

DÉTERMINATION
DE
MINIMES QUANTITÉS D'ARSENIC
DANS LES MATIÈRES ORGANIQUES

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PAR

JACQUES BONHÔTE

LICENCIÉ ÈS-SCIENCES

386

NEUCHÂTEL
IMPRIMERIE ATTINGER FRÈRES

1916

Détermination de minimas quantités d'arsenic
dans les matières organiques.

*La Faculté des Sciences, sur la proposition de MM. les
Professeurs O. Billeter et A. Berthoud, autorise l'impres-
sion de la présente thèse, sans émettre d'opinion sur les
propositions qui y sont contenues.*

Le Doyen,
O. FUHRMANN.

Neuchâtel, mai 1916.

Les recherches qui ont fait l'objet du présent travail furent exécutées au laboratoire de chimie de l'Université de Neuchâtel de 1913 à 1914.

Je m'empresse de témoigner ici ma sincère reconnaissance à mon cher Maître, Monsieur le Professeur Dr O. BILLETER, pour l'intérêt constant avec lequel il a dirigé mes travaux et pour les conseils qu'il n'a cessé de me donner.

L'AUTEUR.

CHAPITRE PREMIER

Introduction.

Faire une étude complète et approfondie de tout ce qui se rapporte à la question de la recherche de l'arsenic serait un travail long et compliqué. Comme le dit très justement HERTZ dans sa thèse : *Bestimmung minimaler Mengen Arsen*, il serait impossible de réunir en un seul et unique tableau toute la littérature parue à ce sujet. En prenant cependant seulement les travaux principaux parus, mettant au point les différentes méthodes de déterminer l'arsenic, il est possible de se faire une idée générale de cette question.

Ces méthodes, à mon avis, peuvent se grouper en trois classes :

1. Celles basées sur le principe de James Marsh.
2. Les méthodes électrolytiques.
3. Celles opérant par précipitation de l'arsenic ou autrement encore.

Si nous prenons celles de la première classe, nous constatons que, somme toute, ces méthodes ne diffèrent les unes des autres que par le processus employé pour amener l'arsenic dans l'état convenable pour être introduit dans l'appareil de Marsh. Le principe de cette dernière opération est toujours le même que celui que préconisa JAMES MARSH en 1836, à savoir de transformer une combinaison arsenicale en

hydrogène arsenié et de ce gaz, de séparer l'arsenic à l'état libre. J. LIEBIG (*Lieb. Ann.* 23. 233. 1838) et BERZÉLIUS (J. B. 17.191. 1837 et 20.193. 1841) cherchèrent à améliorer encore la méthode. C'est en l'année 1841 que, sur une question posée par l'Académie des Sciences de Paris, demandant si l'arsenic devait être considéré comme élément constitutif du protoplasme, la méthode fut, dans ses grandes lignes, mise au point par les chimistes J.-B. BOUSSINGAULT, J.-B. DUMAS, H.-V. REGNAULT et L.-J. THÉNARD. Regnault reconnut même avec sûreté jusqu'à 1/50 de mgr. d'arsenic. A partir de ce moment les modifications apportées par toute une pléiade de chercheurs ne tendirent qu'à augmenter la sensibilité de l'opération. C'est ainsi que POLLECK arrive à déceler jusqu'à 0,04 mgr. (*Arch. d. Phar.* 222. 19); FLECK : 0,02 mgr. (*Jahresb. d. Ch.* 1883. 1548); THIELE : 0,02 mgr. (*Lieb. Ann.* 256.64. 1891); OTTO : 0,01 mgr. (*Ausm. d. Gifte.* S. 198. 1896); W. THOMSON : 0,00025 mgr. (*Chem. News.* 86.179. 1902 et 88.228. 1903); A. GAUTIER : 0,005 mgr. As_2O_3 (*Ann. Chim.* [5] 8.354. 1876); LOCKEMANN : 0,0001 mgr. (*Z. f. ang. Ch.* 11.416-429. 1905); HEFTI : 0,0001 mgr. (*Best. min. M. Ars.*, Zurich 1907).

Une fois le principe et la sensibilité de l'appareil établis, travail qui dura plus d'un demi siècle, la question de déterminer quantitativement l'arsenic dans les matières organiques ou autres, occupa les savants. C'est ainsi que A. GAUTIER (*Bull. soc. chim.* 24.251) et L'HÔTE (*Chem. Ztg.* 14 R. 350) essayèrent de peser l'arsenic. Mais aussitôt que les quantités devenaient plus faibles que 0,1 mgr., le principe n'était plus applicable. On pourrait actuellement se servir d'une balance micrométrique, mais la balance de Nernst allant jusqu'à 1/1000 de mgr. ne serait pas suffisante dans ce cas. Celle de STEELE (*Proceedings math. and phys. sc. Royal Soc.* 82 [1909]. 580) remplirait les conditions, mais elle n'est pas accessible sur le marché. Donc, il ne reste qu'un seul moyen possible : la comparaison avec une échelle normale. Cette façon de procéder est suffisante pour le moment.

Quant à FRÉSÉNIUS (*Fres. Lehrb. der quant. Analyse* 1. 641) il conclut que la détermination de l'arsenic en passant par l'hydrogène arsénié, était inexacte, car seulement une partie de l'arsenic se transformerait en hydrogène arsénié, tandis que le reste resterait dans l'appareil à l'état isolé. L'avis le plus partagé actuellement est que l'arsenic reste dans l'appareil à l'état d'hydrogène arsénié solide.

Enfin C. R. SANGER (*Am. Acad. of. Arts. Sc. Bd. XXII, p. 24*) établit au moyen de quantités connues d'arsenic introduites dans l'appareil de Marsh, toute une échelle de miroirs à laquelle il comparait les quantités inconnues qui l'intéressaient, obtenues de la même manière. Cette façon d'opérer donna de si bons résultats qu'actuellement elle semble généralement admise pour des recherches de ce genre.

En 1905 parut un travail de G. LOCKEMANN publié dans le *Zeitschrift für angewandte Chemie* (1905, 1.416) traitant d'une façon très approfondie et très claire de la recherche de l'arsenic par l'appareil de Marsh. Ce travail fut en 1907 le point de départ d'une dissertation publiée à Zurich par Fritz HEFTI. A partir de 1911, mon vénéré professeur, M. Otto BILLETER, en collaboration avec une de ses élèves, M^{lle} L. BULYGHIN, entreprit des recherches concernant une nouvelle méthode pour amener l'arsenic sans perte dans l'appareil de Marsh (*Ch. Ztg.* 1914. N° 93). En 1913, désirant éclairer et mettre au point la nouvelle méthode qu'il préconisait, M. BILLETER me proposa ce sujet comme thèse de doctorat.

Les méthodes que j'ai appelées électrolytiques sont à proprement parler celles qui ont comme principe la réduction électrolytique de l'arsenic en hydrogène arsénié.

HEFTI lui-même s'occupa à la fin de sa dissertation de ce principe. Quoique fort intéressante la réduction électrolytique ne peut pas prétendre, d'après les résultats connus jusqu'ici, à une sensibilité égale ou supérieure à celle de la méthode de Marsh.

Dans la troisième classe, il faut citer en premier lieu la méthode de REINSCH (*Berz. Jahrb.* 1841. 22.174 et *Lieb. Jahrb.*

1858. 608) qui sépare l'arsenic d'une solution chlorhydrique à 16 % sur du cuivre brillant et poli obtenu électrolytiquement. La sensibilité de cette méthode étudiée par L.-F. KEBLER (*Amer. Journ. Pharm.* 75. 30 1903), est de 1/260 mgr. de As_2O_3 pour 100 cm^3 de solution, soit d'environ 1/400.000.

FRÉSÉNIUS et BABO réduisent l'arsenic, amené auparavant à l'état de sulfure, par calcination avec un mélange de trois parties de carbonate de sodium et une partie de cyanure de potassium dans un tube en verre réfractaire et dans un courant de gaz carbonique. (*Lieb. Ann.* 49.304. 1844). La sensibilité établie par W. FRÉSÉNIUS (*Z. f. anal. Chem.* 20. 522. 1881) est de 1/100 de mgr. de As_2O_3 .

GUTZEI (*Pharm. Ztg.* 1879. 263) employait au fond le même principe que Marsh, mais il décelait l'arsenic différemment. Il faisait arriver le courant d'hydrogène arsénié sur du papier à filtrer imbibé d'azotate d'argent à 50 %. Au contact même de traces d'hydrogène arsénié, il se produisait sur le papier une tache jaune qui virait au noir par adjonction d'eau. GADAMER (*Lchr. d. chem. Toxikologie.* 175) attribue ce virement de couleur à un phénomène capillaire du papier qui par adjonction d'eau permet une brusque variation de la concentration de la solution d'azotate d'argent. Sous l'action de l'eau, il y a séparation d'argent métallique.

BETTENDORFF (*Jahresb. d. Chem.* 1869. 869) décelait l'arsenic au moyen d'une solution de chlorure stanneux. La sensibilité allait jusqu'à 0,02 mgr. de As_2O_3 dans 1 cm^3 de solution.

En résumé il découle de l'étude de toutes ces méthodes que la sensibilité de l'opération de MARSH-LIEBIG (v. Lockemann) menée correctement et suivant les indications des derniers chercheurs n'a été ni dépassée, ni atteinte même. C'est donc celle que nous avons adoptée pour notre méthode en modifiant quelque peu les dimensions de l'appareil.

Comme nous avons comparé dans le cours de notre travail notre nouvelle méthode avec celle de LOCKEMANN et de HEFTI, celles-ci étant celles qui, dans certaines conditions,

nous paraissent donner les meilleurs résultats, examinons d'abord de plus près ces deux méthodes.

LOCKEMANN introduit le principe nouveau de la précipitation de l'arsenic par l'hydrate d'aluminium. Ajoutant à la solution arsenicale une certaine quantité de sulfate d'aluminium en solution normale, il précipite l'hydrate et l'arsenic avec l'ammoniaque. Or à ce mode d'opérer, on peut formuler deux objections :

1. En précipitant par l'alumine il précipite aussi le fer qui se trouve toujours dans les organes normaux et en outre, dans les cas d'empoisonnement, il précipite avec l'ammoniaque aussi d'autres métaux qui peuvent avoir été introduits dans l'organisme.

2. Il détruit la matière organique avec de l'acide sulfurique conc. et de l'acide azotique fumant et achève cette destruction en fondant la masse avec du salpêtre (mélange de parties égales d'azotate de sodium et de potassium), dans un creuset de platine. Or, pour cela, il est obligé d'opérer sur de trop petites quantités de substance. Il opère sur 20 gr. de matières organiques. Cette quantité est suffisante pour des cas d'empoisonnement, mais quand il s'agit de cas physiologiques, cette quantité est bien faible.

Quant à HERRI, il a bien examiné les limites de la sensibilité de l'appareil de Marsh, mais non celle du procédé total comprenant la destruction de la matière organique. En outre il n'est point question, dans son travail, de la séparation de l'arsenic d'avec les métaux. Nous lui avons emprunté sa méthode de destruction telle qu'il l'applique à des organes (foie, poumons, chairs) en quantité ne dépassant pas 250 gr.

Au sujet de notre travail, voici quelles sont les idées générales sur lesquelles nous nous sommes appuyés pour le bâtir :

Le meilleur principe pour séparer l'arsenic d'avec les métaux consiste à le distiller avec de l'acide chlorhydrique ; seulement il n'existait aucun moyen pour le faire passer sans perte de cette solution chlorhydrique dans l'appareil de

Marsh (Gadamer, *Lehrb. der Chem. Toxikol.* p. 174). Ni la précipitation par l'hydrogène sulfuré, ni l'évaporation de la solution en présence d'oxydants (chlorate de potassium, acide azotique, etc.) ne peuvent s'effectuer sans perte d'arsenic. Il s'agissait donc pour nous de trouver un moyen d'amener sûrement et sans difficulté tout l'arsenic en solution chlorhydrique, puis de détruire cet acide sans risque d'occasionner des pertes. En simplifiant la distillation et en détruisant l'acide chlorhydrique au moyen de l'acide hypochloreux, nous avons atteint notre but. Il faut naturellement arriver à opérer sur peu d'acide chlorhydrique. De ce fait, la méthode de destruction de FRÉSENIUS et BABO s'élimine d'elle-même, celle-ci demandant justement de grandes quantités d'acide puisqu'il faut que la solution soit saturée d'acide chlorhydrique. Donc la méthode de destruction de HERRI est bien plus avantageuse, non seulement pour cette raison, mais pour d'autres encore.

Notre méthode est applicable aux organes d'une façon générale. Cependant, elle ne saurait l'être à des substances riches en sel de cuisine, parce qu'au moment de la destruction de la substance organique, des pertes d'arsenic seraient à craindre par volatilisation de celui-ci avec l'acide chlorhydrique formé. On a par exemple dans l'urine un cas de ce genre. Elle contient normalement 1/100 de sel de cuisine. Or, l'urine est un objet dont l'étude, quant à sa teneur en arsenic, peut être d'une importance notable au point de vue physiologique en particulier.

HERRI donne bien une méthode de destruction de l'urine, du lait, de la bière ; mais elle prête à la critique. Il enferme la matière dans un tube scellé et chauffe dans un four à canon ; mais au moment où il ouvre son tube, qui lui prouve que de l'arsenic ne s'échappe pas du liquide avec l'acide chlorhydrique ? Notre but à ce sujet fut de trouver un mélange permettant une oxydation lente et douce de la matière organique. L'urine alcalinisée, par exemple, est évaporée à sec et calcinée ; puis le résidu est additionné d'une quantité

de chlorate de potassium égale à son poids et de 2,5 fois son poids de sulfate de potassium. Ce dernier n'est là uniquement que comme calmant dans la fusion qui suit. Le mélange est introduit petit à petit dans un creuset de platine chauffé doucement. La masse finit par être totalement détruite; il ne reste plus qu'un culot blanc ne contenant plus que des chlorures et sulfates alcalins et des cendres. On peut alors passer à la distillation avec l'acide sulfurique.

Le but principal que nous nous sommes proposé au commencement fut de nous familiariser avec l'appareil de Marsh, puis d'appliquer la méthode avec l'acide hypochloreux à des cas simples et des quantités connues d'arsenic, puis de passer à des cas pratiques.

CHAPITRE II

Pratique de la méthode.

A. Principaux réactifs employés.

a) ACIDE SULFURIQUE.

Il est possible pratiquement d'obtenir un acide sulfurique exempt d'arsenic, en tous cas n'en contenant que des quantités inappréciables dans le volume nécessaire à nos essais. Différents acides furent essayés. Celui que nous avons employé est fourni par la maison Kahlbäum (D = 1,84. D. A. B. 5, arsenfrei, frisch dest.). LOCKEMANN l'employa aussi et, comme lui, nous admîmes qu'il était assez pur pour être employé sans rectification aucune. La pureté de cet acide fut cependant examinée comme suit :

100 cm³ de cet acide à 95,6 % furent dilués jusqu'à une concentration de 80 %. Ils furent ensuite mis en présence de 4 gr. de sel de cuisine pur, plus 1 gr. de bromure de potassium, plus 0,5 gr. de sulfate d'hydrazine (voir chapitre III. B. 6). L'acide chlorhydrique fourni fut recueilli dans environ 50 cm³ d'eau distillée. Cette solution fut alors examinée suivant notre méthode en passant par la destruction au moyen d'acide hypochloreux et par l'opération de Marsh. Cet essai prouva la présence de 0,4 à 0,5 μ g. d'arsenic (0,4 à 0,5 millièmes de milligramme) dans 100 cm³ de cet acide, quantité

négligeable pour nos essais qui ne demandent que 4 à 5 cm³. Dans la destruction de la matière organique nous employons encore 20 cm³ de cet acide, mais dans cette quantité, de même, la présence de si peu d'arsenic peut se négliger. A la rigueur, on peut en tenir compte et la déduire du résultat final. Cet acide fut conservé et reçu de la fabrique dans les flacons en porcelaine recommandés par Lockemann.

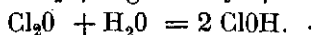
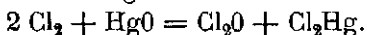
b) ACIDE AZOTIQUE.

L'acide employé était aussi fourni par la maison Kahlbaum (J, 52 rauchd. halogenfrei, arsenfrei, frisch. dest). Il fut débarrassé du peu d'arsenic qu'il pouvait contenir de la façon suivante :

100 cm³ d'acide furent introduits dans une cornue en quartz et distillés au bain-marie en présence de 1/10 de leur volume d'acide sulfurique concentré. Cette distillation fut répétée une seconde fois dans les mêmes conditions et l'acide conservé ensuite dans des flacons en quartz. L'examen de l'acide sulfurique restant de la deuxième distillation prouva que tout l'arsenic avait été retenu dans la première opération. Pratiquement donc une seule distillation est nécessaire.

c) ACIDE HYPOCHLOREUX.

L'acide hypochloreux fut préparé très facilement et d'une façon très élégante en se basant sur la réaction suivante :



Le chlore nécessaire fut préparé au moyen de l'action de l'acide chlorhydrique sur le permanganate de potassium en se basant pour les proportions sur celles données par M^{lle} Bulyghin (thèse, *Contribution à la recherche de l'arsenic*. Neuchâtel 1914, p. 19). La quantité d'acide hypochloreux à obtenir fut calculée par rapport à l'oxyde de mercure employé. Or, il est démontré que pratiquement le rende

ment ne dépasse guère le 50 % de la théorie, autrement dit 1 mol. gr. d'oxyde de mercure ne donnera que 500 milliéquivalents, soit $\frac{1}{2}$ mol. gr. de monoxyde de chlore. La quantité d'eau nécessaire pour recevoir ce monoxyde de chlore fut calculée de façon à obtenir une solution d'acide hypochloreux à 20 %. En résumé, pour obtenir 44 gr. de monoxyde de chlore ou 43,5 gr. d'acide hypochloreux, il fallait : 25 gr. de permanganate de potassium, 200 gr. d'acide chlorhydrique cru (1,18), 54 gr. d'oxyde de mercure et 54 gr. d'eau.

L'appareil employé est celui représenté à la Fig. 1. Pour

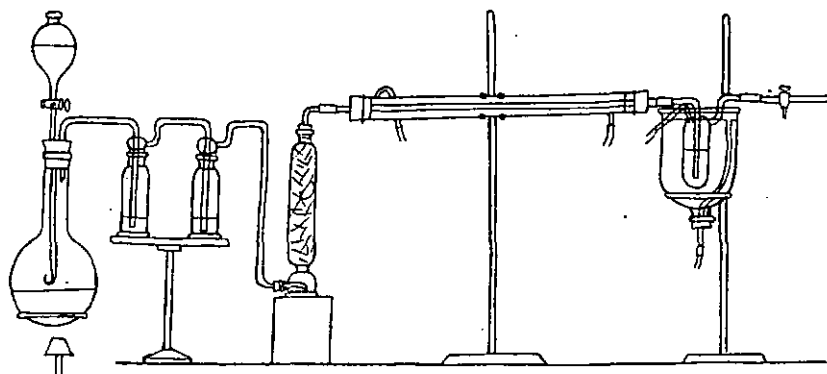


FIG. 1.

permettre un contact plus intime du chlore avec l'oxyde de mercure, ce dernier fut mélangé avec de la pierre ponce pilée assez finement. 50 gr. d'oxyde de mercure plus le même volume de pierre ponce pilée remplissaient exactement un tube de 90 cm. à 1 m. de longueur et de 1 cm. de diamètre. Ce furent les quantités généralement employées. On peut toutefois augmenter la quantité d'oxyde de mercure et diminuer celle de la pierre ponce sans pour cela gêner le passage du chlore. L'oxyde de mercure était fourni par la maison Kahlbaum (Quecksilberoxyd, gefällt. D. A. B. 5). Cet oxyde agit beaucoup plus rapidement si on le laisse dans cet état, tandis que l'oxyde obtenu par calcination (geglüht) agit beaucoup trop lentement. Un juste milieu est obtenu

quand on chauffe l'oxyde précipité doucement pendant trois heures dans un courant d'air chaud et en le remuant fréquemment. Dans la préparation de l'acide hypochloreux, le dégagement de chlore doit être lent et régulier; le chlore doit être parfaitement sec. L'opération doit durer de 15 à 18 heures. Une fois ce temps passé, on détermine par titration la teneur en acide hypochloreux de la solution; on l'exprime généralement en milliéquivalents. A une quantité donnée de la solution on ajoute un excès donné d'acide chlorhydrique normal. En faisant passer un courant d'air sec et en chauffant légèrement on achève la décomposition. On titre ensuite avec de la soude caustique normale l'acide chlorhydrique non détruit et calcule par différence le nombre de milliéquivalents d'acide hypochloreux que l'on a prélevé. Voici un petit tableau des rendements de huit solutions d'acide hypochloreux. Tous sont calculés pour 60 cm³ de solution, le volume ayant oscillé entre 60 et 65 cm³:

60 cm ³	contiennent	193 m. éq.	de ClOH.
60 cm ³	»	199	» » »
60 cm ³	»	196	» » »
60 cm ³	»	167	» » »
60 cm ³	»	180	» » »
60 cm ³	»	193	» » »
60 cm ³	»	219	» » »
60 cm ³	»	162	» » »

Une de ces solutions comptant généralement de 180 à 220 m. éq. d'ac. hypochloreux dans 60 à 65 cm³ permettait de faire trois à quatre essais demandant chacun 60 à 65 m. éq. d'ac. hypochloreux. Ces solutions, relativement concentrées, étaient conservées dans des flacons en verre d'Iéna, à l'abri de la lumière et dans un local froid (au sujet de la stabilité de ces solutions, voir au Chap. IV. Appendice a).

d) ACIDE ARSÉNIQUE.

La solution d'acide arsénique, de concentration exactement déterminée pour la construction de notre échelle de comparaison, fut préparée comme suit :

0,33 gr. de trioxyde d'arsenic en poudre furent placés dans une capsule en porcelaine, arrosés d'acide azotique conc. pur, et, au début de la réaction, recouverts d'un verre de montre. Chauffés sur le bain-marie. Après évaporation presque complète, ajouté quelques gouttes d'ac. azotique fumant et évaporé à nouveau jusqu'à sec. Repris ensuite les cristaux d'ac. arsénique par 10 à 15 cm³ d'eau distillée et évaporé à sec, répété cette dernière opération jusqu'à 6 fois. Amené ensuite le volume à 250 cm³ pour faire une solution à 1/1000 d'arsenic. Prélevé 10 cm³ de cette solution et amené au litre. Obtenu ainsi une solution d'arsenic à 1/100.000.

Ces solutions doivent être conservées à l'abri de l'air, car sans cela il peut s'y développer un champignon qui change totalement la concentration.

e) CHLORURE DE SODIUM.

Le chlorure de sodium provenait de Kahlbaum (zur Analyse). Il fut purifié suivant le mode de Lockemann :

300 gr. de ce sel de cuisine sont dissous dans un litre d'eau distillée ; ajouté 20 cm³ d'une solution normale de sulfate d'aluminium (111 gr. par litre = solution normale), puis de l'ammoniaque pure jusqu'à réaction alcaline. Chauffé au bain-marie pendant une demi-heure ; filtré sur un filtre pur et lavé ; évaporé à cristallisation. Répété une seconde fois cette même opération.

Le premier précipité, étudié, accuse la présence de 5 µg. d'arsenic dans ces 300 gr. de sel de cuisine. Cette purification est donc nécessaire.

f) LE ZINC.

Il est reconnu que pour la bonne marche de l'appareil de Marsh il faut opérer avec du zinc pur, mais activé d'une façon appropriée. Il faut antrement dit être sûr que le zinc ne contient pas d'arsenic et rendre le zinc apte à dégager de l'hydrogène en lui adjoignant un autre métal qui lui aussi est pur. Le moyen activant préconisé par LOCKEMANN et HEFTI est le cuivre. LOCKEMANN l'obtient au moyen d'une solution diluée de sulfate de cuivre. Il met en présence de cette solution pendant quelques instants les grains de zinc qu'il veut activer. Nous sommes aussi partisans de cette façon d'opérer, mais on peut faire à LOCKEMANN l'objection suivante: en employant comme lui des grains de zinc de la grosseur d'un pois, le dégagement d'hydrogène est vif au commencement pour diminuer graduellement; à la fin il est insignifiant. Nous avons constaté qu'il faut donner au zinc une plus grande surface, et pour cela nous avons essayé de le réduire en tournures. Les résultats furent bons et le dégagement beaucoup amélioré. A côté de ce zinc tourné, nous avons examiné du zinc pilé et du zinc râpé reçus de la maison Kahlbaum. Ces zincs ne nous satisfirent pas; car ils étaient déjà actifs par eux-mêmes et en outre renaient de l'arsenic. D'après nos constatations on ne peut mettre en doute que les raisons qui activent ces zincs soient les mêmes que celles qui retiennent de l'arsenic. En outre, ces phénomènes ne sont pas imputables, comme nous l'avions cru un moment, à la présence de fer. Ils se maintiennent en lavant le zinc soigneusement avant l'emploi et même en le coulant sur une plaque de porcelaine. C'est en effet à ce dernier mode de procéder que nous nous sommes arrêtés avec notre premier zinc pour lui donner plus de surface. Fondu dans un creuset de porcelaine, il était coulé en lames minces sur une plaque de porcelaine (procédé de Meillière. J. de Pharm. et de Ch. 105. 1913, 425), coupé en morceaux et cuivré suivant

le procédé de Lockemann. Les résultats furent excellents. Quant à HEFTI, il prépare un alliage de zinc et de cuivre. Il emploie un cuivre spécial appelé « Kupferbronze ou Naturkupfer C ». Fondant le zinc, il l'additionne de la quantité voulue de ce cuivre. Nous en avons fait de même, mais nous avons constaté qu'en opérant avec de petites quantités données d'arsenic on trouvait des miroirs plus grands que ceux que l'on devait obtenir. Nous avons attribué cela au fait que ce « Naturkupfer » contenait de l'arsenic. Ceci fut en effet constaté. Nous avons alors vérifié la chose en préparant nous-mêmes du cuivre de différentes façons, soit par précipitation et réduction, soit par électrolyse et en l'alliant au zinc. Nous avons alors constaté le phénomène contraire : on obtenait des miroirs plus petits que ceux que l'on devait obtenir, d'où nous avons conclu que ce mode de cuivrage, en alliant le métal, retient de l'arsenic. Quoique cette façon de répartir ainsi uniformément le métal catalyseur dans la masse même du zinc semble tout à fait rationnelle et permette un dégagement d'hydrogène constant, on est obligé de l'abandonner par le fait que l'alliage retient de l'arsenic. D'autres alliages furent essayés, tels que ceux avec de l'étain, de l'argent et de l'or. Mais tous donnèrent de mauvais résultats ; le zinc était bien activé suffisamment, mais tous retenaient de l'arsenic. Nous avons alors adopté le zinc pur, coulé en lames minces et activé avec la solution de sulfate de cuivre.

B. De l'opération pratique.

a) DESTRUCTION DES MATIÈRES ORGANIQUES.

La méthode employée pour détruire les matières organiques doit remplir différentes conditions : Tout d'abord les réactifs employés doivent être exempts d'arsenic ; la méthode ne doit pas demander de grandes quantités de ces réactifs ; elle ne doit admettre aucune perte d'arsenic. F. HEFTI, après avoir examiné et éprouvé différentes méthodes, réussit, en

prenant ce qu'il trouvait de bon, ou en y introduisant des nouveautés, à bâtir une méthode pratique répondant aux exigences formulées ci-dessus. Seule sa méthode de destruction des matières organiques telles que le foie, les poumons, les chairs en général, a été adoptée par nous dans ses grandes lignes, tandis que celle de la destruction de l'urine, comme je l'ai dit dans l'introduction, a été abandonnée.

1. *Foie, sang, chairs, intestins, etc.*

Dans une capsule en porcelaine de 300 cm³, on introduit 50 gr. de substance organique au préalable finement hâchée au moyen d'instruments soigneusement nettoyés et dégraissés. La capsule, recouverte d'un grand verre de montre, est placée dans une chapelle tirant bien. Pour plus de précautions encore, adapté à un statif un entonnoir protecteur pour éviter la chute de particules étrangères dans la capsule lorsqu'on enlève le verre de montre. On verse alors sur la masse 17 cm³ d'acide azotique fumant pur d. 1, 52 (Chap. II. A. b.) et on abandonne la masse à elle-même sans chauffer, pendant 15 à 18 heures (une nuit). La substance se boursoufle et se recouvre d'une écume brun-verdâtre. Au bout de ce temps, on ajoute 20 cm³ d'acide sulfurique conc. pur (Chap. II. A. a). Il se produit un violent dégagement de vapeurs nitreuses et la masse s'échauffe. Une fois le dégagement terminé on enlève le verre de montre et on chauffe doucement avec une petite flamme jusqu'à ce que la solution devienne brun-foncé à noir. On ajoute alors par petites portions de $\frac{1}{2}$ à 1 cm³ chacune, environ 10 à 15 cm³ d'acide azotique fumant et ceci tant que la masse, par échauffement, persiste à foncer. Peu à peu elle s'éclaircit et finit par se colorer en jaune-clair. On dilue alors la solution au moins deux fois avec de l'eau distillée et évapore de nouveau chaque fois. Ces différentes évaporations et dilutions sont nécessaires car une seule ne suffit pas, comme on l'admet souvent, à éliminer tout l'acide azotique. Ceci devient surtout

indispensable quand on introduit le produit directement dans l'appareil de Marsh. On continue alors à chauffer à flamme nue jusqu'à apparition des fumées blanches épaisses d'acide sulfurique et laisse ensuite refroidir dans un dessiccateur.

Le produit pèsera environ 35 à 36 gr. et la concentration de l'acide peut être prise exactement par titration en relevant $\frac{1}{2}$ cm³ de solution. Dans les nombreux essais où nous l'avons fait, la concentration ne différait guère de 86 à 88 %, de sorte qu'elle peut être prise comme concentration normale

2. Urine.

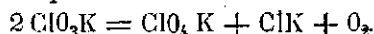
Des essais au préalable furent faits avec de l'urée pure dans laquelle on ajoutait la quantité de sel de cuisine qui se trouve dans une urine normale (1/100) pour prouver que la calcination de ce mélange se fait sans pertes. On opère généralement sur 200 cm³ d'urine, qui présentent une légère réaction acide. Alcalinisé donc auparavant avec une solution de carbonate de sodium de concentration connue, évaporé ensuite l'urine à sec et terminé la dessiccation en chauffant prudemment dans l'étuve à 120°. Détaché le résidu de la capsule et chauffé la masse à flamme nue jusqu'à commencement de noircissement. Laisse refroidir dans un dessiccateur et pesé le résidu.

200 cm³ d'urine normale donnent dans cette opération en général 5 à 5,5 gr. de résidu. L'urine contient environ 1,67 % de matières minérales. Il s'agit de savoir la quantité de chlorate de potassium nécessaire pour détruire la matière organique restante. En supposant ce résidu comme composé de carbone et d'hydrogène dans le rapport de C à H₂, une molécule de CH₂ demanderait une molécule de chlorate de potassium, c'est-à-dire 122,5 gr. Il faudrait donc environ dix fois plus de chlorate de potassium qu'il y a de substance organique. Si on la considère comme formée uniquement d'urée (CO N₂ H₄ = 60) il ne faudrait que deux fois plus de chlorate

et si on la suppose formée de groupes CH_2O (sucre) il faudrait trois fois plus de chlorate qu'il y a de matière à détruire. C'est cette dernière alternative qui fut admise comme donnant une moyenne et le chlorate de potassium fut ajouté comme suit :

100 cm_3 d'urine donnent 2,59 gr. de résidu ; à déduire 1,67 gr. de matière minérale, il reste : 0,92 gr. ; quantité de chlorate de potassium nécessaire : $0,92 \times 3 = 2,76$ gr.

Or un mélange semblable agit beaucoup trop violemment. Le phénomène est fortement lumineux ; il y a dégagement de grosses fumées blanches et des projections. Essayé alors de calmer la réaction en ajoutant un sel neutre tel que le sulfate de potassium. Préparé des mélanges de concentrations croissantes. Celui qui donne les meilleurs résultats demande en sulfate de potassium le double du poids des matières organiques. Le phénomène se passe ainsi en deux phases bien distinctes : Une première, lumineuse, assez vive, où la masse se maintient noire au fond du creuset, puis une deuxième phase lente et très calme, où la matière noire disparaît et devient finalement blanche. Il semble que la quantité d'oxygène introduite par le chlorate de potassium soit suffisante et que la deuxième phase soit due à la présence du perchlorate de potassium formé dans la réaction :



Pour éviter cette première phase violente, remplacé le chlorate directement par du perchlorate. Il se présentera un autre avantage, c'est que nous aurons besoin de moins de perchlorate que de chlorate, l'oxygène fourni par le premier devant être égal à celui fourni par le chlorate. Il faudra donc 2, 3 fois la quantité de matière organique en perchlorate. Préparé alors les mélanges suivants :

0,1 gr. de subst. org.	+ 0,23 gr. ClO_4K	+ 0,25 gr. SO_4K_2
0,1 » » » »	0,2 »	0,25 »
0,1 » » » »	0,15 »	0,25 »
0,1 » » » »	0,1 »	0,25 »
0,1 » » » »	0,07 »	0,25 »

La violence va en diminuant et c'est l'avant-dernier mélange qui donne les meilleurs résultats. Comparativement au mélange avec le chlorate de potassium la réaction est très calme.

Pendant cette étude les constatations suivantes furent faites. Le mélange doit être absolument sec pour éviter la formation des fumées blanches. Pour cela chauffé le mélange, avant de l'introduire dans le creuset, à l'étuve jusqu'à 120°. Le mélange doit être aussi intime que possible.

En résumé voici comment l'opération pratique se fait : Une fois le résidu obtenu et pesé, on calcule la quantité de matières organiques qu'il contient en déduisant le % de matières minérales et [mélange alors intimement ce résidu avec son poids de perchlorate de potassium et deux fois et demi son poids de sulfate de potassium. On place le mélange dans l'étuve et chauffe à 120° ; pile ensuite la masse, si cela est nécessaire, et l'introduit petit à petit dans un creuset de platine chauffé avec une petite flamme. Après chaque introduction attendre la fin de la réaction. Finalement chauffé un peu plus fort jusqu'à fusion tranquille ; laissé refroidir dans un dessiccateur et pesé ensuite le culot obtenu. Celui-ci est blanc de cire.

b) DISTILLATION.

Le but en est de faire passer l'arsenic contenu dans la solution sulfurique ou dans le culot provenant de la destruction de l'urine avec de l'acide chlorhydrique gazeux et de le recueillir dans de l'eau. Le principe de l'opération est donc la production de cet acide chlorhydrique gazeux par action de l'acide sulfurique sur du sel de cuisine (resp. du chlorure de potassium). L'arsenic sera entraîné avec l'acide formé. Comme nous l'opérons, cette distillation semble très simple au premier abord et sans difficultés ; mais pratiquement elle ne va pas toute seule. Les difficultés augmentent encore quand il importe de l'effectuer et de faire passer tout l'arse-

nic avec le moins d'acide chlorhydrique possible. On emploie pour cela du bromure de potassium dont le rôle unique est de faciliter ce passage.

Il s'agit encore de réduire l'arsenic en acide arsénieux et pour cela on emploie un réducteur facilement obtensibile à l'état pur : le sulfate d'hydrazine : $N_2H_4 \cdot SO_4 \cdot H_2$. FISCHER avait le premier préconisé le chlorure ferreux, mais il semble moins bon. BISCHOP essaya d'employer l'acide sulfureux, mais les résultats semblent de même être moins bons que ceux avec le sulfate d'hydrazine. M^{lle} Bulyghin fit des essais à ce sujet et elle conclut en préconisant l'emploi de ce der-

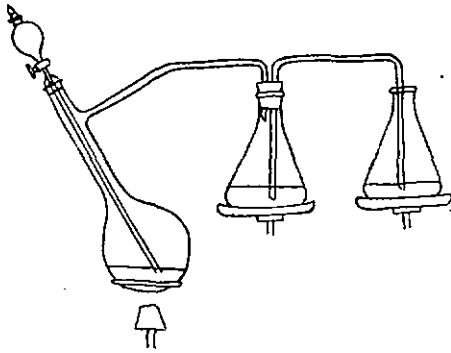


FIG. 2.

nier sel. Le principe est dû à JANNASCH et SEIDEL, (B. 43 (1910) 1218). L'appareil employé est celui représenté à la Fig. 2.

Un entonnoir à robinet rodé dans le col d'un ballon tubulé permet l'introduction de l'acide sulfurique sans perte d'acide chlorhydrique. Ce ballon communique avec deux Erlenmeyers en verre d'léna formant flacons de sûreté. Le mélange de sel de cuisine, bromure de potassium et sulfate d'hydrazine se place au fond du ballon et, dans les Erlenmeyers, on introduit 50 cm³ d'eau distillée dans laquelle on ajoute au préalable quelques gouttes d'une solution d'acide hypochloreux. On laisse couler lentement l'acide en tournant le robinet de l'entonnoir, puis on chauffe avec une

petite flamme jusqu'à ce que la réaction soit terminée. La solution chlorhydrique est alors transvasée dans un seul des Erlenmeyers; on en mesure le volume, chasse soit par un courant d'air sec, soit en chauffant légèrement, le brome qui se trouve dans la solution par décomposition du bromure de potassium et en soutire 1 à 2 cm³ pour une titration avec de la soude caustique normale.

On connaît ainsi le nombre de milliéquivalents qu'elle contient. La solution est alors prête pour la destruction.

Nous avons cherché à réduire autant que possible la quantité de sel de cuisine nécessaire pour faire passer tout l'arsenic. Après de nombreux essais faits avec des quantités comprises entre 0,5 et 10 μ gr d'arsenic, nous sommes arrivés à admettre les quantités suivantes: 4 gr. de sel de cuisine, 1 gr. de bromure de potassium, 0,5 gr. de sulfate d'hydrazine pour le liquide sulfurique résultant de la destruction de 50 gr. d'organes. Avec ces proportions tout l'arsenic passe dans la première distillation. Nous l'avons prouvé en faisant une deuxième distillation, en détruisant son produit avec l'acide hypochloreux et en faisant l'opération de Marsh. Tous les essais ne décelaient aucune trace d'arsenic.

Quant au culot provenant de la destruction de l'urine, on le pulvérise, puis on le distille avec environ 10 cm³ d'acide sulfurique après addition de bromure de potassium et de sulfate d'hydrazine, comme ci-dessus.

c) DESTRUCTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE PAR L'ACIDE HYPOCHLOREUX.

Une fois la concentration de la solution chlorhydrique obtenue en milliég., de même que celle de la solution de l'acide hypochloreux à disposition, on calcule la quantité de ce dernier en cm³ nécessaires pour la destruction totale, et on y ajoute un petit excès de 2 à 3 milliég. Cette question de l'excès à admettre nous a beaucoup occupé. Il s'agissait de savoir si, dans cette destruction, un excès d'acide chlorhy-

drique ou d'acide hypochloreux était nuisible à la suite de l'opération. Après de nombreux essais, nous arrivâmes à prouver catégoriquement qu'un excès, si petit soit-il, d'acide chlorhydrique réduit de beaucoup le miroir d'arsenic que l'on doit obtenir. Par contre, quel qu'il soit, un excès d'acide hypochloreux n'est nullement nuisible. Il s'agit donc d'effectuer une destruction complète et ne pas craindre de mettre un bon excès de cet acide.

La solution chlorhydrique est placée dans un Erlenmeyer en verre d'éna de 150 cm³ et la solution d'acide hypochloreux dans un petit entonnoir à robinet fixé sur un statif. On introduit alors doucement l'acide en agitant l'Erlenmeyer. Une fois le tout introduit, on lave l'entonnoir avec quelques gouttes d'eau, transvase la solution d'un beau jaune d'or dans une capsule en porcelaine de 100 cm³ et la place sur le b. m. La décomposition s'achève rapidement. On évapore jusqu'à siccité, puis on ajoute la quantité d'acide sulfurique à 15 % voulue pour le fonctionnement de l'appareil de Marsh, soit de 8 à 15 cm³ d'acide suivant la grandeur de l'appareil. On évapore sur le b. m. aussi loin que possible, puis chauffe à flamme nue sur une plaque d'amiante percée d'un trou, laissant voir seulement le fond de la capsule. On chauffe jusqu'à apparition des fumées blanches d'acide sulfurique (Abrauchen), laisse refroidir dans un dessiccateur; on ramène au volume primitif avec de l'eau distillée et la solution est prête à être introduite dans l'appareil de Marsh.

d) OPÉRATION DE MARSH.

N'ayant aucune raison de nous écarter de la façon de procéder ordinaire de cette opération, nous avons employé l'action de l'acide sulfurique sur du zinc activé d'une façon convenable.

La littérature donne des concentrations d'acides variant de 10 à 20 %. D'après LOCKEMANN la meilleure est de 15 %. Avec un acide semblable le dégagement de gaz est normal.

La température de la réaction doit être maintenue basse au moyen d'un vase rempli d'eau froide.

L'acide que nous avons employé fut tout d'abord un acide préparé spécialement à Ludwigshafen contenu dans des flacons de porcelaine. Plus tard fut essayé un autre acide de Kahlbaum. Ces deux acides éprouvés chacun de très près se montrèrent exempts d'arsenic dans les quantités employées dans nos essais et agissant exactement de la même façon. Comme je l'ai dit plus haut (Ch. II. A. f.) le zinc était de Kahlbaum et coulé en lames minces sur une plaque de porcelaine. L'agent catalyseur était une solution de sulfate de cuivre à 0,5 % dont on employait $\frac{1}{2}$ cm³ pour 2 gr. de zinc. Pour les plus petites quantités d'arsenic à déceler on n'employait que $\frac{1}{2}$ gr. de zinc.

Le déshydratant était celui que LOCKEMANN préconise, à savoir, du chlorure de calcium cristallisé ($\text{Cl}_2\text{Ca}, 6\text{H}_2\text{O}$) contenu dans un tube spécial dit de « Lockemann ». Ces tubes une fois remplis étaient conservés dans un dessiccateur, en présence du même chlorure cristallisé au-dessous duquel se trouvait un peu de chaux. Ce chlorure se trouvait à l'état de cristaux de la grosseur d'un pois et exempts d'efflorescences. Le fait qu'il était cristallisé ne lui permettait pas de retenir de l'arsenic. Il faut admettre que le défaut d'un déshydratant de retenir de l'arsenic est dû à un effet de surface.

Les tubes employés furent fournis spécialement par C. Kirchner à Berne. Ils sont en verre réfractaire. Deux tubes de diamètres différents, dont l'un est capillaire, sont soigneusement soudés l'un à l'autre. Le diamètre intérieur du tube capillaire doit être de 0,6 à 0,8 mm. Il est certain qu'avec ces tubes on est mieux assuré de l'égalité du diamètre intérieur et par là les miroirs sont plus facilement comparables les uns avec les autres.

Quant à l'appareil lui-même, il est représenté dans sa forme la plus pratique sur la Fig. 3. Il se compose de deux récipients de grandeurs différentes, l'un de 25 à 50 cm³, l'autre de 10 à 20 cm³ de capacité, munis d'un petit entonnoir à

robinet à deux voies, permettant soit l'introduction de l'acide, soit de mettre les deux appareils en communication l'un avec l'autre. La plupart de nos essais furent faits avec un appareil de 10 cm³ exécuté d'une façon modèle par la maison Geissler à Bonn. Le premier de ceux-ci sert à purger totalement d'air le système entier et à le remplir d'hydrogène. Le second est destiné à recevoir le liquide intéressant et à dégager l'hydrogène arsénié. Fixé à ce dernier, se trouve

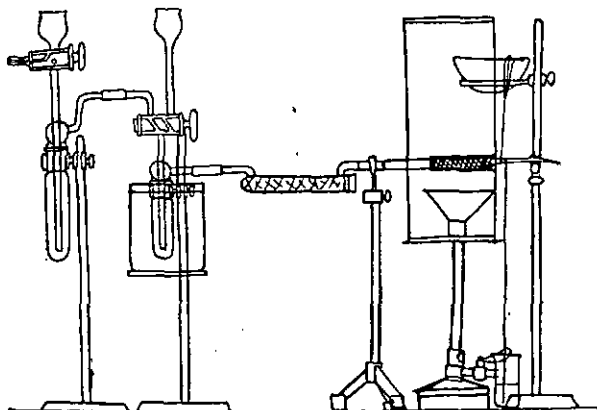


FIG. 3.

le tube à chlorure de calcium qui lui-même est fixé par un petit tuyau de caoutchouc au tube réfractaire. Ce dernier est entouré d'un treillis en fil de nickel empêchant les déformations et régularisant la chauffe. Il traverse en outre un manchon de mica destiné à protéger la flamme des courants d'air extérieurs. A deux ou trois millimètres de la sortie du manchon de mica est enroulé plusieurs fois autour du tube un fil de coton constamment humecté par de l'eau distillée. L'extrémité du tube réfractaire est recourbée et effilée soit directement, soit par un petit ajutage, et le tout fixé dans une pince garnie de liège. Le tube est chauffé par un gros bec Bunsen muni d'un élargisseur, de manière à le chauffer sur une longueur de 5 à 6 cm. Le second flacon plonge

dans un vase rempli d'eau froide pour maintenir une température basse.

Au sujet de la grandeur de l'appareil où se produit la réaction, il est à remarquer que Lockemann employait des récipients de 50 à 150 cm³, même 200 cm³ et Hefti de 100 cm³. Nous avons commencé nos essais avec des appareils de 25 cm³, puis, notre méthode permettant d'opérer sur des quantités plus petites, nous l'avons réduit à 10-15 cm³. LOCKEMANN avance cependant que la sensibilité de l'appareil est en raison inverse de la grosseur de l'appareil. Nous avons pu avec notre petit appareil déceler assez facilement jusqu'au 1/10.000 de mgr. d'arsenic et même jusqu'aux $\frac{3}{4}$ de cette quantité.

OPÉRATION PRATIQUE.

On introduit dans le premier appareil d'une contenance de 25 à 50 cm³, 2 à 3 gr. de zinc coulé et mis en présence d'eau additionnée de $\frac{1}{2}$ cm³ de solution de sulfate de cuivre, pendant 3 à 4 minutes, puis rincé par trois fois avec de l'eau distillée. Dans le second appareil de 10 à 20 cm³ on met $\frac{1}{2}$ gr. de ce même zinc cuivré avec $\frac{2}{10}$ de cm³ de cette même solution. Le tube en verre réfractaire avant son emploi est lavé avec de la soude caustique, puis par de l'eau distillée, ensuite de l'acide azotique concentré, de nouveau avec de l'eau, puis de l'alcool, de l'éther et de l'alcool. Il est ensuite séché au moyen d'un courant de gaz carbonique sec en le chauffant doucement. Un instant avant de l'employer il est à nouveau chauffé fortement de cette même façon sur toute sa longueur, spécialement sur la partie qui sera chauffée et celle où le miroir d'arsenic devra se former. On fait ceci dans le but d'empêcher pendant l'opération une décomposition du verre et la production d'un enduit blanc. Le fil refroidisseur est placé à sa place exacte et le treillis de nickel vient appuyer directement contre la face intérieure du manchon de mica.

On introduit alors rapidement dans le premier appareil 20 à 25 cm³ d'acide sulfurique à 15 %. Un dégagement rapide d'hydrogène se produit et au bout de 10 à 15 minutes l'appareil entier est purgé de l'air qu'il contenait. Pour habituer le tube à la chauffe et régler la flamme, on allume le bec Bunsen 5 minutes avant la séparation des deux appareils. Une fois ce temps passé on supprime le premier appareil en tournant le robinet du second de $\frac{1}{4}$ de tour, puis laisse entrer rapidement 3 à 4 cm³ d'acide sulfurique pur pour amorcer l'opération. On place alors dans le godet la solution d'arsenic dans l'acide sulfurique et laisse pénétrer celle-ci plus ou moins rapidement. On lave ensuite l'entonnoir avec de l'acide sulfurique de façon à compléter le volume du récipient. L'introduction totale varie de 10 à 12 minutes. On laisse ensuite la réaction se produire pendant 25 minutes. Passé ce temps, on éteint la flamme et laisse refroidir dans le courant d'hydrogène.

C. Évaluation des différentes quantités d'arsenic.

ÉTABLISSEMENT DE L'ÉCHELLE DE COMPARAISON.

C.-R. SANGER (*An. Acad. of Arts and Sc. Bd. XXII, p. 24*) le premier établit une échelle semblable permettant la comparaison du miroir obtenu. Partant d'une solution d'arsenic à 1/100.000, on introduit dans l'appareil de Marsh, en même temps que l'acide sulfurique, la quantité d'arsenic voulue, pipetée avec soin. Au sujet des quantités d'arsenic à déceler les constatations suivantes furent faites :

Pour des quantités dépassant 1 μ gr. l'introduction de la solution arsenicale doit se faire d'autant plus lentement que la quantité est plus grande et le dégagement d'hydrogène doit rester le même lent et continu. La présence de l'arsenic accélère déjà le dégagement. L'introduction pour les quantités de 10 μ gr. à 1 μ gr. se fait entre 15 et 5 minutes.

Pour de faibles quantités, en dessous de 1 μ gr., il faut introduire la solution rapidement après avoir introduit $\frac{1}{3}$ du volume total d'acide sulfurique pur, puis on lave finalement avec le dernier tiers.

Une fois les miroirs obtenus les tubes furent tous scellés de la façon suivante: soudé au chalumeau l'extrémité du capillaire; introduit dans le gros du tube un tampon d'amiante puis un peu de pentoxyde de phosphore; fermé le tout avec un second tampon d'amiante et étiré l'extrémité du tube. On fait le vide au moyen d'une pompe et à un moment donné fermé le tube d'un coup de lampe. Le vide fut fait seulement dans les tubes contenant de très petites quantités d'arsenic, HERN ayant démontré que les miroirs disparaissent peu à peu avec le temps lorsqu'on les laisse à l'air (Hesti, *Bestm.*, p. 23).

L'échelle obtenue de cette façon est celle photographiée ci-contre.* La comparaison des miroirs se fait le plus facilement sur un fond blanc tel que du papier à filtrer. Pour les petits miroirs l'estimation par transparence permet une évaluation aussi exacte. La lumière solaire diffuse seule est bonne, toutes les lumières artificielles donnant généralement des estimations trop faibles. Avec un peu d'habitude on arrive à estimer une quantité très rapidement et avec une erreur ne dépassant guère le $\frac{1}{10}$ de la quantité à estimer. Lors de l'élaboration de cette échelle nous avons constaté la présence, à côté des miroirs d'arsenic, d'un enduit blanc, souvent assez notable, et que nous avons supposé être du zinc. On l'attribue aussi souvent à du soufre provenant de la décomposition de l'hydrogène sulfuré formé dans la réaction. Nous avons cherché, pour le faire disparaître, à changer le déshydratant et le remplacer par du carbonate de sodium et du carbonate de potassium cristallisés. Tous ces essais

* La photographie ayant été faite trois ans et demi après les miroirs, les deux derniers de ceux-ci se sont sensiblement affaiblis et ont à peu près disparu; il est à remarquer qu'ils se voient même mieux sur la photographie que sur l'objet.

Echelle normale de As.

$\mu\text{g} = 0,000001 \text{ gr} = 0,001 \text{ mgr.}$

μg μs .

10.

9.

8.

7.

6.

5.

4.

3.

2.

1.

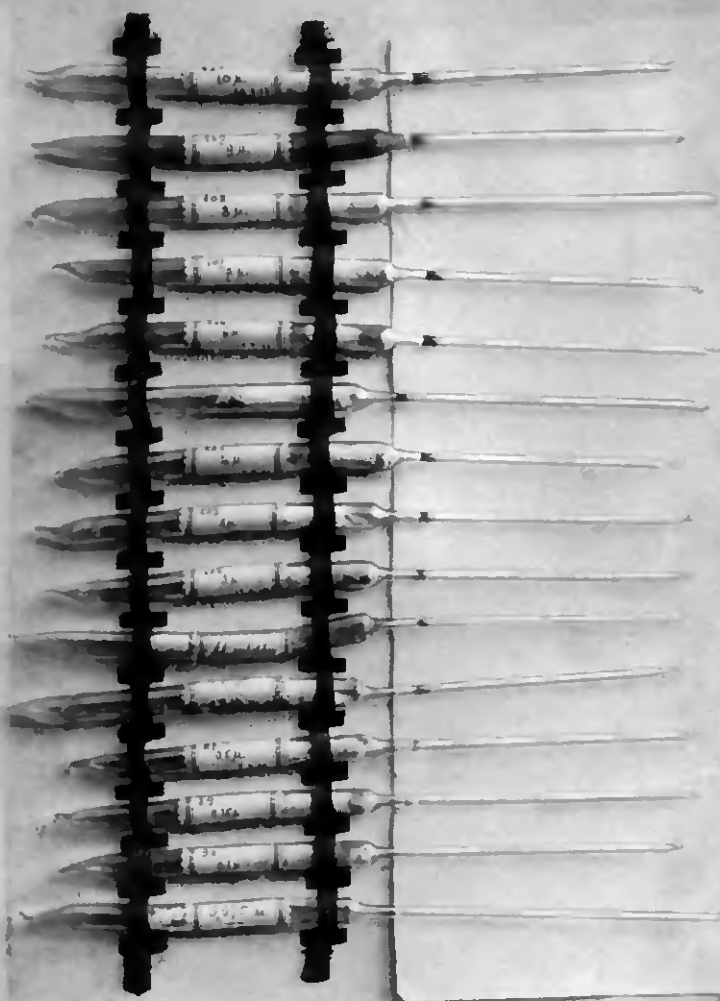
0,8.

0,5.

0,25.

0,1.

0,075.



J. Bonhôte. 1913.

échouèrent; par contre en faisant subir au tube réfractaire même cette petite opération citée au chap. II. B. d., c'est-à-dire en le chauffant dans un courant de gaz carbonique sur toute sa longueur, on parvient à diminuer ou même à faire disparaître totalement cet inconvénient.

CHAPITRE III

Résultats obtenus.

Nous avons d'abord cherché à établir la sensibilité de la méthode en faisant toute la série des opérations avec des quantités minimales, mais connues d'arsenic, puis nous l'avons appliquée à des cas pratiques.

On cherche en vain chez les auteurs précédents des documents attestant des traitements semblables. HERTI se borne à établir la sensibilité de l'appareil de Marsh, mais il n'examine pas dans ses recherches la sensibilité de toute l'opération depuis le début. Nous avons opéré différemment, c'est-à-dire que, partant d'un produit naturel dont on détermine la teneur en arsenic, un autre essai semblable est exécuté, mais dans lequel nous avons introduit une quantité d'arsenic connue. Ceci fait que le résultat primitif, pour le second essai, devait se trouver augmenté d'autant. Nos essais ont toujours répondu exactement. En voici quelques exemples :

Foie de veau. — 50 gr. de ce foie sont détruits suivant la méthode décrite et donnent un produit de destruction (solution sulfurique) d'un poids de 42,03 gr. Soumis ensuite ce produit à la distillation avec l'acide chlorhydrique et à la destruction avec l'acide hypochloreux. Placé dans l'appareil de Marsh un quart du produit final et obtenu un miroir de

4,5 μ gr., ce qui indiquerait dans les 50 gr. une quantité présente d'arsenic égale à 17 μ gr.

50 gr. de ce même foie furent traités absolument de la même façon, mais dès le début 10 μ gr. d'arsenic leur furent ajoutés. Le $\frac{1}{3}$ du produit final, placé dans l'appareil de Marsh, donne un miroir de 5,5 μ gr., soit au total dans les 50 gr. 27,5 μ gr. Les 10 μ gr. ajoutés se retrouvent donc exactement.

Urine. — 100 cm³ d'urine furent détruits et donnèrent un résidu de 2,94 gr. Détruit avec le perchlorate de potassium, obtenu un culot du poids de 11,39 gr. Soumis à la distillation et détruit par l'acide hypochloreux. Obtenu dans le tube après l'opération de Marsh : 5 à 5,2 μ gr. Même opération en ajoutant d'emblée 10 μ gr. d'arsenic à l'urine. Obtenu alors en opérant seulement sur $\frac{1}{3}$ du produit final : 5 μ gr. soit dans le tout 15 μ gr.

Il était intéressant de comparer les méthodes de LOCKEMANN, de HEFTI et la nôtre. C'est ce que nous avons fait et nous allons brièvement en rapporter les résultats.

I. Essais avec du foie de veau.

Le foie d'un veau tué fraîchement fut recueilli dans un flacon en verre épais, lavé soigneusement auparavant. Il fut ensuite hâché finement sur une planche de chêne bien rabotée, au moyen d'instruments propres et dégraissés. Placé 20 gr. de cette substance dans une capsule en porcelaine. Versé sur la masse 18 cm³ d'acide azotique conc. par petites portions en chauffant sur le b.-m. Ajouté ensuite 1 $\frac{1}{2}$ cm³ d'acide sulfurique conc. à la substance devenue jaune et chauffé jusqu'à ce que la masse devienne noire. Préparé une solution concentrée d'azotates de sodium et de potassium purs en quantités égales et mélangé celles-ci à la masse noire. Évaporé à sec au b.-m. Il reste une poudre jaune citron du poids de 35 gr. environ. Introduit alors cette pou-

dre, par petites portions, dans un creuset de platine dans lequel se trouvent déjà fondus 5 gr. du mélange des deux azotates. Une fois le tout introduit, chauffé pendant quelques instants à pleines flammes. Le produit est alors dissout sur le b.-m. dans de l'eau distillée. Additionné le liquide encore chaud de 12 cm³ d'acide sulfurique conc. pour chasser le CO₂ et le NO. Précipité l'arsenic au moyen de l'hydrate d'aluminium (solution normale de sulfate d'aluminium plus NH₃ pure) et laissé chauffer au b.-m. pendant une demi-heure. Filtré le précipité et répété cette précipitation une seconde fois. Dissout alors le précipité dans 20 à 30 cm³ d'acide sulfurique à 10 % et chauffé au b.-m. jusqu'à cessation de la réaction de l'acide azotique avec la diphenylamine. Amené la solution sulfurique à une concentration de 15 % et mis dans l'appareil de Marsh.

50 gr. de ce même foie furent traités d'après la méthode de HERTI: 16 cm³ d'acide azotique conc. furent versés sur la masse hachée sans chauffer. Ajouté ensuite 20 cm³ d'acide sulfurique conc. La solution se colore en rose-jaune. Dilué et évaporé trois fois de suite aussi loin que possible. Pesé la masse sulfurique et amené celle-ci à une concentration de 15 %. Le volume total dépasse 100 cm³. Introduit cette solution directement dans un grand appareil de Marsh.

A côté de ces deux essais opéré sur 20 gr. et 50 gr. de ce même foie d'après notre méthode.

Résultat obtenu :

Méthode.	Quant.	As. obtenu.
Lockemann	20 gr.	4 μ gr.
Herti	50 gr.	10 μ gr.
Billeter	20 gr.	5,8 μ gr.
Billeter	50 gr.	12 μ gr.

Ce tableau montre que la méthode la plus précise est bien la nôtre; celle de HERTI vient ensuite et enfin celle de LOCKEMANN présente une différence assez sensible.

2. Essais avec du foie humain normal.

Nous avons appelé « foie normal » le foie d'un jeune homme de vingt et un ans, mort accidentellement et certifié par son médecin n'avoir jamais été traité à l'arsenic. Ce foie fut recueilli à l'autopsie, deux heures après la mort et immédiatement mis à l'étude. Tout autre foie provenant d'une personne malade, fourni par une clinique ou un hôpital, ne peut pas être considéré comme normal, une personne malade se trouvant toujours dans un état anormal.

De nouveau nous préparâmes 20 gr. d'après Lockemann, 50 gr. d'après Hefti et 20 gr. et 50 gr. d'après notre méthode. Voici quels furent les résultats :

Méthode.	Quant.	As. obtenu.
Lockemann	20 gr.	0,9 μ gr.
Hefti	50 gr.	3,8 μ gr.
Billeter	20 gr.	1,8 à 1,9 μ gr.
Billeter	50 gr.	4,5 μ gr.

A côté de ces essais nous avons eu l'occasion d'étudier le foie d'un enfant de neuf ans, mort accidentellement et de même n'ayant jamais été traité à l'arsenic. Le résultat de l'analyse fut que dans 16 gr. de ce foie à notre disposition, il se trouvait 0,9 μ gr. d'arsenic.

3. Essais avec de l'urine.

L'urine présente un grand intérêt au point de vue physiologique pour le médecin. Il nous a paru aussi utile d'étudier une urine dite « normale », c'est-à-dire provenant d'un individu jeune, sain et n'ayant pas été traité à l'arsenic. Nous avons recueilli soigneusement dans des flacons lavés toute l'urine évacuée par notre sujet depuis le moment de son lever jusqu'au lendemain à la même heure. Il fut recommandé à l'individu de se nourrir pendant ce temps nor-

malement, de sa nourriture habituelle. La quantité totale d'urine recueillie fut de 1620 cm³. Trois portions de 200 cm³ chacune furent examinées et donnèrent 0,9 μ gr. comme quantité d'arsenic, ce qui fait au total 7,3 centièmes de mgr. ou 0,073 mgr. d'arsenic. Il eut été aussi intéressant d'étudier l'urine à différents moments de la journée, ainsi l'urine du matin ou celle après un repas, mais ces essais nous auraient menés trop loin ; nous laissons ce soin aux chimistes biologistes.

Comme complément à ce qui précède et pour montrer que notre méthode s'applique à tous les cas intéressants, citons ceux de poussières provenant d'une chambre dans laquelle on avait introduit une préparation arsenicale dans le but de se débarrasser de souris. Les personnes qui avaient habité pendant quelque temps dans cette chambre ne tardèrent pas à présenter des signes d'empoisonnement. Ces poussières, de deux qualités différentes, donnèrent, l'une 15 μ gr. d'arsenic (1,17 gr. de substance) et l'autre 6 μ gr. d'arsenic (0,79 gr. de substance).

En résumé, par tous ces essais, nous voyons que notre méthode a une grande portée pratique. Quand il s'agit de cas normaux, de parties d'organes d'un individu sain, de savoir dans quelle proportion l'arsenic s'y trouve retenu, notre méthode permet d'opérer sur une quantité de matières aussi grandes que l'on veut, en ramenant toujours tout l'arsenic dans l'appareil de Marsh dans un très petit volume de solution. Dans les cas pathologiques on opérera naturellement sur un volume plus petit pour rester dans les quantités petites à estimer.

CHAPITRE IV

Appendice I.

La préparation de l'acide hypochloreux par l'action du chlore sur l'oxyde de mercure présente une complication dans la méthode qui n'est pas des plus agréables. Elle demande une certaine habileté et provoque une légère perte de temps. L'idéal serait naturellement de pouvoir acheter à une fabrique de produits chimiques des solutions d'une certaine concentration et de les employer de suite. Nous avons cherché la concentration qui présentait les risques les plus faibles au transport et nous avons examiné la question de savoir s'il se trouverait peut-être un moyen de stabiliser ces solutions. Voici en résumé les résultats obtenus :

Quatre solutions de concentration différentes furent abandonnées à elles-mêmes dans des flacons en verre de Iéna, à l'abri de la lumière et dans un endroit à température basse et constante (8 degrés environ). Le tableau suivant indique la marche de leur décomposition.

Concentration.	Au début.	Au bout de 30 jours.	Au bout de 45 jours.	Au bout de 60 jours.	Au bout de 84 jours.
Sol. ClOH $\frac{n}{4}$	260 méq.	260 méq.	252 méq.	252 méq.	250 méq.
Sol. ClOH $\frac{n}{2}$	500 méq.	440 méq.	420 méq.	402 méq.	380 méq.

Concentration.	Au début.	Au bout de 10 jours.	Au bout de 24 jours.	Au bout de 42 jours.	Au bout de 66 jours.
Sol. ClOH n	999 még.	933,3 még.	913,3 még.	898 még.	740 még.
Sol. ClOH $2n$	2.000 még.	1.650 még.	1.600 még.	1.540 még.	1.442 még.

Il résulte de là que plus la concentration est élevée, plus la décomposition est rapide. Seule la solution $n/4$ se maintient pendant près de trois mois sans bouger d'une façon notable. La décomposition si brusque de la solution normale au bout de 66 jours (!) doit provenir d'un accident inexplicable ou d'un agent catalyseur introduit ou développé brusquement à l'intérieur. Il faut encore ajouter à tout ceci quelques mots au sujet d'un travail particulier fait au Laboratoire de chimie de l'Université de Neuchâtel par M. M. de Montmollin, dans lequel il étudie la stabilité de ces solutions. Ses conclusions sont que les solutions exposées à la lumière se décomposent avec une vitesse à peu près double de celles maintenues dans l'obscurité. Il ajoute que la stabilité est en sens inverse de la concentration. Ces essais furent faits malheureusement pendant des temps trop courts ; ils ne dépassent pas 14 jours d'étude.

Une addition d'acide sulfurique n'a pas exercé d'influence notable sur la conservation de l'acide hypochloreux ou en a plutôt diminué la stabilité.

Appendice II.

Préparation de l'acide chlorhydrique absolument pur.

Le principe de cette préparation est basé sur les résultats du travail précédent sur la recherche de l'arsenic. En profitant des expériences faites, nous sommes arrivés à partir, pour cette préparation, de matières premières absolument exemptes d'arsenic, donc aussi à obtenir de l'acide chlorhydrique pur.

Cette préparation se divise en trois phases :

1. Purification de l'acide sulfurique conc.
2. Purification du sel de cuisine.
3. Distillation de l'acide chlorhydrique.

Les résultats obtenus en petit au commencement de nos recherches pour la purification par distillation de l'acide sulfurique, nous mirent sur la voie de la purification de grandes quantités de cet acide. En effet, en multipliant les distillations avec de petites quantités de sel de cuisine et examinant l'acide chlorhydrique obtenu, on peut se rendre compte que la majeure partie de l'arsenic part déjà à la première distillation et que au bout de la troisième, la quantité chassée est si minime que l'acide peut être considéré comme exempt d'arsenic. Voici comment on opéra :

980 gr. d'acide sulfurique conc. à 95,6 % que Kahlbaum étiquète « arsenfrei », soit 560 cm³, furent amenés par addition d'eau à la concentration de 80 %. Ils furent versés dans un grand ballon rond de 2 litres, en verre d'Iéna, sur 8 gr. de sel de cuisine pur, plus 2 gr. de bromure de potassium, plus 1 gr. de sulfate d'hydrazine. Le ballon fut bouché au moyen d'un bouchon de liège dont on avait diminué la surface autant que possible au moyen d'une grosse baguette de verre. Il est muni d'un tube de dégagement pour l'acide chlorhydrique formé. Cet acide fut recueilli dans de l'eau distillée contenue dans un Erlenmeyer. Chauffé alors doucement le ballon jusqu'à cessation de dégagement d'acide chlorhydrique. Un quart du distillat fut ensuite traité suivant notre méthode pour examiner sa teneur en arsenic. Il contenait 4 μ gr. donc le tout : 16 μ gr.

Après refroidissement 4 gr. de sel de cuisine plus 1 gr. de bromure de potassium plus 0,5 gr. de sulfate d'hydrazine furent introduits dans le ballon et une nouvelle distillation eut lieu. Celle-ci terminée une troisième fut entreprise avec deux grammes de sel de cuisine, 0,5 gr. de bromure de potassium, 0,2 gr. de sulfate d'hydrazine. Ce dernier distillat examiné en entier ne donna plus que 0,2 μ gr. d'arsenic.

A ce moment l'acide fut considéré comme purgé de son arsenic. On peut conclure de là que pour une purification complète trois distillations semblables, en se tenant à cette proportion, sont amplement suffisantes.

Quant au sel de cuisine environ 600 gr. furent purifiés suivant la méthode de LOCKEMANN par triple précipitation avec l'hydrate d'aluminium. Un échantillon examiné dans l'appareil de Marsh ne donna pas trace d'arsenic.

La quantité d'acide sulfurique à notre disposition après

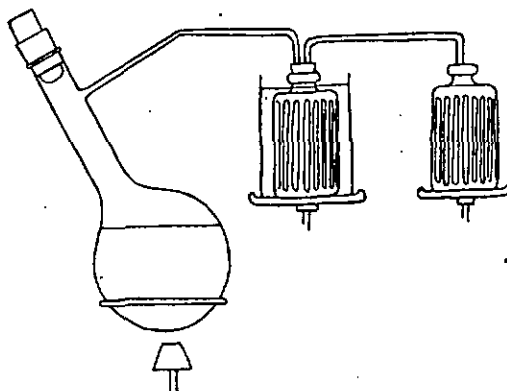


FIG. 4.

ces différentes distillations était de 962 gr. Ajouté alors à cet acide la quantité de sel de cuisine nécessaire pour obtenir l'acide chlorhydrique, soit 525 gr. de sel de cuisine. Recueilli l'acide dans la quantité d'eau voulue (490 cm³) pour avoir une solution à 40 % environ d'acide chlorhydrique. Chauffé doucement le ballon jusqu'à cessation de dégagement. Pendant cette opération, refroidi par un courant d'eau froide les flacons de porcelaine dans lesquels l'acide était absorbé (Fig. 4). Une fois l'opération terminée, déterminé la densité de l'acide au moyen du picnomètre. Elle est de 1,18, c'est-à-dire que l'acide a une concentration de 35,39 %.

Examen de la pureté de cet acide.

Cet examen fut fait comme suit :

100 cm³ de cet acide furent soumis, dans un appareil semblable à celui de la fig. 2, à une triple distillation de façon à recueillir chaque fois de 35 à 40 % du ClH contenu dans la solution à distiller et les recueillir dans une petite quantité d'eau (environ 21 % du poids de l'acide à distiller), de manière à obtenir une solution concentrée. Le gaz qui s'échappe de l'appareil d'absorption fut recueilli dans un second appareil semblable contenant une plus grande quantité d'eau additionnée d'un peu d'acide hypochloreux. Le produit de la troisième distillation fut réuni au contenu du second appareil d'absorption. Cette solution, devant contenir tout l'arsenic avec une quantité très réduite d'acide chlorhydrique, fut traitée, après dosage de sa teneur en acide, d'après notre méthode. Le résultat fut que l'on n'obtint aucun miroir d'arsenic dans le tube capillaire. On peut donc conclure que l'acide chlorhydrique préparé de cette façon est absolument pur et qu'actuellement les craintes que formule GADAMER (*Lehrb. d. Toxikol.*, p. 174) à ce sujet ne se justifient plus.

L'opération, quoique un peu longue, se fait si facilement, et les résultats sont si bons qu'on ne saurait trop la recommander à ceux qui ont besoin d'acide chlorhydrique absolument pur. La maison Kahlbaum nous avait fourni un acide chlorhydrique garanti exempt d'arsenic préparé et purifié spécialement pour notre usage, contenu dans des flacons en porcelaine. Examiné suivant cette même méthode le résultat fut que 150 gr. de cet acide, ou 126 cm³ contenaient de 0,9 à 1 μ gr. d'arsenic.
