

*Bibliothèque numérique*

medic@

**Edouard Filhol. - Etudes sur l'arsenic**

**1848.**

***Edouard Filhol***

***Cote : Paris 1848 n. 184***

**THÈSE**  
**POUR**  
**LE DOCTORAT EN MÉDECINE,**

*Présentée et soutenue le 17 août 1848,*

**Par ÉDOUARD FILHOL,**

né à Toulouse (Haute-Garonne),

Docteur ès Sciences,

Professeur de Chimie et de Pharmacie à l'École préparatoire de Médecine de Toulouse,

Lauréat de l'École de Pharmacie de Paris,

ex - Pharmacien en Chef de l'hôpital Beaujon,

Membre de l'Académie des Sciences, Inscriptions et Belles-Lettres de Toulouse,

de la Société de Médecine, de la Société d'Agriculture,

et du Conseil de Salubrité de la même ville,

Membre correspondant de la Société de Pharmacie de Paris,

de la Société d'Émulation pour les Sciences pharmaceutiques de la même ville,

du Cercle pharmaceutique du Haut-Rhin, etc.

**ÉTUDES SUR L'ARSENIC.**

Le Candidat répondra aux questions qui lui seront faites sur les diverses parties  
de l'enseignement médical.

**PARIS.**

**RIGNOUX, IMPRIMEUR DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE,**

rue Monsieur-le-Prince, 29 bis.

**1848**

1848. — Filhol.



FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS.

*Professeurs.*

M. BOUILLAUD, DOYEN.	MM.
Anatomie.....	DENONVILLIERS.
Physiologie.....	BÉRARD.
Chimie médicale.....	ORFILA, Président.
Physique médicale.....	GAVARRET.
Histoire naturelle médicale.....	RICHARD.
Pharmacie et chimie organique.....	DUMAS.
Hygiène.....	ROYER-COLLARD.
Pathologie chirurgicale.....	{ MARJOLIN. GERDY.
Pathologie médicale.....	{ DUMÉRIL. PIORRY.
Anatomie pathologique.....	CRUVEILHIER.
Pathologie et thérapeutique générales.....	ANDRAL.
Opérations et appareils.....	BLANDIN.
Thérapeutique et matière médicale .....	TROUSSEAU.
Médecine légale.....	ADELON, Examinateur.
Accouchements, maladies des femmes en couches et des enfants nouveau-nés....	{ MOREAU. FOUQUIER.
Clinique médicale.....	{ CHOMEL. BOUILLAUD. ROSTAN. ROUX.
Clinique chirurgicale .....	{ CLOQUET. VELPEAU. LAUGIER.
Clinique d'accouchements.....	DUBOIS.

*Agrégés en exercice.*

MM. BEAU.	MM. GUENEAU DE MUSSY.
BÉCLARD.	HARDY.
BECQUEREL.	JARJAVAY.
BURGUIÈRES.	REGNAULD.
CAZEAUX.	RICHET.
DEPAUL.	ROBIN.
DUMÉRIL fils.	ROGER.
FAVRE, Examinateur.	SAPPEY.
FLEURY.	TARDIEU.
GIRALDÈS.	VIGLA.
GOSSELIN.	VOILLEMIER.
GRISOLLE.	WURTZ, Examinateur.

Par délibération du 9 décembre 1798, l'École a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui seront présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle n'entend leur donner aucune approbation ni improbation.

analyse était divisée en deux parties égales, l'une servait à la détermination de l'acide, et l'autre à la base.

## ÉTUDES

Sur les Arsenites de potasse.

# SUR L'ARSENIC.

On ait fait plusieurs tentatives pour donner une analyse de l'arsenic, et je le ferai.

*Labora et spera.*

Il est peu de corps qui aient été plus souvent et plus longuement étudiés que l'arsenic ; plusieurs de ses combinaisons ont excité à un très-haut degré le zèle des chimistes de notre époque, et j'ai dû me demander tout naturellement s'il n'y aurait pas témérité de ma part à entreprendre après eux des recherches sur un pareil sujet ; mais je me suis rassuré en me rappelant la bienveillance que j'ai déjà rencontrée dans plusieurs occasions auprès de mes juges, et j'ai espéré que ces quelques essais seraient accueillis par eux avec cette indulgence à laquelle ils ont bien voulu m'accoutumer dans d'autres épreuves.

Je diviserai ce travail en trois parties : la première comprendra l'exposé de recherches que j'ai faites sur la composition chimique et les propriétés de quelques arsénites ; dans la deuxième, je décrirai en peu de mots le résultat de quelques expériences que j'ai entreprises sur l'absorption de l'arsenic par les végétaux, sur sa distribution dans leurs organes, et sur son élimination. Dans la troisième partie, je décrirai le procédé de carbonisation dont je me suis servi, et je comparerai entre eux les divers procédés le plus ordinairement mis en usage par les experts.

M. BOUQUAUD, notes  
Anatomie

I<sup>e</sup> PARTIE.

Physiologie

Chimie médicale

Physique médicale

Histoire naturelle

Pharmacopée et chimie

Hygiène

ÉTUDES DE QUELQUES ARSÉNITES.

Les arsénites que j'ai analysés sont peu nombreux, et je regrette vivement de me trouver dans la nécessité de donner sur ce sujet un travail aussi incomplet ; mes études ont porté sur les arsénites de potasse, soude, baryte, chaux, magnésie, plomb, argent.

Je dois, avant de donner le détail de mes analyses, déclarer que la thèse présentée par M. Pasteur à la Faculté des sciences de Paris m'était entièrement inconnue à l'époque où je les ai faites ; ce n'est que dans le courant du mois de mai 1848 que j'ai pu avoir connaissance des analyses de ce chimiste, par une note insérée dans le compte rendu des travaux de chimie de M. Gerhardt (*Journal de chimie et de pharmacie de Paris*). J'avais lu dans le courant du mois précédent, à la Société de médecine et de pharmacie de Toulouse, une note qui se trouve imprimée dans le compte rendu de ses travaux, et dans laquelle étaient consignés les principaux résultats que j'avais obtenus. J'ai dû indiquer ces faits avant d'aller plus loin, afin de n'être pas accusé de plagiat, car mes recherches sur les sels de potasse et de soude s'accordent sur beaucoup de points avec celles de M. Pasteur ; je ne présenterai donc aujourd'hui mes analyses des arsénites de potasse et de soude que comme une simple confirmation de celles de ce chimiste. Je dirai en deux mots, relativement au procédé analytique auquel j'ai eu recours pour déterminer la composition des arsénites que je viens de nommer, que la potasse et la soude ont été dosées sous la forme de sulfates, et que la proportion d'acide arsénieux a été déterminée à l'aide d'une solution titrée d'hypochlorite de soude dont chaque centimètre cube correspondait à 5 milligr. d'acide arsénieux. La solution de l'arsénite destinée à l'a-

nalyse était divisée en deux parties égales, l'une servait à la détermination de l'acide, et l'autre à celle de la base.

*Arsénites de potasse.*

On attribue à l'arsénite neutre de potasse la formule  $\text{ASO}_3^3 (\text{KO})^2$ , donne pour sa composition en centièmes :

$\text{ASO}_3^3$	=	51,20
2 ko	=	48,20
<hr/>		100,00

Les analyses de M. Pasteur, ainsi que les miennes, démontrent qu'il existe plusieurs arsénites de potasse, et que le sel neutre n'a pas la formule qu'on lui assigne généralement.

D'après M. Pasteur, il existe un sel de la formule  $2(\text{ASO}_3^3)^2 \text{KO}$ , un deuxième de la formule  $\text{ASO}_3^3 \text{KO}$ , un troisième formé de  $\text{ASO}_3^3 (\text{KO})^2$ .

Le premier de ces sels constitue un sel acide, le deuxième est le sel neutre, le troisième un sel basique.

Le biarsénite de potasse se prépare en faisant bouillir une dissolution de potasse caustique avec un excès d'acide arsénieux; on laisse ensuite refroidir la liqueur et on la sépare, soit par décantation, soit par filtration de l'acide qui est resté indissous.

On peut aussi préparer le même sel en substituant à la solution de potasse caustique une solution de carbonate de cette base; l'acide carbonique est facilement éliminé, et il l'est complètement si l'ébullition a été longtemps soutenue.

Si l'on évapore à siccité la dissolution de ce sel, on obtient une masse d'apparence gommeuse qui ne présente pas la plus légère trace de cristallisation, même au bout de plusieurs jours. Je suis pourtant parvenu à me procurer un peu d'arsénite de potasse cristallisé en maintenant, ainsi que l'avait conseillé M. Riégel, une solution concentrée de ce sel dans une étuve chauffée de 40 à 50 degrés.

M. Pasteur a trouvé un moyen plus simple pour obtenir de l'arsénite de potasse cristallisé; il ajoute à la solution aqueuse concentrée de l'alcool, qui détermine, au bout de peu de temps, la formation des cristaux.

Voici le résultat de trois analyses de ce sel; j'ai cru pouvoir supprimer les détails, et ne donner que la composition en centièmes.

	N° 1.	N° 2.	N° 3.
Acide arsénieux...	80,65	80,57	80,60
Potasse.....	19,35	19,43	19,40
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

La formule  $(\text{ASO}_3)^2 \text{KO}$  exige :

Acide arsénieux...	80,73
Potasse.....	19,27
	<hr/> 100,00

C'est donc cette dernière formule qu'il convient de lui assigner. J'ai essayé de préparer le deuxième arsénite de potasse  $\text{ASO}_3 \text{KO}$  en faisant réagir, au contact prolongé de l'eau bouillante, un équivalent d'acide arsénieux sur un équivalent de carbonate neutre de potasse. Il est bien évident que l'élimination complète de l'acide carbonique devait amener la formation du sel que je cherchais à produire; mais je n'ai pas réussi; quelque prolongée qu'ait été l'ébullition, il est toujours resté un peu de carbonate de potasse indécomposé. J'ai même poussé l'évaporation jusqu'à siccité sans pouvoir compléter la réaction.

M. Pasteur a opéré autrement; il a fait dissoudre de l'acide arsénieux dans un excès de carbonate de potasse; il a maintenu la liqueur en ébullition pendant fort longtemps; il a ajouté ensuite, dans la liqueur concentrée, un grand excès d'alcool pour précipiter le carbonate de potasse en excès, et dissoudre l'arsénite.

J'ai répété cette expérience de M. Pasteur, et je n'ai pas obtenu des résultats très-satisfaisants; en effet, la solution alcoolique a toujours retenu un peu de carbonate de potasse, et comme la solubilité de l'arsénite dans l'alcool est faible, la présence d'une proportion, même assez minime, de carbonate de potasse a toujours occasionné dans mes analyses, des écarts assez considérables pour que je n'aie pas cru devoir les rapporter. Je suis convaincu de l'existence de cet arsénite; mais je n'ai pas pu me le procurer absolument pur, même en employant le procédé de M. Pasteur.

Mes expériences sur l'arsénite  $\text{ASO}_3^3(\text{KO})^2$  sont complètement d'accord avec celles de M. Pasteur; je ne crois pas devoir les mentionner ici, car elles n'ont donné lieu à aucune observation particulière.

#### *Arsénites de soude.*

Les arsénites de soude ont une composition analogue à celle des arsénites de potasse. J'ai obtenu le bi-arsénite en suivant le mode de préparation décrit pour le sel correspondant de potasse.

Trois analyses de ce sel m'ont donné les résultats suivants :

	N° 1.	N° 2.	N° 3.
Acide arsénieux...	86,67	87,02	86,57
Soude.....	13,33	12,98	13,43
	100,00	100,00	100,00

Le calcul exige :

Acide arsénieux...	86,47
Soude.....	13,53
	100,00

Je n'ai pas réussi à me procurer le sel  $\text{ASO}_3^3$  parfaitement pur; j'ai, au contraire, obtenu sans peine le sel  $\text{ASO}_3^3(\text{NaO})^2$ . Les difficultés relatives à la production du premier ont été les mêmes que celles que j'ai signalées à propos du sel de potasse.

*Arsénites de baryte.*

J'ai analysé deux arsénites de baryte; ces sels, dont je décrirai bientôt le mode de préparation, se présentent tous les deux sous forme d'une poudre blanche peu soluble dans l'eau; chauffés au rouge, ils se décomposent comme les arsénites de potasse et de soude, avec dégagement d'arsenic et production d'un arséniate.

Le premier de ces sels a pour formule  $\text{ASO}_3\text{baO}$ ; on le produit aisément par double décomposition en mêlant une solution de bi-arsénite de potasse ou de soude avec un excès de chlorure de barium, de l'acide arsénieux est mis en liberté, tandis que l'arsénite de baryte se précipite; cependant la précipitation n'a lieu immédiatement qu'autant que les liqueurs sont très-concentrées ou qu'elles sont portées à l'ébullition; le mélange d'une solution étendue d'arsénite, de potasse ou de soude avec celle d'un sel de baryte, reste limpide pendant plusieurs heures; ce n'est qu'au bout d'un temps assez long qu'il laisse déposer de l'arsénite de barite, tantôt sous forme d'un magma gélatineux comparable à de l'alumine en gelée, tantôt sous celles de petites arborisations dendritiques molles, d'un blanc mat, dans lesquelles on ne peut trouver aucune trace de cristallisation régulière; sous cette forme gélatineuse, l'arsénite de barite est assez soluble dans l'eau pour qu'on ne puisse pas le laver suffisamment pour l'obtenir pur; mais on parvient sans peine à le laver quand on l'a desséché à une douce chaleur; il se présente alors sous la forme d'une poudre blanche qui n'est presque pas soluble dans l'eau; le magma gélatineux constitue probablement un hydrate qui se décompose pendant la dessiccation. Si après avoir mélangé une solution d'arsénite de potasse et de chlorure de barium, on sépare par le filtre le précipité gélatineux qui s'est formé et qu'on porte la liqueur claire à l'ébullition, celle-ci se trouble et laisse déposer une quantité d'arsénite de baryte souvent plus considérable que celle qu'on avait recueillie en premier lieu; mais alors il se présente sous forme d'une

poudre lourde gagnant rapidement le fond du vase, ne se dissolvant pas sensiblement dans l'eau, et très-différente de la masse gélatineuse qui se produit à froid; ce fait semble indiquer que l'arsénite de baryte peut former avec l'eau une combinaison soluble qui a peu de stabilité, et qui se détruit déjà au-dessous de 100 degrés; nous verrons bientôt que d'autres arsénites présentent la même particularité.

Deux analyses de ce sel ont donné :

	N° 1.	N° 2.
Baryte.....	43,76	43,87
Acide arsénieux.....	56,24	56,13
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Le calcul exige :

Acide arsénieux....	56,44
Baryte.....	43,56
	<hr/> 100,00

Le deuxième arsénite de baryte a pour formule  $\text{ASO}_3 \cdot (\text{ba})^2$ . On l'obtient en mélant une solution de chlorure de barium avec une solution d'arsénite de potasse  $\text{ASO}_3 \cdot 2 \cdot (\text{KO})^2$ . Ce sel possède les mêmes propriétés physiques que le précédent, dont il ne serait pas possible de le distinguer à la simple vue.

Voici sa composition, d'après deux analyses exécutées avec soin.

	N° 1.	N° 2.
Acide arsénieux....	38,75	38,92
Baryte.....	61,25	61,08
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

La formule  $\text{ASO}_3 \cdot (\text{ba})^2$  exige :

Acide arsénieux....	39,30
Baryte.....	60,70
	<hr/> 100,00

—  
—  
—  
*Arsénite de chaux.*  
—  
—  
—

Si l'on mêle une solution de l'un des arsénites de potasse ou de soude que j'ai décrits plus haut avec une solution de chlorure de calcium, on obtient un abondant précipité blanc, peu soluble dans l'eau, et dont la composition semble pouvoir être prévue d'après la nature du sel de potasse ou de soude qui a servi à le préparer ; cependant tous les efforts que j'ai faits pour me procurer ainsi des arsénites de chaux bien définis ont été infructueux ; j'ai toujours obtenu, dans mes analyses, des nombres qui s'éloignaient trop de ceux qu'auraient dû me fournir des composés bien purs, pour que je croie pouvoir les donner ici ; je suis porté à penser, d'après quelques essais, que les arsénites de chaux sont décomposés, pendant les lavages qu'on leur fait subir pour les purifier, en un sel acide qui se dissout, et un résidu de plus en plus basique.

On sait que l'acide arsénieux produit, dans la solution des sels de chaux, un précipité blanc d'arsénite de chaux. J'ai analysé un précipité préparé de cette manière et lavé avec beaucoup de soin, et j'ai trouvé des quantités relatives d'acide arsénieux et de chaux, qui ne correspondaient à aucun composé défini.

L'étude de ces arsénites est donc complètement à faire.

—  
—  
—  
*Arsénites de magnésie.*  
—  
—  
—

Si l'on fait un mélange d'une solution froide d'arsénite, acide de potasse ou de soude, avec une solution également froide de sulfate de magnésie, les liqueurs restent parfaitement transparentes, même après plusieurs jours ; il semble donc impossible de se procurer l'arsénite de magnésie par double décomposition ; mais si, au lieu d'opérer à froid, on porte le mélange à l'ébullition, on obtient un abondant précipité blanc, peu soluble dans l'eau, qu'on peut aisément recueillir. Ce précipité m'a paru être décomposé par les lavages

comme celui que fournissent les sels de chaux ; les résultats que j'ai obtenus en soumettant à l'analyse des produits préparés avec beaucoup de soin s'éloignent trop de ceux qu'indique la théorie pour que je puisse les consigner ici.

J'ai essayé de déterminer la quantité d'acide arsénieux que la magnésie peut entraîner sous forme de combinaison insoluble ; cette détermination pouvait présenter quelque intérêt à cause de l'emploi de la magnésie comme contre-poison de l'acide arsénieux. J'ai fait bouillir un lait de magnésie avec un excès d'acide arsénieux, j'ai recueilli ensuite le précipité sur un filtre, et je l'ai lavé à plusieurs reprises à l'eau bouillante. Voici la composition de ce précipité.

Acide arsénieux...	27,27
Magnésie.....	72,73
	100,00

Ces nombres se rapprochent assez de ceux que fournirait une combinaison formée d'un équivalent d'acide et de douze équivalents de magnésie ; on aurait, en effet :

Acide arsénieux...	28,52
Magnésie.....	71,48
	100,00

Je crois pourtant que ce rapport est purement accidentel.

La liqueur, séparée par le filtre du composé dont je viens de donner l'analyse, ayant été évaporée à sécherie, laissa un résidu contenant de l'acide arsénieux et de la magnésie ; ce résidu, chauffé au rouge, fondit en prenant l'apparence d'un verre à peine coloré, et laissa dégager un peu d'acide arsénieux ; la matière vitreuse était constituée uniquement par de l'acide arsénieux et de la magnésie, dans des proportions qui ne correspondaient à aucun composé bien déterminé.

Quoi qu'il en soit, ces expériences démontrent que la magnésie, même en présence d'un excès d'acide arsénieux, et à une température élevée, donne naissance à un composé basique ; elles démontrent, en outre, que l'arsénite de magnésie peut se dissoudre en petite quantité dans l'eau à la faveur d'un excès d'acide arsénieux. Ceci ne détruit en rien la valeur de la magnésie comme contre-poison de l'arsenic, car un excès de magnésie entraîne aisément la totalité de l'acide arsénieux qui existe dans une solution aqueuse.

*Arsénites de fer.*

J'ai fait un petit nombre d'essais sur les arsénites de fer ; j'avais surtout en vue de trouver un moyen qui permit de déterminer, d'une manière sûre, l'état sous lequel l'arsenic existe dans les eaux ferrugineuses et dans les dépôts qu'elles abandonnent ; je n'ai pas trouvé ce que je cherchais, mais j'ai pu observer quelques faits qui ne me paraissent pas absolument dépourvus d'importance, et que je vais exposer rapidement.

L'arsenic n'existe pas toujours dans les eaux ferrugineuses sous la forme d'arsénite ou d'arséniate, et sa présence dans certains dépôts ferrugineux pourrait bien être méconnue à cause de l'état sous lequel il s'y trouve.

En procédant à l'analyse d'un dépôt provenant d'une source qui existe à peu de distance des bains de Rennes, et qu'on nomme *eaux rouges d'Alet*, j'observai que ce dépôt, que j'avais cru d'abord complètement dépourvu d'arsenic, en renfermait cependant une petite quantité, mais qu'on ne pouvait la rendre appréciable qu'en ayant le soin de laver, à travers une solution d'or ou d'argent, le gaz que fournissait l'appareil de Marsh, dans lequel on avait introduit le dépôt préalablement carbonisé ; si, au lieu d'introduire dans l'appareil le dépôt lui-même, j'y introduisais l'eau qui avait servi à le lessiver, je n'obtenais pas la plus légère quantité d'arsenic ; et, dans le cas où j'y avais introduit le dépôt, il s'écoulait, dans un temps donné, une

quantité d'arsenic trop faible pour qu'il me fût possible d'obtenir des taches.

Ainsi, l'arsenic existe dans ces dépôts en quantité très-minime, et sous la forme d'un composé insoluble dans l'eau bouillante, même fortement acidulée par l'acide sulfurique ; une première analyse, faite par la méthode ordinaire, ne m'ayant pas fourni d'arsenic, je m'étais cru en droit de déclarer que ces eaux en étaient dépourvues ; j'ai reconnu plus tard que je m'étais trompé ; l'erreur provenait du procédé auquel j'avais eu recours.

Il me fut démontré par ces essais que si, dans certains cas, l'arsenic existe dans les eaux ferrugineuses sous la forme d'un composé soluble dans les acides, dans d'autres, il s'y trouve sous forme d'un composé insoluble ; il me fut démontré en outre que ce composé arsenical insoluble était si faiblement attaqué dans l'appareil de Marsh par l'hydrogène naissant, que ce dernier n'entraînait pas assez d'arsenic pour fournir des taches même très-légères, et qu'il fallait de toute nécessité le condenser dans des solutions d'or ou d'argent pour pouvoir en reconnaître l'existence.

Il restait à déterminer la nature du composé arsenical qui se comportait ainsi : en cherchant à me rendre compte des causes qui pouvaient produire la formation d'une combinaison arsenicale insoluble dans les dépôts ferrugineux, je ne tardai pas à soupçonner que celle-ci pourrait être du sulfure d'arsenic ; en effet, le dépôt était imbibé d'une eau qui contenait beaucoup de sulfates, et il en contenait lui-même une assez forte proportion : il renfermait en outre une grande quantité de matière organique ; on conçoit aisément qu'une partie des sulfates se transformant en sulfures sous l'influence de la substance organique, le composé arsenical qui existait primitivement sous une autre forme ait pu être converti en sulfure.

Il restait pourtant une difficulté assez grande.

En effet, le sulfure d'arsenic est considéré par les chimistes comme parfaitement inattaquable par l'hydrogène naissant, d'où il fallait

conclure que le composé contenu dans les précipités ferrugineux que j'analysais n'était pas du sulfure d'arsenic.

Après avoir essayé inutilement d'isoler par l'ammoniaque le sulfure d'arsenic dont je soupçonnais l'existence, j'ai eu l'idée de rechercher si les sulfures d'arsenic naturels étaient complètement inattaquables dans l'appareil de Marsh : pour cela, je me suis procuré de l'orpiment et du réalgar naturels d'une grande pureté. Après les avoir réduits en poudre fine, je les ai lavés et j'ai eu soin de m'assurer que l'eau de lavage n'entraînait aucune trace d'arsenic; j'ai introduit alors séparément chacun des sulfures dans des appareils de Marsh alimentés par du zinc et de l'acide sulfurique bien essayés; le gaz qui se dégageait des appareils était conduit à travers une solution d'azotate d'argent neutre (cette solution était restée parfaitement limpide après que le gaz l'eut traversé pendant une demi-heure avant l'introduction des sulfures). Un quart d'heure environ après l'addition de ces derniers, le soluté d'azotate d'argent a commencé à se troubler, le trouble a augmenté d'abord avec beaucoup de lenteur, cependant au bout de six heures il y avait déjà un précipité noir assez abondant : j'ai mis de côté cette solution et j'ai fait passer le gaz qui se dégageait encore de l'appareil à travers une nouvelle liqueur qui a été immédiatement troublée et renfermait déjà au bout de quelques minutes un précipité bien manifeste ; ayant débouché les appareils, j'ai été assez étonné de trouver que le gaz qui s'en dégageait sentait évidemment l'acide sulfhydrique : j'ai abandonné l'opération jusqu'au lendemain matin ; j'ai dirigé alors le courant de gaz à travers une troisième solution d'azotate d'argent qui a été immédiatement troublée, au bout de quelques minutes la presque totalité de l'argent était précipitée ; le gaz possédait une odeur très-prononcée d'acide sulfhydrique. Je dois faire observer avant d'aller plus loin que j'avais constamment alimenté mes appareils avec de l'acide sulfurique très-étendu d'eau, afin de me mettre à l'abri de la cause de production de l'acide sulfhydrique signalée par MM. Fordos et Gelis.

Les précipités noirs que j'avais obtenus contenaient évidemment du sulfure d'argent, mais il pouvait se faire qu'indépendamment de l'acide sulfhydrique, il se fût dégagé de l'arséniure d'hydrogène ; pour m'en assurer je versai dans chacune des solutions un petit excès d'acide chlorhydrique pur ; je filtrai pour séparer exactement le chlorure d'argent, et je traitai chacun de ces liquides par l'acide sulfhydrique ; il se produisit dans tous un précipité jaune-serin que je trouvai formé de sulfure d'arsenic.

Je crois pouvoir conclure de ces expériences, 1<sup>o</sup> que les sulfures d'arsenic naturels ne sont pas absolument inattaquables dans l'appareil de Marsh comme on l'avait cru jusqu'à ce jour ; 2<sup>o</sup> qu'ils ne sont décomposés qu'avec une très-grande lenteur, que la quantité d'arsenic entraînée par l'hydrogène est trop faible pour produire des taches arsenicales, et qu'il faut même beaucoup de temps pour qu'on puisse la mettre en évidence dans les solutions métalliques qui l'ont retenue ; 3<sup>o</sup> que l'hydrogène naissant agit sur les deux éléments de ces sulfures et entraîne constamment des traces d'acide sulfhydrique et d'arséniure d'hydrogène.

Je dois faire observer que les expériences de M. Chevallier sur les sulfures d'arsenic naturels ne sont nullement en contradiction avec les faits précédents, puisque dans les expériences de ce chimiste les eaux de lavage des sulfures contenaient des traces d'arsénieux, tandis que dans les miennes l'eau de lavage introduite dans l'appareil de Marsh n'en fournissait pas : ce que j'ai dit de la lenteur avec laquelle les sulfures d'arsenic sont attaqués peut expliquer d'une manière satisfaisante pourquoi l'on a cru jusqu'à ce jour qu'ils ne l'étaient pas du tout. Il est aisé de voir qu'on peut déduire des essais que je viens de rapporter quelques conséquences relatives à l'état de l'arsenic dans certaines eaux ferrugineuses sulfatées, et qu'on pourra, si l'on en tient compte, trouver de l'arsenic dans des dépôts où son existence eût passé probablement inaperçue ; je crois donc, quoique les tentatives que j'ai faites pour en donner une démonstration rigoureuse n'aient pas réussi, que l'arsenic peut exister à l'état de sul-

fure dans les dépôts de certaines eaux minérales ferrugineuses naturelles et qu'on devra le chercher dans ceux que fournissent les eaux sulfatées.

Il est évident que la même remarque s'applique à la recherche de l'arsenic dans les terrains des cimetières et qu'on pourra peut-être trouver de l'arsenic dans des terrains où l'on ne s'oupçonnait pas son existence.

Je borne à ces quelques détails le résumé de mes recherches relativement à l'état sous lequel l'arsenic existe dans les eaux minérales; je me propose de les reprendre plus tard et de compléter, si cela m'est possible, les essais évidemment insuffisants que je viens de rapporter.

#### *Des arsénites de plomb.*

J'ai préparé et analysé deux arsénites de plomb : le premier se produit facilement par double décomposition, en versant une solution de bi-arsénite de potasse dans une solution d'acétate de plomb neutre ; il se présente sous forme d'une poudre blanche très-lourde, peu soluble dans l'eau ; chauffé au rouge sombre , il fond en un verre légèrement jaunâtre , d'une transparence parfaite , sans laisser dégager aucune trace d'arsenic ou d'acide arsénieux et sans production d'arséniate.

On peut encore se procurer le même sel en versant une solution d'acide arsénien dans une solution d'acétate de plomb neutre ; celle-ci étant en excès, de l'acide acétique est mis en liberté et l'arsénite se précipite.

On peut s'assurer que ce sel jouit de propriétés analogues à celles que j'ai signalées à propos de l'arsénite de baryte.. En effet, si, après avoir séparé le précipité du liquide au sein duquel il a pris naissance, on vient à chauffer ce dernier, il se trouble quelques instants avant d'entrer en ébullition , et fournit une nouvelle quantité d'arsénite de plomb, qui est presque aussi considérable que celle qu'on avait

obtenue en premier lieu; l'arsénite de plomb précipité à froid est, d'ailleurs, sensiblement soluble dans l'eau.

Trois analyses de ce sel ont donné :

	N° 1.	N° 2.	N° 3.
Oxyde de plomb...	53,22	53,03	52,84
Acide arsénieux...	46,78	46,97	47,16
	100,00	100,00	100,00

La formule  $\text{ASO}_3 \text{PbO}$  exige :

Acide arsénieux...	46,98
Oxyde de plomb...	53,02
	100,00

Le deuxième arsénite se prépare également par double décomposition, en versant dans une solution d'acétate ou d'azotate neutre de plomb une solution d'arsénite de potasse  $\text{ASO}_3 (\text{KO})_2$ ; il ressemble, sous tous les rapports, au précédent, dont on ne peut pas le distinguer autrement que par l'analyse. Voici, d'ailleurs, le résultat de cette dernière :

	N° 1.	N° 2.
Oxyde de plumb....	31,52	31,35
Acide arsénieux....	68,48	68,65
	100,00	100,00

La formule  $\text{ASO}_3 (\text{PbO}^2)$ , exige :

Acide arsénieux....	31,67
Oxyde de plumb....	68,33
	100,00

1848. — *Filhol.*

3

*Arsénites d'argent.*

J'ai préparé aussi deux arsénites d'argent : l'un d'eux était déjà connu ; il est décrit dans tous les traités de chimie, et sa composition a été dernièrement vérifiée par M. Pasteur ; c'est l'arsénite de la formule  $\text{ASO}_3$  ( $\text{Ago}$ )<sup>2</sup>.

Le deuxième a pour formule  $\text{ASO}_3$  ( $\text{Ago}$ )<sup>3</sup> ; il n'a été décrit nulle part (au moins à ma connaissance). Pour le préparer, on verse une solution d'acide arsénieux dans une solution d'azotate d'argent ammoniacal, ce dernier étant en excès.

Il se présente sous forme d'un précipité d'une belle couleur jauniserin, que la lumière altère promptement en lui donnant une nuance verdâtre ; ce précipité, lavé à plusieurs reprises à l'eau distillée et séché à l'étuve à une température de 50 à 60 degrés, n'abandonne que très-lentement les dernières portions d'eau qu'il renferme ; chauffé entre 140 et 150 degrés, il subit une transformation assez singulière, dont la description me paraît mériter de prendre place ici ; il prend en effet brusquement une très-belle couleur noire sans perdre autre chose qu'une quantité d'eau si faible, que dans une série d'expériences faites avec le plus grand soin, j'ai trouvé qu'elle ne dépassait pas deux millièmes du poids du sel ; si l'on chauffe davantage, il entre en fusion et se décompose en laissant dégager une quantité notable d'acide arsénieux ; le résidu de sa calcination renferme de l'arséniate et de l'arsénite d'argent ; le mélange d'arsénite et d'arséniate qui reste peut résister à une température suffisante pour ramollir le verre sans éprouver la moindre altération.

Cet arsénite est légèrement soluble dans l'ammoniaque ; si l'on abandonne à l'air sa solution ammoniacale, il s'en dépose à la longue un précipité de couleur vert-olive foncé, d'apparence cristalline ; ce précipité, séché à l'étuve à une température de 50 à 60 degrés, devient d'un beau noir ; vu au microscope, il paraît composé d'arborisations dendritiques, dans lesquelles il est impossible de reconnaître la plus légère trace de cristaux réguliers.

Voici le résultat de quelques analyses de cet arsénite :
étaient mûrs ou presque mûrs; je crois que les deux sont assez bons.
N° 1. 2. 3.
Oxyde d'argent... 76,95 76,44 76,86
Acide arsénieux... 23,05 23,56 23,14
<hr/> 100,00 100,00 100,00

La formule $ASO_3(Ago)_3$ exige
Oxyde d'argent... 77,00
Acide arsénieux... 23,00
<hr/> 100,00

Ici se terminent les essais que j'ai faits sur les arsénites; je regrette que des circonstances indépendantes de ma volonté m'aient forcé de donner à des occupations d'un autre ordre les quelques mois que j'avais destinés à ce travail, qui est à peine ébauché.

Il ne paraissait pas avantageux de donner dans ce chapitre une longue explication de ces résultats, mais il convient de faire observer que les plantes sont empoisonnées par l'arsenic.

## II<sup>e</sup> PARTIE.

### ÉTUDES SUR L'ABSORPTION ET L'ÉLIMINATION DE L'ARSENIC PAR LES VÉGÉTAUX.

J'ai fait un assez grand nombre d'expériences pour déterminer les conditions de l'absorption des composés arsénicaux par les plantes, et les effets de cette absorption; ce que je vais dire sur ce sujet ajoutera peu de chose à ce que les travaux publiés déjà depuis longtemps nous avaient appris, aussi serai-je aussi court que possible.

Les résultats que j'ai obtenus s'accordent sur tous les points avec ceux qui se trouvent consignés dans le travail remarquable de

M. Chatin ; j'ai cru pourtant qu'il ne serait pas inutile d'en donner un exposé très-abrégé.

Les plantes qui ont servi à mes expériences ont été soumises comparativement à l'action de l'acide arsénieux et à celle de l'acide arsénique ; je ferai observer, avant d'aller plus loin, que ce dernier acide, qui est absorbé plus vite que l'acide arsénieux, me paraît d'un emploi beaucoup plus commode pour des expériences de ce genre.

Je n'avais pas à constater le fait de l'absorption de l'arsenic, son existence ne pouvant pas même être mise en question ; j'ai donc cherché tout d'abord si l'arsenic absorbé se distribuait inégalement dans les organes des végétaux, et suivant quelles lois avait lieu cette distribution.

J'ai analysé séparément les tiges, les feuilles, les réceptacles, les pétales et les fruits d'un grand nombre de pieds d'*helianthus annuus*, et j'ai pu constater :

- 1<sup>o</sup> Que les réceptacles contenaient plus d'arsenic que toutes les autres parties de la plante ;
- 2<sup>o</sup> Que les feuilles venaient ensuite ;
- 3<sup>o</sup> Les fruits en contenaient moins que les feuilles ;
- 4<sup>o</sup> Les tiges moins que les fruits ;
- 5<sup>o</sup> Les pétales moins que les tiges.

Ces résultats offrent donc une confirmation complète de ceux qui ont été obtenus par M. Chatin ; il est cependant un point assez intéressant sur lequel mes expériences, quoique peu nombreuses, indiquent que la question de la distribution de l'arsenic dans les organes des plantes mérite d'être encore étudiée, qu'elle est soumise à des lois plus complexes qu'on ne pourrait le soupçonner au premier abord, et que le degré de développement auquel sont parvenus les organes de la plante au moment de l'expérience peut faire varier les résultats.

J'ai constaté en effet que les fruits fournissaient à poids égal une quantité beaucoup plus considérable d'arsenic lorsqu'ils étaient encore loin de leur maturité au moment où la plante avait été arrosée que

dans le cas où l'arrosage avait porté sur des plantes dont les fruits étaient mûrs ou presque mûrs; je crois que les lois de la physiologie permettent de se rendre assez facilement compte de cette différence. Les divers organes des dahlias m'ont fourni des résultats semblables à ceux que j'avais observés sur les *helianthus*; mais les faits les plus curieux m'ont été fournis par le *ranunculus sceleratus*; cette plante, dont je m'étais procuré plusieurs pieds très-vigoureux, fut d'abord transplantée dans des vases où je la maintenais dans de la terre très-humide; au bout de quelques jours et après avoir éliminé tous les pieds qui paraissaient avoir un peu souffert, j'arrosoi douze pieds avec 200 grammes d'une solution d'acide arsénique contenant  $\frac{1}{200}$  de son poids de cet acide, j'en arrosoi douze autres avec la même quantité d'une solution d'acide arsénieux, contenant également  $\frac{1}{200}$  de ce dernier; l'arrosage fut continué pendant deux jours; au bout de ce temps, les pieds qui avaient été arrosés avec de l'acide arsénique étaient déjà dans un état de souffrance bien manifeste, tandis que ceux qui avaient été arrosés par l'acide arsénieux ne paraissaient pas avoir subi l'influence du poison. Cette expérience, assez curieuse, répétée sur d'autres végétaux m'a donné les mêmes résultats. Il est donc évident que la facilité avec laquelle les plantes sont empoisonnées dépend beaucoup plus de la nature du composé arsénical qui agit sur leurs organes que de la quantité absolue d'arsenic qu'elles absorbent.

J'ai constaté aussi sur le *ranunculus sceleratus* le fait que j'ai signalé tout à l'heure à propos des fruits de l'*helianthus annuus*; les pieds que j'avais choisis portaient, en même temps, des fleurs, des fruits à peine développés, et des fruits presque mûrs; au bout de vingt-quatre heures, les portions de la tige qui supportaient les fruits les plus jeunes étaient déjà flétries, tandis que celles qui supportaient les fruits presque mûrs ne paraissaient pas avoir souffert: l'analyse démontrait, d'ailleurs, une distribution inégale du poison; les jeunes fruits en contenaient plus que les autres.

J'ai répété avec un plein succès, sur un grand nombre de plantes,

les expériences de M. Chatin, relatives à l'élimination de l'arsenic par les racines; le *ranunculus sceleratus* se prêtait surtout avec une merveilleuse facilité à l'exécution de ces essais; cette plante pouvant végéter assez longtemps dans l'eau, sans souffrir, il m'était possible de constater en très-peu de temps, et par un procédé fort simple, l'élimination du poison; en effet, des pieds de cette plante, qui avaient été arrosés avec une solution arsenicale, étant retirés du vase où ils végétaient, alors qu'ils avaient encore peu souffert, je lavais les racines à grande eau, et je transportais ensuite la plante dans un vase neuf où je l'arrosais avec de l'eau pure; douze heures après, il m'était facile de retrouver de l'arsenic dans l'eau qui humectait la nouvelle terre; l'arsenic est donc évidemment éliminé, et il l'est par les racines.

Je n'insiste pas davantage sur le résultat des expériences que j'ai faites sur ce sujet, qui nécessiterait, pour être traité d'une manière convenable, des connaissances plus variées que celles que je possède sur la physiologie végétale; je laisse à M. Chatin le soin d'élucider à fond cette question, sur laquelle ses recherches ont déjà contribué à jeter un si grand jour.

Je vais maintenant décrire, en peu de mots, le procédé de carbonisation auquel j'ai eu recours dans ces recherches, et le comparer, sous le rapport de la simplicité et de la sensibilité, à ceux qui sont généralement employés.

### III<sup>e</sup> PARTIE.

#### ÉTUDES SUR LES PROCÉDÉS DE CARBONISATION GÉNÉRALEMENT EMPLOYÉS PAR LES EXPERTS.

Le procédé auquel j'ai eu recours pour constater l'existence de l'arsenic dans les végétaux sur lesquels j'ai expérimenté n'est, au

fond, qu'une modification d'un procédé assez anciennement connu, qui a été abandonné dans ces dernières années, à cause de quelques inconvénients que je suis parvenu à éviter d'une manière sûre; je l'ai employé de préférence, parce qu'il est d'une exécution si facile et si rapide, qu'il permet de faire, dans un temps donné et avec un degré de précision que je crois suffisant, plus d'analyses qu'on n'en pourrait faire par tout autre procédé. J'ai eu déjà occasion d'y avoir recours dans un cas d'expertise médico-légale, et j'en ai obtenu d'excellents résultats; je pense même qu'on pourrait l'employer avec autant d'avantage que la plupart de ceux auxquels on a habituellement recours, et qui sont tous d'une exécution plus longue et plus difficile; je vais donc le décrire et le comparer à ceux que les experts emploient le plus souvent.

Je carbonise par l'acide azotique, en suivant les règles posées déjà depuis longtemps par M. Orfila, sauf une modification très-légère en apparence et pourtant très-essentielle, car elle permet d'éviter les inconvénients que l'on reproche à ce procédé. C'est évidemment la facilité avec laquelle le charbon prend feu quelquefois sur la fin de l'opération qui a déterminé l'abandon de la carbonisation par l'acide azotique; il en résulte, en effet, la perte d'une quantité notable d'arsenic; si l'on peut parvenir à éviter cet inconvénient d'une manière sûre, sans rien ôter au procédé de sa simplicité, on aura certainement un moyen facile de rechercher l'arsenic avec beaucoup de promptitude dans une foule de cas où il peut être important d'agir avec rapidité; or, rien n'est plus simple; il suffit d'ajouter à l'acide azotique, destiné à produire la carbonisation, une très-petite quantité d'acide sulfurique pur (12 à 15 gouttes pour 100 grammes d'acide), et de procéder à la carbonisation, comme on le ferait avec de l'acide azotique pur. On conçoit aisément qu'ici la combustion du charbon sera rendue complètement impossible, par la présence d'une trace d'acide sulfurique qui l'humecte encore au moment où les dernières portions d'acide azotique sont volatilisées; la destruction

de la matière organique est, d'ailleurs, aussi complète que dans la carbonisation par la méthode de MM. Flandin et Danger.

Les avantages que présente ce procédé sont faciles à saisir :

1° Il est d'une exécution simple et facile.

2° Les carbonisations n'exigent que peu de temps.

3° Il ne présente pas de cause appréciable de perte.

Quelques mots sur les procédés ordinairement mis en usage suffiront pour justifier la préférence que je me suis cru autorisé à lui accorder.

La carbonisation par l'acide sulfurique fournit des résultats exacts lorsqu'elle est faite en vase clos, et que l'arsenic est recherché tant dans les liquides qui ont passé à la distillation que dans le charbon qui est resté dans la cornue ; mais ce n'est pas ainsi qu'on opère dans un grand nombre de cas, même lorsqu'il s'agit d'expertises judiciaires ; je sais de la manière la plus positive que plusieurs chimistes (je n'ose pas dire le plus grand nombre) exécutent la carbonisation à l'air libre ; j'ai donc le droit de rechercher si la carbonisation par l'acide sulfurique *pratiquée à l'air libre* offre plus ou moins de chances de perte que la carbonisation par le procédé que j'ai suivi. Les objections qu'on peut faire à la méthode de MM. Flandin et Danger ont été parfaitement prévues par la commission de l'Institut qui s'est occupée de cette question, et la nécessité d'opérer en vase clos pour ne pas perdre une portion du poison se trouve indiquée dans le rapport.

En première ligne se trouve la présence des chlorures, et notamment du chlorure de sodium, dans les matières empoisonnées, qui peut donner lieu à la production d'une quantité plus ou moins considérable de chlorure d'arsenic, et entraîner une perte assez forte si l'on opère à l'air libre ; je n'ai pas besoin de rappeler que les substances sur lesquelles porte le plus souvent l'analyse renferment une quantité de sel marin suffisante pour qu'on doive sérieusement se préoccuper de cette cause de perte.

Je ne m'occupera pas d'autres objections moins importantes qui ont été faites à ce procédé, celle dont je viens de parler les domine

toutes et me paraît démontrer la nécessité d'opérer en vase clos ; mais s'il en est ainsi, ce mode de carbonisation perd une grande partie de sa simplicité, il constitue une opération délicate qui n'est pas exempte de difficultés, et on ne peut pas se dissimuler que si ces difficultés passent inaperçues pour des hommes qui ont une grande habitude des travaux de laboratoire, il n'en est certainement pas de même pour tous ceux à qui la justice confie la recherche des poisons.

Mais il peut se présenter, même dans le cas où on opère en vase clos, un inconvénient qu'il ne dépend pas du chimiste d'éviter ; cet inconvénient a été observé par M. Boisgiraud qui a vu dans une de ses opérations une quantité notable de sulfure d'arsenic se sublimer dans le dôme de la cornue. Il sera important de rechercher si la production du sulfure d'arsenic a lieu toutes les fois que des matières animales empoisonnées par un composé arsenical sont carbonisées par l'acide sulfurique ; le sulfure qui se sublime dans le cas où l'on carbonise en vase clos peut, il est vrai, être décomposé en partie par l'acide azotique qu'on fait agir sur le charbon à la fin de l'opération, mais son oxydation étant assez lente, l'action de l'acide devra être plus prolongée.

La carbonisation par le procédé que j'ai décrit plus haut me paraît préférable à la carbonisation par l'acide sulfurique exécutée à l'air libre ; j'ai constaté dans un assez grand nombre de cas, qu'en opérant comparativement par les deux procédés sur des quantités égales de la même matière, j'en retirais plus d'arsenic par l'acide azotique que par l'acide sulfurique.

On m'objectera peut-être que le procédé que je propose doit, comme celui de MM. Flandin et Danger, amener la perte d'une proportion notable d'arsenic à l'état de chlorure, puisque je mets au contact des matières empoisonnées une quantité d'acide sulfurique qui pour être moindre que celle qu'on emploie dans le procédé de ces chimistes n'en est pas moins plus que suffisante pour décomposer

une partie, sinon la totalité, des chlorures qu'elles contiennent, et produire aussi du chlorure d'arsenic. Cette objection, assez forte en apparence, perd toute sa valeur si l'on réfléchit aux circonstances dans lesquelles l'acide sulfurique se trouve placé dans l'un et l'autre procédé : en effet, dans celui de MM. Flandin et Danger, cet acide agit directement sur les chlorures, et rien ne s'oppose à la production du chlorure d'arsenic, tandis que, dans mon procédé, l'action de l'acide azotique sur les chlorures doit produire un peu d'eau régale, qui en agissant sur l'acide arsénieux tend tout simplement à le transformer en acide arsénique ; l'action de l'acide sulfurique dilué doit être nulle ou peu appréciable.

Le procédé de carbonisation par l'azotate de potasse, tel que l'a décrit M. Orfila, est certainement très-bon, on peut même dire qu'aucun de ceux qui ont été présentés jusqu'à ce jour ne donne d'aussi beaux résultats, sous le rapport de la destruction complète de la matière organique et de la netteté des réactions ; cependant M. Orfila a constaté lui-même qu'il présentait des causes de perte, mais, il faut le dire, la quantité d'arsenic qui est perdue dans une carbonisation par le nitre exécutée avec soin n'est pas assez considérable pour empêcher les experts d'y avoir recours ; je dirai tout à l'heure quelle est à mon avis la cause principale de la perte qu'on éprouve, et je n'aurai pas besoin d'indiquer le moyen de s'y soustraire.

On a reproché à cette méthode la déflagration qui survient quelquefois au moment où le mélange de nitre et de matière organique achève de se dessécher ; cet accident se présente rarement, j'ai pu le produire quelquefois à volonté en diminuant la quantité de nitre, tandis que je l'évitais d'une manière sûre en employant une forte proportion de ce sel ; la matière organique, environnée de toutes parts par la substance saline, ne prend plus feu avec la même facilité.

Lorsqu'on veut avoir recours à ce procédé, on doit surtout se préoccuper de la pureté du nitre qu'on devra employer. A mon avis, une des principales causes de la perte d'arsenic que peut faire éprouver cette méthode est due à la présence des chlorures qui existent

si souvent dans le nitre du commerce, même en apparence bien purifié, et dont on n'a pas toujours le soin de le dépouiller d'une manière absolue : on conçoit aisément, en effet, qu'au moment où l'on verse l'acide sulfurique sur le résidu de l'incinération pour transformer en sulfates les sels qui constituent ce résidu, si ce dernier contient du chlorure de sodium, il se produira aisément du chlorure d'arsenic qui sera volatilisé ; la carbonisation par le nitre, exécutée avec un sel bien exempt de chlorures, et en opérant avec toutes les précautions indiquées par M. Orfila, m'a fourni des résultats fort satisfaisants, et n'a occasionné qu'une perte extrêmement faible.

La carbonisation par l'acide azotique, telle que je l'ai indiquée, donne, sous le rapport de la quantité d'arsenic qu'on peut obtenir, des résultats tout aussi satisfaisants et exige beaucoup moins de temps ; la destruction de la matière organique est, il est vrai, moins complète ; cependant si l'on opère avec soin, on obtient sans peine des liqueurs presque incolores et ne donnant jamais de mousse dans l'appareil de Marsh.

Le procédé de M. Jaquelain donne de très-bons résultats ; les expériences de M. Orfila et de M. Jaquelain prouvent d'une manière évidente qu'il est supérieur à tous les autres sous le rapport de l'absence de causes de perte, et qu'il fournit, toutes choses égales d'ailleurs, plus d'arsenic qu'on n'en obtiendrait en ayant recours à toute autre méthode ; mais il a aussi son inconvénient : ainsi, la coagulation de la matière organique par le chlore exige un temps fort long ; certaines matières organiques subissent, sous l'influence prolongée du chlore, des réactions qui ont pour résultat de les transformer en de nouveaux composés qui restent dans les liqueurs et que le chlore n'altère plus ; les solutions limpides et incolores qu'on obtient par l'action prolongée de ce gaz renferment souvent une quantité énorme de matière organique dont on n'y soupçonnerait pas l'existence, mais qu'on peut très-bien apercevoir en évaporant à siccité ; cet inconvénient se présente surtout quand on opère sur des urines.

Je n'oserais pas affirmer que les composés résultant de l'action du

chlore qui restent en solution peuvent retenir un peu d'arsenic ou retarder sa combinaison avec l'hydrogène dans l'appareil de Marsh , mais j'ai de la peine à admettre que la proportion souvent considérable de substance organique dont on peut constater la présence dans des liquides qui ont été soumis à l'action prolongée du chlore soit absolument sans influence sur les résultats qu'on obtient ultérieurement à l'aide de l'appareil de Marsh.

Ici se bornent les quelques réflexions qui m'ont été inspirées par les nombreux essais que j'ai faits sur les méthodes le plus ordinairement employées par les experts pour détruire les matières organiques, et faciliter la recherche de l'arsenic ; je ne me suis occupé que des procédés dont l'expérience a sanctionné la valeur ou fait connaître les principaux inconvénients; quant aux procédés fort nombreux dont l'usage n'est pas répandu, je n'ai pas cru devoir en parler, parce qu'il ne m'a pas été possible de les étudier suffisamment pour les bien apprécier.

Je terminerai l'exposé de mes études sur l'arsenic par la description d'un procédé fort simple qui permet de transformer en quelques instants et à froid les taches arsenicales en arséniate d'argent ; ce procédé me paraît surtout avantageux pour la démonstration dans les cours publics, car son exécution est plus rapide et plus commode que celle du procédé ordinaire; voici en peu de mots en quoi il consiste :

Après avoir produit des taches arsenicales sur une soucoupe en porcelaine, je prends une deuxième soucoupe dans laquelle je verse un peu d'une solution d'hypochlorite de soude, je mêle à la solution d'hypochlorite à peu près son volume d'acide sulfurique étendu d'environ 30 ou 40 fois son poids d'eau ; je recouvre la capsule qui contient ce mélange par celle sur laquelle se trouvent les taches ; au bout d'une ou deux minutes , ces dernières ont disparu ; je verse alors sur la place qu'elles occupaient un peu d'une solution concentrée d'azotate d'argent neutre, et j'obtiens immédiatement une coloration rouge-brune ou même un précipité , si les taches étaient nombreuses. La

sensibilité de ce procédé est telle, qu'on peut avec une seule tache obtenir une réaction parfaitement tranchée.

Je dois faire observer qu'il est important d'enlever la soucoupe sur laquelle se trouvaient les taches, aussitôt qu'elles ont disparu : sans cette précaution, la teinte rouge-brique de l'arséniate est affaiblie par la présence d'une quantité notable de chlorure d'argent ; en opérant comme je l'ai indiqué, on obtient une nuance rouge au moins aussi vive qu'avec l'acide azotique le plus pur.

## QUESTIONS

SUR

### LES DIVERSES BRANCHES DES SCIENCES MÉDICALES.

*Physique.* — Des causes qui font varier la hauteur du baromètre, et de l'influence de ces causes sur l'économie animale.

*Chimie.* — Des caractères distinctifs des sels d'argent.

*Pharmacie.* — Des préparations qui ont pour base la ciguë.

*Histoire naturelle.* — Caractères de la famille des aristolochiées et indication des médicaments qu'elle fournit à la thérapeutique.

*Anatomie.* — Des rapports de la pie-mère avec les circonvolutions et les anfractuosités du cerveau.

*Physiologie.* — Le contact du sperme sur l'ovule est-il indispensable pour que la fécondation ait lieu?

*Pathologie externe.* — Du diagnostic différentiel des tumeurs développées sur l'hypochondre droit.

*Pathologie interne.* — Des hydropsies en général et spécialement de leur mécanisme et de leurs divers modes de division.

*Pathologie générale.* — Du ramollissement considéré dans les différents tissus.

*Anatomie pathologique.* — Des divers modes de rétrécissement du pharynx et de l'œsophage.

*Accouchements.* — De l'hydrorrhée (perte d'eau) prenant la grossesse.

*Thérapeutique.* — De l'action comparative des préparations mercurielles solubles et insolubles.

*Médecine opératoire.* — Des amputations des muscles dans leur contiguïté.

*Médecine légale.* — Un cadavre retiré de l'eau provient-il d'un individu qui a été jeté dans l'eau pendant sa vie ou après sa mort?

*Hygiène.* — De l'action des diverses poussières végétales sur la santé.