je l'ai vu dans quelques expertises médico-légales, que par suite de la putréfaction une partie de l'acide arsénieux se transforme en sulfure. C'est là un fait qui doit se produire plus souvent qu'on ne le croit. Le procédé de M. Schneider est donc insuffisant et incomplet dans quelques cas. Celui de MM. Malaguti et Sarzeaud, que nous allons décrire, n'offre pas le même inconvénient.

*Procédé de MM. Malaguti et Sarzeaud.* — Le principe sur

lequel se sont appuyés ces deux chimistes, repose sur l'action oxydante de l'eau régale, et sur la possibilité de transformer l'acide arsénieux en chlorure d'arsenic, par l'action de l'acide chlorhydrique, même en présence de l'eau. — Voici leur manière d'opérer :

« Supposons que le viscère à examiner soit le foie non encore putréfié. On le divise en petits morceaux, et on le dessèche à une douce chaleur, jusqu'à ce que son poids ait diminué des deux tiers. On introduit la matière sèche dans une spacieuse cornue, où l'on verse ensuite un poids d'eau régale (une partie d'acide nitrique et trois parties d'acide chlorhydrique) pareil au poids de la matière fraîche. La cornue est placée sur un fourneau, et son bec doit plonger dans l'eau distillée. On met quelques charbons sous la cornue, et, dès que la réaction commence, on les retire. Une mousse abondante se forme, et des vapeurs rutilantes se dégagent : lorsque la réaction commence à se ralentir, on chauffe assez pour l'entretenir calme et tranquille. Quand toute la matière organisée a disparu, et qu'il ne reste plus que la graisse, on retire le feu et on laisse refroidir.

» On verse la liqueur dans une capsule de porcelaine ; on rince la cornue avec une partie de l'eau qui l'obturait ; l'autre partie servira à laver et à malaxer la graisse, que l'on sépare avec une extrême facilité. Les eaux de lavage sont concentrées au bain-marie jusqu'à réduction de  $\frac{1}{4}$ , puis mêlées à la liqueur acide. Le tout est introduit dans une cornue qui communique avec un récipient refroidi, lequel récipient communique lui-même avec un flacon à double tubulure, fermé par un tube de Welther. Dans le flacon se trouve une légère couche d'eau où plonge de quelques millimètres l'extrémité du tube de communication. Dans la courbure du tube obturateur, doit se trouver un peu d'eau.

» On distille à feu modéré ; et, s'il se dégage de la vapeur nitreuse, on ne conservera que le produit qui se sera condensé après la cessation de cette vapeur <sup>1</sup>. Lorsque le liquide de la

---

<sup>1</sup> Il arrive quelquefois qu'il se dégage une faible quantité de vapeur nitreuse pendant toute la distillation. Ce n'est point un inconvénient, car le

cornue est réduit à peu près à un vingtième de son volume primitif, la distillation est terminée. On réunit l'eau du tube de Welther et du flacon à deux tubulures à celle du récipient, et l'on y fait arriver un courant d'hydrogène sulfuré. Si la liqueur était trop peu arsenicale pour produire immédiatement un précipité jaune, on la laisserait pendant quelques jours exposée à l'air, pour qu'il s'y formât un dépôt de soufre qui entraînerait avec lui, sous forme de sulfure, les plus faibles traces d'arsenic.

»On réunit le dépôt sur un petit filtre, on le lave à l'eau et puis à l'ammoniaque faible. La liqueur ammoniacale est évaporée à sec ; son résidu est traité par l'acide azotique ; la dissolution acide est évaporée à sec, à son tour, et le nouveau résidu est repris par un peu d'eau bouillante. Si cette nouvelle dissolution n'était pas limpide, si elle tenait en suspension quelque peu de soufre, on la filtrerait avant de l'introduire dans l'appareil de Marsh. »

MM. Malaguti et Sarzeaud font remarquer que la conduite générale de l'opération ne serait pas différente si l'on avait à traiter des matières animales putréfiées. Mais comme il serait incommode de les dépecer, on les soumettrait à l'action du chlore. Le marc de la matière blanchie et désagrégée serait introduit dans une cornue avec son poids d'eau régale. L'eau chlorée sera réunie à l'eau régale au moment où l'on soumettra cette dernière à la distillation.

Les auteurs font encore remarquer que la sensibilité de l'hydrogène sulfuré, considéré comme réactif de l'arsenic, a ses limites ; il faut, au besoin, concentrer la liqueur, après toutefois l'avoir saturée de ce gaz et pendant que l'on en continue le dégagement.

Des expériences directes ont appris à MM. Malaguti et Sarzeaud que 200 gram. de foie mêlés avec une quantité d'acide arsénieux représentant 0<sup>gr</sup>,01515 d'arsenic, en rendaient 0<sup>gr</sup>,0105 après l'application de leur procédé ; la perte n'est donc que d'environ un tiers.

---

soufre, qui deviendra libre par l'action ultérieure de l'hydrogène sulfuré sur le liquide, loin de gêner, facilitera les précipitations du sulfure d'arsenic.

Les avantages de ce procédé sont les mêmes que pour celui de M. Schneider, et de plus, à cause de l'emploi de l'eau régale, si l'acide arsénieux s'était sulfuré, il n'en passerait pas moins à l'état de chlorure. Depuis l'époque de sa publication<sup>1</sup>, à Strasbourg et à Montpellier je l'ai appliqué avec succès. Mais une fois il fit défaut, et de l'arsenic se retrouva dans le dernier vingtième de la liqueur qui était resté dans la cornue; c'est ce qui me fit y apporter la modification qui fait spécialement l'objet de cette Note, et me conduisit à généraliser la méthode, en l'appliquant à la recherche de l'antimoine.

*Procédé de MM. Malaguti et Sarzeaud modifié pour la recherche de l'arsenic dans les cas d'empoisonnement.* — Il est de précepte, en chimie toxicologique, d'employer non-seulement des réactifs purs, mais d'en employer le moins possible. Le procédé modifié exige, en plus que le procédé normal, l'emploi du chlorure de sodium et de l'acide sulfurique. Or, il est évident qu'il n'est pas plus difficile de se procurer de l'acide sulfurique et du chlorure de sodium purs, que de l'acide nitrique et de l'acide chlorhydrique. D'un autre côté, si j'emploie en plus du chlorure de sodium et de l'acide sulfurique, je suis dispensé de faire usage d'une aussi grande quantité d'eau régale. Cela posé, quatre cas peuvent se présenter :

- 1° Les viscères à analyser proviennent d'une victime qui a succombé récemment, qui ne sont pas encore entrés en putréfaction, et pour la conservation desquels on n'a pas employé d'alcool ;
- 2° Les viscères à analyser ont subi un commencement de putréfaction ou sont déjà en pleine décomposition ;
- 3° Les viscères ont été conservés dans l'alcool ;
- 4° Les viscères sont réduits à l'état de terreau.

Dans le premier et le dernier cas, il n'y a aucune opération préliminaire à faire subir aux viscères, si ce n'est de les diviser pour les introduire dans l'appareil distillatoire. Dans les deuxième et troisième cas, il est indispensable de les dessécher au bain-marie le plus complètement possible ; car, dans ces deux cas,

<sup>1</sup> Répertoire de pharmacie de M. Bouchardat, janvier 1853, IX, pag. 230.

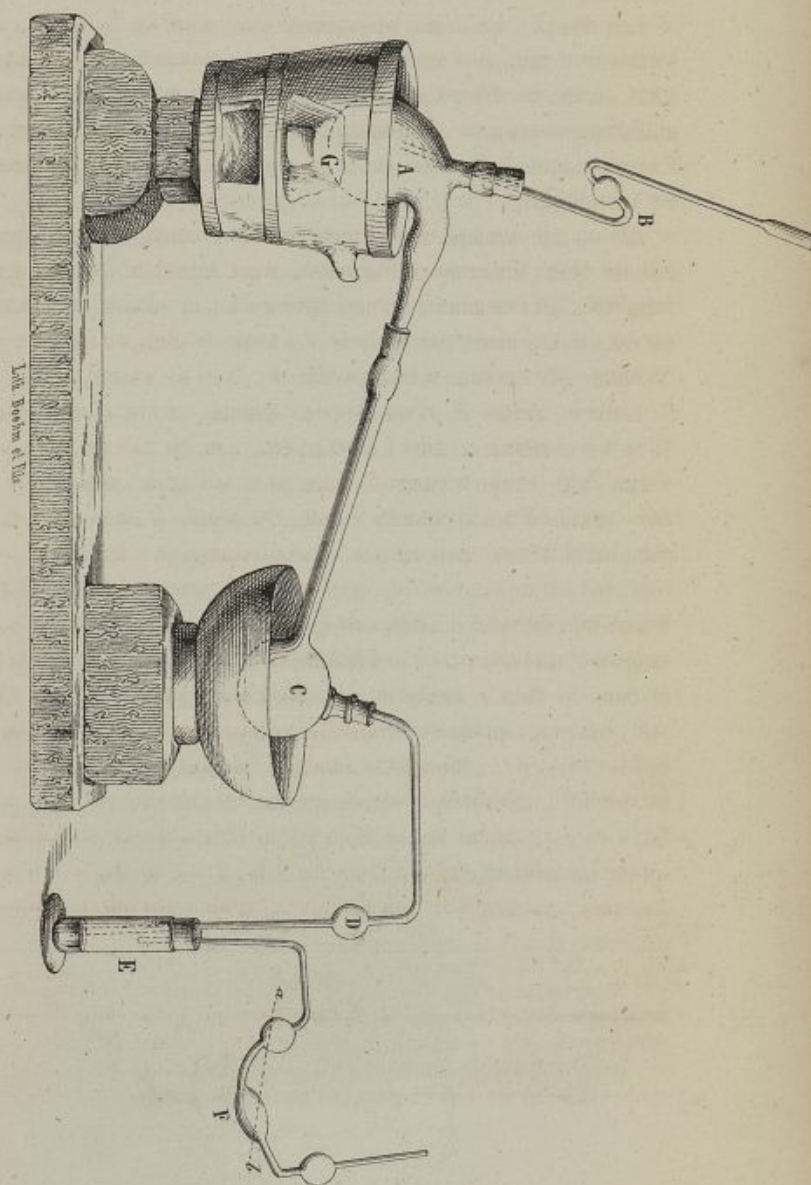
par l'action de l'eau régale, il se développe un composé étheré qui détermine un boursoufflement extrêmement tumultueux. Malgré la dessiccation préalable, ce composé à odeur étherée se développe encore quelquefois; il faut alors que l'opération soit conduite avec la plus grande lenteur.

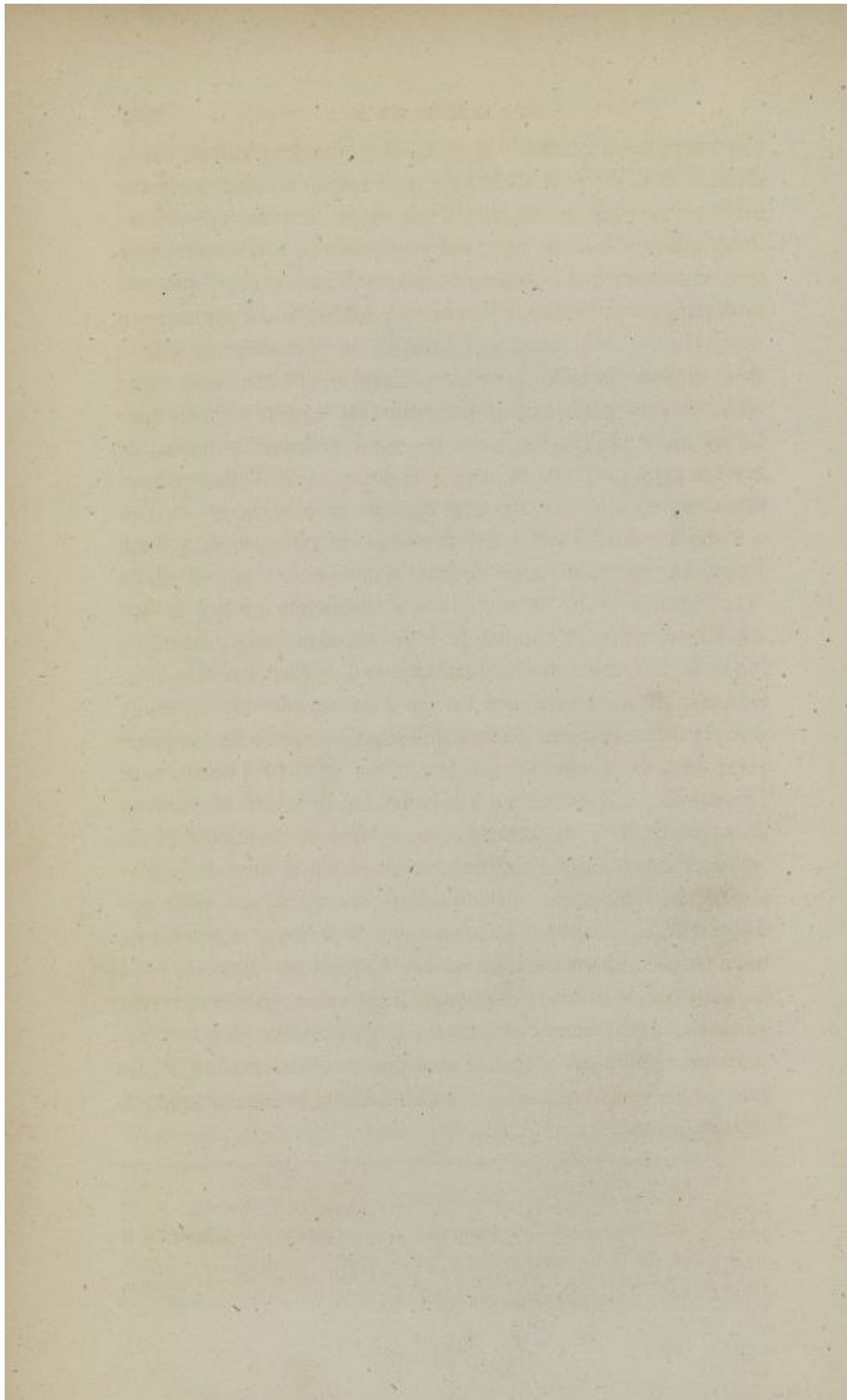
Les réactifs qu'il faut se procurer purs sont les suivants : de l'acide nitrique, de l'acide chlorhydrique saturé à  $+15^{\circ}$ , contenant au moins 40 pour cent de gaz chlorhydrique; de l'acide sulfurique concentré et étendu, du chlorure de sodium fondu, de l'ammoniaque et du zinc. Dans un appendice il sera dit comment on les obtient.

L'appareil dont je me sers est figuré ci-contre : c'est l'appareil de MM. Malaguti et Sarzeaud, dans lequel le flacon à deux tubulures est remplacé par une éprouvette, le tube de communication du récipient par un tube à grosse boule, et le tube de Welther par un tube à trois boules de Will et Varrentrapp.

Dans la cornue A, d'un litre de capacité, on introduit d'abord la matière suspecte, 200 à 250 gram.<sup>1</sup>, et les  $\frac{2}{3}$  de son poids d'une eau régale formée de deux parties d'acide nitrique et de trois parties d'acide chlorhydrique. On adapte le récipient, et, le tube en S obturé par un peu d'acide sulfurique concentré, on met en communication le récipient avec l'appareil D, E, F (il faut éviter l'emploi de tubes de caoutchouc vulcanisé), qui contient en E une quantité d'eau insuffisante pour remplir la boule D, et dans le tube à boule F, de l'eau jusqu'au niveau *a b*. Cela fait, on place quelques charbons autour du cône G, sur lequel repose la cornue. Bientôt la réaction commence. Du chlore, de la vapeur nitreuse et d'autres gaz se dégagent; ces gaz sont lavés dans l'eau qui est en E et F; ils sont souvent si abondants qu'ils pourraient chasser l'eau du tube F, si la boule *b* n'était pas assez grande. S'il y avait reflux, il est clair que la boule D

<sup>1</sup> Nous supposons que c'est du foie frais : les matières desséchées seront employées en moindre quantité. Si l'on admet que le foie en se desséchant perd 80 pour cent d'eau, une partie de matière animale sèche sera équivalente à 5 de matière fraîche; c'est-à-dire, qu'au lieu de 200 grammes de matière fraîche, on prendra 40 à 45 grammes de matière desséchée.





s'opposerait au passage de E en C. Il y aura donc toujours assez d'eau en E et F, pour laver les gaz et retenir le chlorure d'arsenic qui pourrait se dégager. Il est digne de remarque cependant, que très-souvent cette eau ne contient pas d'arsenic; cela tient sans doute à la richesse de l'eau régale en acide nitrique, qui ne permet pas la formation du chlorure d'arsenic. Le dégagement des gaz cesse ordinairement à l'instant où la matière est totalement dissoute, sauf les corps gras. Cette dissolution étant complète, on porte pendant quelques instants la liqueur à l'ébullition. Le feu ayant été retiré, la cornue étant refroidie et vidée, la matière grasse séparée et lavée avec les eaux de l'appareil condensateur, tous les liquides sont reversés dans la cornue où l'on a d'abord introduit 40 à 50 grammes de chlorure de sodium fondu. Les pièces de l'appareil étant réunies et de l'eau introduite dans l'éprouvette E, on procède à la distillation jusqu'à ce que les  $\frac{3}{5}$  au moins du contenu de la cornue aient passé. Alors on laisse de nouveau refroidir l'appareil et l'on met à part le produit distillé, qui ne contient pas non plus, en général, d'arsenic, pour la raison indiquée plus haut. Toutes les pièces de l'appareil étant de nouveau ajustées, un peu d'eau ayant été versée dans l'éprouvette et dans le tube à trois boules, on ajoute au contenu de la cornue 40 à 50 gram. d'acide chlorhydrique fumant, et, le liquide étant en légère ébullition, on verse par le tube en S, petit à petit, 70 à 80 gram. d'acide sulfurique concentré. Chaque addition d'acide sulfurique détermine une élévation de température assez grande, et un dégagement abondant de gaz chlorhydrique, qui entraîne le chlorure d'arsenic. Tout l'acide sulfurique étant employé, la distillation est poussée jusqu'à siccité, en s'arrêtant toutefois au moment où de l'acide sulfureux commence à se dégager, ce que l'on reconnaît aux vapeurs blanches qui apparaissent dans la cornue <sup>1</sup>.

<sup>1</sup> *Remarques sur la première partie du procédé.* — Lorsque la matière est fraîche, qu'il s'agisse du sang, du foie ou de la rate, du cœur ou du poumon, de l'estomac ou des intestins, on opérera absolument comme il vient d'être dit. Mais si la matière suspecte était ou avait dû être desséchée, on y ajoutera assez d'eau pour l'amener à un état d'hydratation analogue à celui où elle aurait été à l'état frais.

La distillation achevée, l'appareil démonté, on trouve ordinairement, dans le liquide que contient le récipient, une matière huileuse chlorée qui se fige peu à peu. Si cela est, il faut filtrer la liqueur acide sur du verre pilé; on rince le récipient avec l'eau de l'appareil DEF, et finalement tout l'appareil condenseur avec un peu d'eau distillée; ces eaux servent, à leur tour, à laver l'entonnoir garni de verre pilé.

Le liquide (A) de la première phase, et celui (B) de la seconde sont saturés de gaz sulfhydrique et abandonnés ainsi pendant 24 heures dans un vase fermé; après cela, le gaz sulfhydrique excédant est chassé par une douce chaleur. La liqueur étant complètement éclaircie, le précipité est recueilli sur un petit filtre. Généralement, le liquide (A) ne laisse déposer qu'un précipité de soufre, mais c'est dans le liquide (B) que se dépose tout le sulfure d'arsenic.

Comme MM. Malaguti et Sarzeaud, je fais remarquer que « l'hydrogène sulfuré, comme réactif de l'arsenic, a ses limites », et ces limites dépendent à la fois de la dilution des liqueurs et de leur acidité. Dans le procédé modifié, le volume de la liqueur B est généralement très-petit, mais cette liqueur est très-acide; la concentration ne ferait que l'augmenter: il est préférable de la diminuer en saturant incomplètement par de l'ammoniaque.

Les vases dans lesquels le précipité s'est formé, et le filtre sur lequel le sulfure a été recueilli, sont lavés avec de l'eau distillée bouillie. Le filtre, avec le précipité, est remis dans le vase où était contenue la liqueur B; on y ajoute une vingtaine de grammes d'ammoniaque caustique étendue de six fois son volume d'eau, et on laisse digérer pendant une heure. Le sulfure d'arsenic et des traces de soufre se dissolvent dans l'ammoniaque. La liqueur ammoniacale est filtrée, le filtre est lavé avec de l'eau bouillante, et le tout évaporé à siccité au bain-marie. Le résidu est oxydé par une quantité suffisante d'acide nitrique, auquel il a été ajouté trois ou quatre gouttes d'acide sulfurique. L'évaporation de la liqueur acide est poussée jusqu'à ce que des vapeurs d'acide sulfurique apparaissent. Si du soufre avait échappé à l'oxydation, on le trouverait réuni en globules. Enfin, le résidu

de cette évaporation est dissous dans l'eau bouillante, et, lorsque cette dernière dissolution est refroidie, on l'introduit dans un appareil de Marsh qui a fonctionné à blanc pendant un quart d'heure sans donner d'anneau ni de tache.

*Remarque sur l'emploi de l'appareil de Marsh.* — L'appareil classique, tel qu'il est décrit dans le rapport de M. Regnault à l'Académie des sciences, remplit toutes les conditions désirables. Nous ajouterons ici quelques observations déjà faites, et qu'ont rappelées MM. Malaguti et Sarzeaud. La première, c'est de ne jamais verser dans le flacon générateur d'hydrogène que de l'acide sulfurique préalablement étendu de dix fois son volume d'eau. En effet, si l'on y versait de l'acide sulfurique concentré, il pourrait se développer, par l'intensité de l'action chimique, assez de chaleur pour que l'hydrogène naissant fût capable de réduire l'acide sulfurique et former de l'hydrogène sulfuré, qui engendrerait avec l'acide arsenical du sulfure d'arsenic incapable d'être réduit, et par conséquent de fournir l'hydrogène arsénié nécessaire à la formation de l'anneau ou des taches. Il peut même être utile, pour éviter toute élévation de température, de plonger le flacon générateur de l'hydrogène dans de l'eau froide. La seconde observation, c'est de prolonger le dégagement d'hydrogène pendant plus d'une heure, pour chasser tout l'arsenic à travers la partie chauffée de l'appareil de Marsh. Pour 20 milligrammes d'acide arsénieux introduit, MM. Malaguti et Sarzeaud ont chauffé pendant deux heures et demie, et ils ne considèrent l'opération comme terminée que si, après avoir enlevé le feu, on n'obtient pas de tache après dix minutes d'essai sur la flamme du gaz allumé à l'extrémité effilée du tube. Ils conseillent donc de prendre un flacon à dégagement d'hydrogène assez grand pour permettre, sans ouvrir l'appareil, de le faire fonctionner au moins pendant trois heures. Quelquefois, le plus souvent même, on voit se former un anneau noir dans la partie du tube la plus voisine de la surface chauffée; cet anneau ne sera pas confondu avec un anneau arsenical: 1° parce qu'il est transparent, et 2° parce qu'on ne peut pas le déplacer en le chauffant. L'anneau arsenical se forme ordinairement à 2 ou 3 centimètres de l'ex-

trémité chauffée du tube. Il ne faut en aucun cas employer un verre trop fusible ni plombifère ; il convient de se servir de verre vert de la nature de celui dont on fait usage dans l'analyse organique, et d'un diamètre intérieur de 2 à 3 millimètres.

Lorsque l'expérience est terminée, on fait subir à l'anneau ou aux taches quelques essais que l'on peut tenter de la manière suivante : Les deux extrémités du tube où se trouve l'anneau sont coupées d'un trait de lime ; on verse de l'acide nitrique dans ce tube pour détacher et dissoudre l'arsenic ; la dissolution reçue est évaporée dans une petite capsule de porcelaine, et le résidu traité à chaud par une dissolution d'hydrogène sulfuré qui produit une tache jaune de sulfure d'arsenic ; la tache est attaquée ensuite par l'acide nitrique, et, après avoir de nouveau évaporé à siccité, on touche le résidu avec une baguette trempée dans une dissolution de nitrate d'argent ammoniacal, qui produit aussitôt une tache rouge d'arséniate d'argent qui disparaît par l'acide azotique et par l'ammoniaque.

#### RECHERCHE DE L'ANTIMOINE.

Les méthodes de destruction des matières organiques arsénifères peuvent être appliquées à la recherche de l'antimoine. Lorsque la destruction a eu lieu par l'acide nitrique ou par l'acide sulfurique, on a soin de faire bouillir le résidu avec une dissolution étendue d'acide tartrique, de filtrer et de précipiter l'antimoine à l'état de sulfure par un courant d'hydrogène sulfuré. Dans le procédé de destruction par l'eau régale, on peut directement traiter la liqueur séparée des matières grasses par l'acide sulfhydrique. Dans le procédé de désagrégation par le chlore, il conviendrait, après l'action, de faire bouillir le tout après avoir ajouté quelques grammes d'acide tartrique, de filtrer et de traiter la dissolution par un courant de gaz sulfhydrique. Dans ces différents exemples, le sulfure d'antimoine ne se précipite pas toujours immédiatement, et il faut abandonner les liqueurs dans un vase bouché pendant 24 heures. L'hydrogène sulfuré ayant été chassé par une douce chaleur, le sulfure d'antimoine est soumis à la dessiccation et au traitement que nous décrirons plus loin.

Les procédés connus pour la recherche de l'antimoine n'ont jamais eu pour objet de le dégager par la volatilisation. La méthode pour dégager l'arsenic m'a conduit à l'appliquer à l'antimoine. Le chlorure d'antimoine est volatil, mais il ne bout et ne distille que vers 230°. D'après cela, il paraissait peu probable qu'il fût possible de dégager l'antimoine à l'état de chlorure en présence de l'eau, surtout quand on connaît la décomposition que subit ce chlorure par l'influence de ce liquide et sa transformation en oxychlorure. Néanmoins, l'expérience a été tentée, et la chose a été trouvée praticable.

En effet, si l'on introduit un composé oxydé de l'antimoine, l'émétique par exemple, dans une cornue avec de l'acide chlorhydrique fumant, et si pendant l'ébullition du mélange on fait barboter du gaz chlorhydrique dans le liquide, il distille dans le récipient de l'eau très-acide qui contient le chlorure d'antimoine. — On arrive au même résultat, quoique avec plus de peine, à cause du boursoufflement, en distillant le composé antimonial avec du chlorure de sodium et de l'acide sulfurique. La liqueur, qui se condense dans le récipient, précipite aussitôt par l'hydrogène sulfuré, en produisant un beau sulfure jaune orangé.

Voici comment j'ai profité de ces indications pour retirer l'antimoine des matières animales qui en contiennent.

La matière étant dans les conditions qui ont été indiquées pour l'arsenic, on l'introduit dans une cornue avec les deux tiers de son poids d'une eau régale formée de parties égales d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique. Par l'application d'une douce chaleur, de la vapeur nitreuse et d'autres gaz se dégagent. Lorsque la matière est dissoute, le feu est augmenté, et l'on fait distiller jusqu'à ce que les  $\frac{3}{5}$  du liquide de la cornue aient passé dans le récipient. Cette distillation a pour objet de chasser tout l'acide nitrique et de concentrer les matières contenues dans la cornue. Les liquides condensés dans le récipient et dans l'éprouvette qui communique avec lui, ne contiennent presque jamais d'antimoine; il faut les mettre à part pour les essayer s'il en est besoin.

Les pièces de l'appareil étant de nouveau ajustées, on intro-

duit dans la cornue une quantité d'acide chlorhydrique égale au tiers du poids *primitif* de la matière organique, et le quart du même poids de sel marin fondu. Le récipient et l'éprouvette contenant un peu d'eau qui y communique, sont réunis à la cornue ; un tube en S, fermé par de l'acide sulfurique, est adapté à la tubulure de cette cornue. Le feu est mis sous l'appareil, et, dès que l'ébullition commence, on verse petit à petit, par le tube en S, une quantité d'acide sulfurique concentré égale à une fois et demie le poids du chlorure de sodium employé. L'ébullition ne doit pas être interrompue, et les additions d'acide sulfurique ne doivent cesser qu'avec la distillation, c'est-à-dire au moment où le boursofflement de la masse devient considérable. Dans tous les cas, il ne faut pas pousser la distillation jusqu'à faire apparaître des vapeurs blanches dans la cornue.

Dans certains cas, il peut être avantageux de faire passer un courant de gaz chlorhydrique dans la cornue, à travers la liqueur en ébullition et avant la fin de l'introduction de l'acide sulfurique. Par ce moyen, les plus petites quantités d'antimoine peuvent être expulsées.

La liqueur qui s'est condensée dans le récipient et dans l'éprouvette où barbote dans l'eau l'acide chlorhydrique en excès qui se dégage, est recueillie et le récipient est lavé avec une dissolution très-étendue d'acide tartrique. La liqueur principale et l'eau de lavage sont réunies et traitées par un courant d'acide sulfhydrique : il se forme alors aussitôt un précipité de sulfure d'antimoine si le poison était très-abondant ; sinon, il faudra attendre quelque temps pour que le précipité apparaisse. Dans tous les cas, il convient de ne recueillir le sulfure qu'après vingt-quatre heures et lorsque, à l'aide d'une douce chaleur, on a expulsé l'excès d'hydrogène sulfuré.

Il arrive quelquefois que la précipitation ne se fait pas, quoiqu'il existe de l'antimoine dans la dissolution : cela tient alors à ce que les liqueurs sont trop chargées d'acide chlorhydrique ; il suffira dans ce cas d'ajouter de l'eau distillée jusqu'à ce que le précipité apparaisse, ce qui exigera tout au plus une quantité d'eau égale à la moitié du volume de la dissolution.

Le sulfure d'antimoine est recueilli sur un petit filtre, lavé avec de l'eau bouillie et séché à l'étuve. Le produit détaché du filtre est mêlé avec douze parties d'un mélange bien sec formé d'une partie de cyanure de potassium fondu, et de trois parties de carbonate de soude également fondu; le mélange, réduit en poudre fine dans un mortier de porcelaine chauffé, est introduit dans un petit tube effilé qui communique avec un appareil d'où se dégage de l'acide carbonique bien desséché. Lorsque l'appareil est plein d'acide carbonique, on chauffe jusqu'au rouge sombre le mélange que contient le tube effilé; il se produit du sulfocyanure de potassium, et l'antimoine se trouve en partie réduit à l'état métallique (M. Frésenius). Si le mélange contenait de l'arsenic, il se formerait un anneau dans la partie effilée du petit tube. Il ne s'en produit jamais avec l'antimoine; ce métalloïde réduit reste dans le mélange. Quoi qu'il en soit, le produit de la réaction, qui a noirci, est traité par l'eau; le sulfocyanure alcalin et l'excès de soude se dissolvent, l'antimoine reste insoluble, à l'état d'une poudre noire que l'on recueille sur un filtre, que l'on fait sécher, et que l'on essaie au chalumeau. Il fond dans la flamme de réduction en un globule cassant, et dans la flamme d'oxydation il produit une auréole blanche qui finit par se volatiliser.

Pour retrouver l'antimoine, qui dans cet essai existe à l'état de sulfo-sel, il suffira d'ajouter de l'acide chlorhydrique étendu à la liqueur alcaline, d'où l'antimoine réduit a été séparé: on obtiendra ainsi le reste de l'antimoine à l'état de sulfure jaune orangé.

Pour éviter l'inconvénient de ne réduire qu'une partie du sulfure d'antimoine, on peut oxyder ce sulfure par l'acide nitrique, évaporer à siccité, et chauffer le résidu, comme il vient d'être dit, avec le mélange de cyanure et de soude.

Du reste, rien n'empêcherait d'oxyder et de dissoudre le sulfure dans un peu d'acide chlorhydrique additionné d'acide nitrique, et de précipiter de nouveau l'antimoine à l'état de sulfure orangé.

*Remarque.* Si l'on pouvait craindre que tout l'antimoine ne fût pas dégagé à l'état de chlorure, il serait prudent de reprendre par l'eau le résidu qui reste dans la cornue, de filtrer, de traiter

d'une part la liqueur filtrée par l'hydrogène sulfuré, et, d'autre part, le résidu insoluble d'abord par l'acide nitrique, et après évaporation par de l'acide chlorhydrique étendu et additionné d'une petite quantité d'acide tartrique; de filtrer la nouvelle dissolution, et d'y faire passer un courant d'hydrogène sulfuré; seulement, dans ce cas, il faudrait avoir soin de se rappeler qu'en opérant ainsi, on précipiterait en même temps certains métaux que le mélange suspect pouvait contenir. Mais si l'on a eu soin de faire durer la distillation assez longtemps, on ne retrouve plus d'antimoine dans les résidus.

#### DE LA PRÉPARATION DES RÉACTIFS.

*Acide nitrique.* — L'acide nitrique ordinaire du commerce sera rectifié; le premier tiers et le dernier sont mis à part. Pour l'usage toxicologique, nous ne conservons que le tiers intermédiaire. Cet acide peut être considéré comme pur, pour l'objet spécial auquel il est destiné si, étant évaporé sur une lame de platine, il n'y laisse pas de résidu et si, de plus, dilué de cinq à six fois son volume d'eau, il ne produit pas de précipité coloré par l'action de l'hydrogène sulfuré.

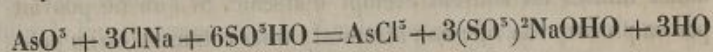
*Acide chlorhydrique.* — Cet acide doit être préparé par les experts, en traitant le chlorure de sodium purifié par l'acide sulfurique également purifié ou exempt d'arsenic. Le chlorure de sodium est introduit avec le quart de son poids d'eau dans un ballon muni d'un tube en S, et communiquant avec un flacon laveur qui contient un peu d'eau. Dans la cornue on verse, par le tube en S, un poids d'acide sulfurique concentré tel, qu'il forme avec le sodium du chlorure, du bisulfate de soude, c'est-à-dire que par chaque 100 gram. de chlorure de sodium, il faut employer 168 gram. d'acide sulfurique. Le gaz chlorhydrique lavé sera reçu dans des flacons entourés d'eau froide que l'on maintient à  $+ 15^{\circ}$ . L'acide est suffisamment concentré lorsque, pour cette température, le gaz chlorhydrique le traverse sans être absorbé. L'essai de cet acide se fait comme pour le précédent.

*Acide sulfurique.* — L'acide sulfurique du commerce est souvent arsenical; il contient toujours du plomb. Si l'acide est

arsenical, le mieux est de ne pas l'employer ; toutefois, si l'on ne pouvait pas faire autrement, voici comment on le purifierait : 1<sup>o</sup> pour dégager l'hydrogène dans l'appareil de Marsh ou pour être employé à la recherche des métaux ; 2<sup>o</sup> pour préparer l'acide chlorhydrique pur.

1<sup>o</sup> L'acide est d'abord étendu de six à dix fois son poids d'eau ; le sulfate de plomb se dépose peu à peu. L'acide est filtré ensuite et soumis à l'action d'un courant d'hydrogène sulfuré. Dès que la liqueur acide est saturée de ce gaz, on l'abandonne dans un lieu chaud pour chasser le gaz sulfhydrique, et l'on filtre de nouveau. Par ce moyen, l'acide est dans un état convenable pour servir au dégagement de l'hydrogène. Si l'on avait besoin d'acide concentré pour la recherche des métaux, comme cela arrive quand on veut utiliser, dans ce but, le résidu du traitement pour la recherche de l'arsenic et de l'antimoine, il suffirait d'introduire l'acide étendu dans une cornue spacieuse, et de le distiller jusqu'à ce que le contenu de la cornue marque 66<sup>o</sup> à l'aréomètre ou que sa température atteigne 325<sup>o</sup>.

2<sup>o</sup> Quand l'acide ne doit servir qu'à la préparation de l'acide chlorhydrique pur, et qu'il est arsenical, on procède comme le fait M. Dumas pour préparer le chlorure d'arsenic : 1 ou 2 kil. d'acide sulfurique concentré sont introduits dans une cornue tubulée ; l'acide est chauffé à 100<sup>o</sup> ou 120<sup>o</sup>, et on y introduit petit à petit environ 30 à 50 gram. de chlorure de sodium fondu ; il se produit du chlorure d'arsenic, d'après l'équation :



La température étant ensuite élevée jusque vers 200<sup>o</sup>, on enlève le feu et on laisse refroidir. Si, après ce traitement, l'acide était encore arsenical, il faudrait de nouveau y ajouter du chlorure de sodium. L'acide ainsi purifié contiendra du sulfate acide de soude, mais point d'arsenic ; il pourra donc être utilisé pour la préparation de l'acide chlorhydrique pur.

D'après ce qui précède, on voit que l'acide sulfurique qui devra servir à la recherche des métaux, de l'arsenic et de l'antimoine, ne

devra donner aucun précipité lorsque, convenablement étendu d'eau, on le traitera par l'hydrogène sulfuré.

*Chlorure de sodium.* — Le sel marin du commerce sera lavé sur un entonnoir avec deux fois son volume d'eau, desséché et fondu dans un creuset neuf. Le produit doit être entièrement soluble dans l'eau, et sa dissolution ne doit en aucune façon précipiter par l'hydrogène sulfuré, surtout après qu'il a été légèrement acidulé d'acide chlorhydrique.

*Hydrogène sulfuré.* — Le moyen le plus commode pour préparer ce gaz consiste à faire agir l'acide chlorhydrique sur le sulfure de fer préparé directement en chauffant au rouge, dans un pot de terre, 100 parties de limaille de fer intimement mêlées avec 56 parties de fleur de soufre. — Le sulfure ainsi obtenu, traité, dans un appareil muni d'un flacon laveur, par de l'acide chlorhydrique du commerce non arsenical étendu de son volume d'eau, fournit un courant très-régulier d'hydrogène sulfuré.

*Ammoniaque.* — L'ammoniaque du commerce redistillée en ayant soin de faire barboter le gaz dans un lait de chaux, et de le condenser dans l'eau distillée, fournit un produit suffisamment pur pour les recherches médico-légales. La dissolution ne doit pas laisser de résidu sur une lame de platine, et, acidulée par l'acide chlorhydrique, elle ne doit ni précipiter ni même se colorer par l'action de l'hydrogène sulfuré.

*Zinc.* — Le zinc du commerce est toujours arsenical lorsqu'il est en lingots ou en plaques épaisses; celui qui a été laminé en lames minces est souvent exempt d'arsenic. Si l'on ne pouvait pas se procurer de zinc non arsenical, voici comment on en préparerait facilement de grandes quantités :

J'introduis un kilogramme de zinc en lingot dans un creuset neuf et solide; je le couvre et le place dans un fourneau. La température est ensuite élevée progressivement jusqu'à l'ébullition du zinc. A cette température, une partie du zinc se volatilise et entraîne tout l'arsenic. Cette ébullition est entretenue vivement, pendant environ dix à quinze minutes si le zinc est très-arsenical, pendant cinq minutes s'il l'est peu. Après cela, il faut laisser tomber le feu ou l'enlever, et, lorsque le zinc n'est plus qu'à la

température de sa fusion, on le coule de haut et en un petit filet dans une grande terrine pleine d'eau froide. On a ainsi de la grenaille de zinc pur. Je me suis assuré, par un grand nombre d'essais, que le zinc ainsi obtenu n'est plus arsenical. M. Saintpierre s'est même servi de ce moyen (voir *Montpellier médical*) pour purifier le bismuth en introduisant dans le bismuth arsenical quelques grammes de zinc que l'on volatilise par une grande élévation de température. Le zinc purifié de cette manière n'est que difficilement attaqué par l'acide sulfurique étendu : pour provoquer la réaction, il suffit de verser un peu d'une dissolution de sulfate de cuivre dans l'appareil générateur d'hydrogène.

Pour essayer les réactifs, il convient de faire une expérience à blanc, de la façon suivante :

*Essai de tous les réactifs.* — Dans une opération complète pour la recherche de l'arsenic dans 200 gram. de foie, il faut employer au maximum environ 80 gram. d'acide nitrique, 120 gr. d'acide chlorhydrique, 50 gram. de sel marin et 80 gr. d'acide sulfurique. On fait donc entrer cette masse de réactifs dans une opération à blanc avec du foie de veau ; le produit total de la distillation est traité par l'hydrogène sulfuré, et, s'il ne se dépose pas de soufre, on en détermine le dépôt par une addition de quelques gouttes d'eau régale. Le précipité de soufre est recueilli et traité comme un précipité arsenical, successivement par l'ammoniac et l'acide nitrique. Pour l'essai du papier, on prend une ou deux feuilles de celui qui servira dans l'expertise, et on y filtre la liqueur ammoniacale. Le dernier produit de ce traitement sera introduit dans un appareil de Marsh qui aura déjà fonctionné pendant une heure avec le zinc et l'acide sulfurique dont on devra se servir dans l'expertise. Il est clair que si, dans une telle expérience, on ne constate pas de matière toxique, on peut répondre de la provision de réactifs que l'on a préparés.