

L'arsenic et les pièges de l'analyse chimique au XIX^e siècle

José Ramón Bertomeu-Sánchez

Résumé

L'arsenic a tenu une grande place dans la toxicologie française au XIX^e siècle. Parmi les différentes méthodes de détection utilisées à cette époque, la méthode nouvelle proposée par James Marsh est généralement regardée comme un jalon dans l'histoire de la toxicologie. En fait, la sensibilité élevée de l'appareil de Marsh (et de ses multiples versions) a posé des problèmes insolites aux médecins légistes. Le plus inquiétant a peut-être été celui de l'arsenic dit « normal », dont la recherche a déclenché de vives controverses. En 1841, un rapport de l'Académie des sciences de Paris a attribué l'arsenic « normal », considéré précédemment comme une grande découverte, à une erreur expérimentale. Ces conclusions troublantes ont été contestées par Armand Gautier et Gabriel Bertrand à la fin du XIX^e siècle. Leurs travaux ont introduit un cadre de recherche novateur qui a provoqué le déplacement de la question de l'arsenic de la toxicologie criminelle vers la pharmacologie et la chimie biologique.

Mots-clés

Mateu Orfila, toxicologie, appareil de Marsh, expertise, poisons, médecine légale.

Abstract

Arsenic and the risks of chemical analysis

Arsenic played an important role in the 19th century French toxicology. Amid the different methods for its detection, the new Marsh test is commonly regarded as a milestone in the history of toxicology. In fact, the high sensitivity of the Marsh test introduced puzzling problems for forensic physicians, the most disturbing one was created by the so-called "normal arsenic" and the ensuing controversies. In 1841, the French Academy of Science converted "normal arsenic" from a big discovery to an experimental mistake. These disturbing conclusions were challenged by Armand Gautier and Gabriel Bertrand, the research of whom introduced an innovative framework of studies, and so, prompted the displacement of arsenic from criminal toxicology to pharmacology and biological chemistry.

Keywords

Mateu Orfila, toxicology, Marsh test, expertise, poisons, forensic medicine.

« Il y a un crime qui se cache dans l'ombre, qui rampe au foyer de la famille, qui épouvante la société, qui défie par les artifices de son emploi et la subtilité de ses effets, les appareils et les analyses de la science, qui intimide par ses doutes la conscience des jurés, et qui se multiplie, d'année en année, avec une progression effrayante. Ce crime est l'empoisonnement ; cet empoisonnement est l'arsenic » (vicomte de Cormerin, 1842 [1]).

Dans son étude sur le crime d'empoisonnement, le vicomte de Cormerin (1788-1868), avec son expérience étendue à la fois de juriconsulte et de politique, décrit les anxiétés sociales au début des années 1840 en France. Comme beaucoup de ses contemporains, il exprimait le sentiment que se développait une vague de criminalité causée par empoisonnement à l'arsenic. Son travail montre, pourtant, que cette image sombre était fondée moins sur les statistiques du crime que sur les sensations produites par quelques célèbres affaires de cours d'assises autour de 1840. Les crimes d'empoisonnement n'ont jamais constitué un nombre important parmi les homicides, bien que les statistiques utilisées par Cormerin signalaient une progression inquiétante du nombre de crimes par empoisonnement durant la décennie 1830 [2].

Les statistiques françaises, comme celles des autres pays européens, révèlent que l'arsenic était le produit préféré des empoisonneurs [3]. L'usage criminel de l'arsenic était favorisé par son ubiquité, ses propriétés délétères et les difficultés

pour sa détection. Produit de la vie quotidienne, il entrait dans la composition de plusieurs colorants, pesticides et médicaments. L'arsenic était habituellement vendu par les pharmaciens sous forme de mort-aux-rats, une poudre blanche et inodore. Comme d'autres produits toxiques, elle devait être conservée sous clé et séparée des autres produits pharmaceutiques. D'après la législation du début du XIX^e siècle, ces produits toxiques ne devaient être vendus qu'à des personnes connues et domiciliées près de la pharmacie, qui pouvaient en justifier l'usage. La vente était inscrite dans un registre pouvant, le cas échéant, être réclamé par la justice [4]. Cette accessibilité de l'arsenic était une des raisons de sa popularité parmi les empoisonneurs. De plus, cette poudre blanche et inodore pouvait être confondue avec plusieurs autres produits usuels. L'absence d'odeur ou de saveur marquées permettait aussi de mélanger l'arsenic aux soupes, aux boissons ou au lait, sans éveiller la suspicion des victimes [5].

Détecter et prouver

Pour détecter l'arsenic dans les crimes d'empoisonnement, les toxicologues avaient trois sources de preuves : les symptômes cliniques, les autopsies et les analyses chimiques. Malheureusement, les symptômes de l'arsenic sont très variés et ne sont pas toujours évidents ; ils dépendent à la fois du mode d'administration, des dosages et des conditions de la victime. Les symptômes ne sont guère singuliers et, même pour l'œil expert des médecins, ils pouvaient

être facilement confondus avec de nombreuses maladies courantes. D'après ces limitations, les toxicologues du XIX^e siècle ont insisté « *sur l'insuffisance des symptômes pour déterminer s'il y a eu ou non empoisonnement* » : « *En ce qui touche l'arsenic, tel individu qui en aura pris une forte dose à huit heures du matin restera sans rien éprouver pendant tout le cours de la journée. À cinq heures du soir, il meurt sans n'avoir manifesté au dehors aucun symptôme d'empoisonnement. Tel autre individu [...] est profondément atteint immédiatement après avoir pris l'arsenic, et éprouve tous les symptômes du choléra asiatique. Tel autre, et c'est le cas le plus ordinaire, a des vomissements, des syncopes, de la fièvre, etc. de sorte qu'il est impossible, à l'aide des symptômes, de dire, d'affirmer qu'un homme est mort empoisonné* » [6].

La situation était similaire dans le cas de blessures anatomiques détectées par autopsie. Face à ces ambiguïtés, la plupart des toxicologues pensaient que les méthodes d'analyse chimique fourniraient des preuves plus fiables, même si les essais n'étaient parfois pas assez sûrs ni assez sensibles et sélectifs. L'essai le plus populaire, bien connu même en dehors de la communauté experte, consistait à réduire les composés d'arsenic par le carbone et à détecter le produit sublimé par son « odeur d'ail ». Même si l'odeur a été largement utilisée dans les laboratoires de chimie du XIX^e siècle pour détecter des substances, les toxicologues ont mis en garde contre les dangers de ces essais, en particulier lorsqu'on devait analyser des mélanges organiques comme la nourriture, les vomissements ou le contenu du tube digestif. Ces mélanges pouvaient conduire à des odeurs pouvant facilement égarer l'analyste le plus expérimenté. Dans une affaire, à laquelle a collaboré Nicolas Vauquelin (1763-1829), les experts ont cru reconnaître cette odeur d'ail caractéristique de l'arsenic, tandis que l'analyse chimique n'avait décelé aucune trace d'arsenic. Il pouvait aussi parfois se dégager une odeur alliée des résultats de la digestion. D'après ces exemples et d'autres confusions, les toxicologues recommandaient d'employer l'odeur comme « *un indice et non pas comme une preuve de la présence* » de l'arsenic [7].

Beaucoup plus fiables, mais non sans problèmes, étaient les essais utilisant des réactifs colorés. Ces méthodes ont été notablement développées au cours du XVIII^e siècle et ont été élargies, organisées et systématisées au XIX^e siècle. Dans le cas de l'arsenic, les chimistes ont employé ses combinaisons avec le soufre pour former un précipité jaune. Le procédé consistait à faire circuler un gaz (dihydrogène de soufre) dans la solution contenant les échantillons à analyser. En raison de sa faible solubilité, le sulfure d'arsenic précipite au fond et peut être séparé par filtration. Le précipité pouvait donc être soumis à d'autres essais pour confirmer sa nature, par exemple avec le sulfate de cuivre ammoniacal, l'eau de chaux ou le nitrate d'argent ammoniacal. Les nuances de ces couleurs étaient très importantes et les toxicologues ont développé tout un langage chromatique pour les décrire : « jaune serin » (sulfure), « rouge brique » (« azotate » : nitrate d'argent), etc.

Ces essais présentaient plusieurs difficultés, dont la durée du procès et les réactions de masquage. La formation des précipités requérait beaucoup de temps et les experts les plus impatientes pouvaient arriver à rédiger des rapports avec des faux négatifs. Ce qui est arrivé dans une affaire traitée en 1832 : les premiers experts n'ont pas obtenu de précipité jaune de sulfure d'arsenic dans un échantillon de pain et d'autres aliments, même après une attente de vingt-quatre ou quarante heures ; la contre-expertise a prouvé la présence d'arsenic après une attente de « quelques jours » [8]. Les

échantillons contenant des substances organiques pouvaient aussi créer des confusions, par exemple sur la couleur. Une décoction d'oignon filtrée mélangée avec le réactif au sulfate de cuivre pouvait produire une couleur verte – non parce qu'elle contenait de l'arsenic [9]. Ce type de confusions faisait l'objet de débats dans les tribunaux. Dans un autre cas (1840) à la cour d'assises d'Albi, le président a demandé aux experts de faire de nouvelles expériences pour montrer qu'il était possible de différencier une soupe d'oignon et une dissolution d'arsenic par les réactifs chimiques [10]. Le nitrate d'argent présente un exemple similaire. Il était extrêmement sensible et sélectif pour analyser une solution d'arsenic, mais il était inutile lorsque les échantillons contenaient des chlorures ou des phosphates, ce qui était le cas lors de vomissements ou pour les liquides du tube digestif [11].

L'appareil de Marsh

Face au problème posé par les précipités, toujours susceptibles de multiples interprétations, ou les incertitudes des symptômes ou des autopsies, la méthode alternative consistait en l'obtention d'arsenic à l'état métallique par réduction dans un petit tube à essais. Le toxicologue britannique Robert Christison avait déjà remarqué en 1832 que cette méthode convenait davantage à un observateur inexpérimenté parce qu'elle n'exigeait pas l'habitude de la reconnaissance des couleurs. En outre, cette méthode de réduction de l'arsenic à l'état métallique permettait de fabriquer un type de preuve bien convaincante pour les « esprits non scientifiques » des juges et des jurés. En révélant l'arsenic présent sous sa forme métallique, il semblait qu'il ne fallait aucune médiation ou interprétation de la part des experts. C'était comme présenter un poignard ensanglanté dans une cour d'assises. L'expert semblait rester cantonné dans le domaine des faits incontestables, en limitant son rôle à déceler le poison caché à l'intérieur du corps humain. Il restait aux juges, avocats et jurés à interpréter la valeur de cette preuve parmi toutes les autres pièces à conviction [12].

Au cours de la première moitié du XIX^e siècle, les toxicologues ont suggéré diverses méthodes d'analyse de ce type. Le plus célèbre est l'appareil de Marsh qui a été présenté en 1836 par James Marsh (1794-1846), un collaborateur de Michael Faraday (1791 à 1867) à la Royal Institution de Londres. Sa nouvelle méthode pour déceler de petites quantités d'arsenic était fondée sur une propriété bien connue de cette substance : sa combinaison avec l'hydrogène naissant pour produire de l'arsine (hydruure d'arsenic), qu'on pouvait réduire sous forme d'arsenic métallique dans un récipient de porcelaine. L'hydrogène était obtenu en combinant du zinc pur avec de l'acide sulfurique dans le récipient où se trouvait l'échantillon à tester. L'arsenic métallique était recueilli sous forme de taches minces sur une surface froide. Marsh a proposé deux appareils pour faciliter cette opération. Le premier était un tube courbe en forme de « U » tandis que l'autre se composait d'un grand conteneur conçu pour de grandes quantités de produits arsenicaux [13].

Le travail de Marsh fut bientôt reçu avec enthousiasme par les chimistes européens. En Allemagne, le chimiste Karl Friedrich Mohr (1806-1879), étudiant sa haute sensibilité, a estimé que sa limite de détection était de 1/500 000 en solution. Pour Justus Liebig (1803-1873), cette sensibilité « *surpassait presque toute imagination* » [14]. Le chimiste suédois Jacob Berzelius (1779-1848), publiant un rapport positif, a, comme ses autres collègues, suggéré quelques améliorations [15]. La simplicité des produits et la plasticité du verre

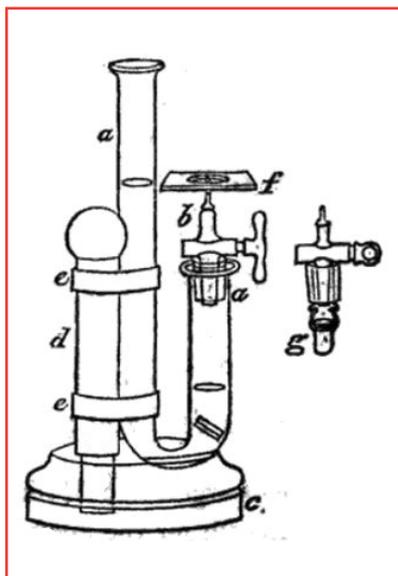


Figure 1 - Appareil de Marsh d'après la forme originale de James Marsh (1836).

récemment décédée ; ils ont obtenu des taches métalliques abondantes, et en conséquence, le jury a déclaré coupable l'accusé qui a été condamné à la peine de mort. L'un des pharmaciens de Fontainebleau a publié son rapport dans le *Journal de pharmacie* : « En écrivant cette note, je n'ai eu pour but que de rappeler l'attention sur la méthode de Marsh, méthode qui me paraît la plus convenable à employer pour la recherche de l'arsenic dans quelque substance que ce soit, à cause de sa simplicité, de son application facile et de la certitude complète de ses résultats. J'ai voulu aussi faire connaître l'application que nous en avons faite, les premiers, je crois, à un cas grave de médecine légale » [18].

Mateu Orfila

Mateu Orfila i Rotger (1787-1853) a été ainsi attiré par la sensibilité extrême de l'essai de Marsh à la fin de la décennie 1830, quand il était le tout puissant doyen de la Faculté de médecine de Paris et l'un des toxicologues les plus renommés d'Europe. Né à Maó (Minorque), il est arrivé à Paris au début de juin 1807 pour étudier la chimie et la médecine et a obtenu son titre de docteur en médecine en 1811 à la Faculté de médecine de Paris. Orfila, comme les autres étudiants en médecine, fréquentait également les cours du Muséum

ont permis ces changements, très fréquents dans les premières années de l'essai de Marsh [16]. La nouvelle méthode est arrivée en France avec la traduction des travaux originaux de Marsh, avec les rapports de Mohr et de Liebig, dans le *Journal de pharmacie* en novembre 1837 [17]. Quelques mois après, au début de 1838, l'essai de Marsh était employé dans des études toxicologiques en France et faisait bientôt son entrée dans les tribunaux. Des pharmaciens de Fontainebleau l'ont employé dès la fin de mai 1838 pour analyser les liquides retrouvés dans l'estomac d'une femme

d'histoire naturelle et assistait aux cours de chimie de Jacques Thenard (1777-1857) au Collège de France. Suivant les chemins ouverts par les recherches de Vauquelin et Thenard, les premiers travaux d'Orfila se placent dans le domaine de l'analyse chimique et de la chimie médicale : analyses d'urine, concrétions bilieuses et, bientôt, toxicologie. En 1813, il commençait des recherches systématiques autour des poisons en recourant à l'expérimentation animale, recherches qui aboutirent à la publication du *Traité des poisons* en 1814 et 1815. L'ouvrage fut très bien reçu par la communauté scientifique et traduit en anglais, allemand, italien et espagnol. Cinq éditions en français suivront, si bien que ce traité s'imposa comme l'ouvrage de toxicologie le plus important du XIX^e siècle [19].

Nommé professeur de la Faculté de médecine de Paris en 1819, Orfila est au zénith de sa carrière durant la monarchie de juillet. Élu doyen de la Faculté de médecine en 1831, il reste à ce poste jusqu'aux alentours de la révolution de 1848. Considéré comme une personne de confiance du gouvernement, on lui confiera des missions délicates comme l'affaire de la duchesse de Berry en 1833. De plus, Orfila cumulera un grand nombre de responsabilités dans le système éducatif, les institutions médicales



Figure 3 - Mateu Orfila i Rotger (1787-1853).

et la vie politique comme membre du Conseil général des hospices, du Conseil royal de l'Instruction publique et du Conseil général de la Seine. Il a aussi joué un rôle très important dans la réforme des études en médecine, participant à plusieurs comités ministériels, en même temps qu'il gérait avec succès la répression des révoltes républicaines des étudiants dans l'université. Sa célébrité s'est accrue grâce à sa contribution dans des affaires judiciaires célèbres et par son salon musical à Paris. « *S'y faire entendre* [dans le salon d'Orfila] *était regardé comme un brevet de capacité* » pour les artistes, affirmait une très bonne connaisseuse des salons parisiens, soulignant aussi que Madame Orfila fit tout ce qui était humainement possible pour « *plaire à la camarilla de Louis-Philippe* », le public attiré de ces soirées musicales [20].

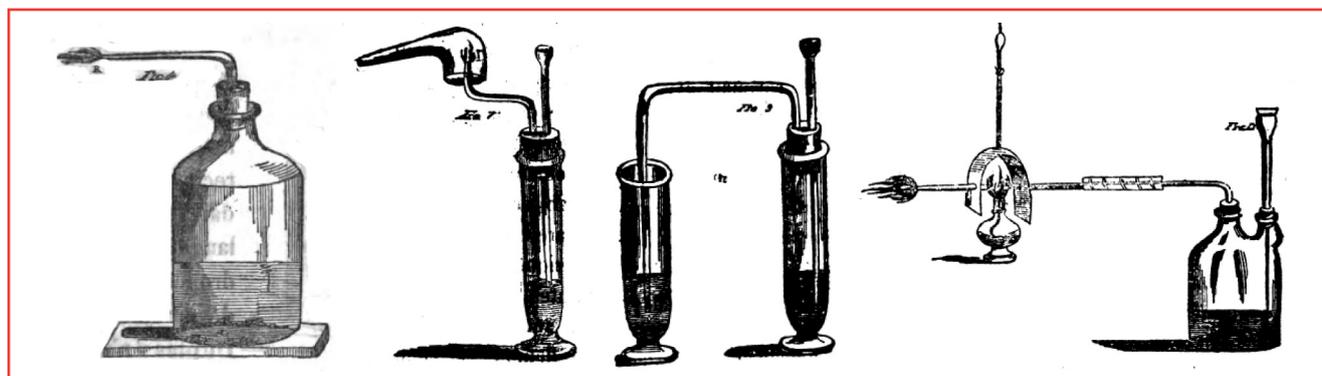


Figure 2 - Quatre versions différentes de l'appareil de Marsh suggérées en France pendant les années 1839 et 1841, de gauche à droite : Orfila, Chevallier, Lassaingne, Kaepelin.



Figure 4 - Analyse de l'arsenic par l'appareil de Marsh (droite).

Orfila a commencé son parcours dans les cours d'assises au début des années 1820, mais sa collaboration avec la justice devient plus intense au cours de la décennie suivante, particulièrement de 1838 à 1841, quand il participe comme expert aux plus célèbres affaires d'empoisonnement, parmi lesquelles le fameux procès de Marie Lafarge (1840). L'arsenic étant le poison le plus employé dans ces affaires, Orfila fit beaucoup de recherches pour améliorer les techniques de détection. Il s'est intéressé à l'essai de Marsh pour deux raisons principales : (a) l'étude des mécanismes d'absorption des poisons et (b) la possibilité de détecter le poison dans les organes internes, notamment dans des cadavres restés longtemps inhumés. Orfila travailla pendant l'année 1838 à adapter l'appareil de Marsh aux circonstances des recherches toxicologiques. Il présenta ses résultats à l'Académie de médecine le 29 janvier 1839. Il proposait un nouveau flacon « de huit à dix pouces de haut, fermé par un bouchon percé de deux trous », l'un avec un tube pour ajouter les réactifs, et l'autre terminé par une pointe effilée par laquelle devait sortir le gaz (arsine). Orfila soulignait la nécessité de s'assurer que les réactifs ne renfermaient pas d'arsenic. Il a étudié les problèmes des effervescences et les précautions à prendre pour éviter l'explosion de l'hydrogène. À la fin de son travail, il affirmait que : « Désormais le crime sera poursuivi avec succès jusque dans son dernier refuge, car n'en doutez pas, plusieurs des poisons qui agissent par absorption, seront décelés dans les divers tissus de l'économie animale. Des recherches tentées dans ce but et fondées sur le travail dont je viens de vous donner lecture, ne tarderont pas à résoudre, pour d'autres poisons, ce grand problème de la médecine légale. Vous prévoyez probablement déjà qu'elles pourront éclaircir aussi certains points de physiologie et de thérapeutique » [21].

Les pièges de la sensibilité

Les grands espoirs d'Orfila sur l'appareil de Marsh sont bientôt effacés par l'émergence de complications inattendues. Étant plus sensible, une pureté extrême des réactifs et des récipients et un protocole d'expérimentation plus strict devaient être exigés. Même le terrain des cimetières pouvait contenir de petites traces d'arsenic susceptibles de contaminer le cadavre et d'être décelées par les nouvelles méthodes. Pour résoudre ces problèmes, les toxicologues ont introduit plusieurs petites modifications dans l'appareil de Marsh. « C'est qu'il n'est pas de semaine qu'on ne lui fasse des modifications », affirmait le pharmacien Léonard Borie, ayant participé comme expert à quelques affaires d'empoisonnement au début de 1841. Pour Borie, il fallait s'exercer au laboratoire

pour réaliser correctement l'essai de Marsh. En effet, plusieurs aspects d'ordre pratique devaient être parfaitement maîtrisés : « Ainsi, que la flamme soit trop forte ; que le tube n'ait pas une ouverture bien régulière ; que l'assiette de porcelaine ait été appliquée plus près de la flamme d'oxydation que de réduction, etc. » Il concluait : « Je défie le physicien le plus adroit, le chimiste le mieux exercé, d'obtenir des taches apparentes » avec l'appareil de Marsh [22].

De plus, les toxicologues ayant remarqué que parfois les taches noires obtenues n'étaient pas dues à l'arsenic, Borie et d'autres auteurs proposaient des critères pour les différencier, en particulier des taches d'antimoine. Les années suivantes montrèrent qu'il y avait beaucoup d'autres produits susceptibles de produire des taches semblables au risque de créer des faux positifs dans les expertises judiciaires. Or, pour constater la nature des taches, il fallait avoir recours ensuite aux essais chimiques anciens, c'est-à-dire utiliser les réactifs qui, après l'invention de Marsh, avaient été « dédaignés ». C'était un cercle vicieux dans lequel les toxicologues semblaient être piégés. François-Vincent Raspail, le principal critique des méthodes d'Orfila, affirma devant le juge que « l'appareil de Marsh en chimie légale n'est malheureusement qu'une inconcevable pétition de principe » : « Dès que la description de l'appareil de Marsh eût été publiée, on se dit : « Voilà l'appareil seul qui doit résoudre le problème. À bas les réactifs jusqu'à ce jour employés ! Ils sont tous suspects d'avoir menti à la justice. Si nous obtenons de l'appareil de Marsh une seule tache, cette tache équivaudra à cent réactions, et suppléera à leur absence » [...] Mais [...] pour décider de la nature de ces taches, savez-vous à quoi l'on a recours ? À la contre-épreuve de ces réactifs tant dédaignés, conspués avec si peu de reconnaissance, considérés comme trompeurs, inexacts, indécis et incomplets. Concevez-vous, maintenant, Messieurs, l'ingénieuse marche de cette pétition de principe ? » [23].

Le problème le plus compliqué que dut affronter la toxicologie de haute sensibilité ne fut pas découvert par Raspail et ses collègues. Il fut dévoilé par un obscur collaborateur d'Orfila : le médecin Jean-Pierre Couerbe (1805-1867). En 1838, Couerbe fut admis dans le laboratoire d'Orfila qui s'occupait alors de vérifier les expériences d'Alphonse Devergie (1798-1879) sur le cuivre et le plomb trouvés dans les intestins de l'homme à l'état normal. Couerbe informa Orfila qu'il avait trouvé « des faits bien autrement importants que ceux-là », car il résultait de ses recherches sur l'arsenic « que les cadavres putréfiés contiennent de ce métal. » Il affirmait l'avoir « constamment trouvé dans les os et les chairs putréfiées des cimetières » [24].

Si de l'arsenic était présent naturellement dans les os et les chairs des cadavres non empoisonnés, quel pouvait être alors la valeur des essais faits à l'aide de l'appareil de Marsh ? Les petites quantités qu'on pouvait déceler n'étaient-elles pas de cet arsenic dit normal ? Cette question pouvait être employée par les avocats pour déconstruire la valeur probatoire de l'appareil de Marsh : davantage de sensibilité entraînait plus de possibilités de trouver de l'arsenic normal et d'avoir de faux positifs. Orfila a travaillé cette question pendant les années 1838 et 1839. Et, lors de sa présentation à l'Académie de médecine, il affirma qu'il pouvait distinguer l'arsenic absorbé de l'arsenic dit normal par la différence de solubilité dans l'eau bouillante [25], et donc que « la société n'[avait] pas à s'alarmer de cette découverte » [de l'arsenic dit normal], « car il [était] facile de reconnaître [parmi le critère de solubilité] si l'arsenic que l'on extra[yait] d'un cadavre prov[enait] ou non d'un empoisonnement » [26].

Orfila employa ce critère de solubilité pendant les expertises qu'il fit lors des affaires d'empoisonnement des années 1839 et 1840. Par exemple, dans son rapport pour l'affaire Lafarge, Orfila remarqua que l'arsenic qu'il avait décelé dans le cadavre « *ne prov[enai]t pas des réactifs avec lesquels nous avons opéré, ni de la terre qui entourait le cercueil* » ni « *de cette portion arsenicale qui existe naturellement dans le corps de l'homme* » [27]. Cette formule a été employée dans de nombreux autres rapports d'expertise de l'époque.

Controverses

La question de l'arsenic normal a évolué subitement durant les premiers mois de 1841. Les principaux protagonistes ont été deux personnages inconnus : un pharmacien, Charles Flandin (1803-1891), et un fabricant d'instruments en verre, Ferdinand-Philippe Danger (1802-1855). Leurs analyses ont été faites à l'aide d'une version renouvelée de l'appareil de Marsh pour chercher de l'arsenic dans la chair et dans les os d'individus qui n'étaient pas morts empoisonnés. Ils conclurent de leurs expériences qu'il n'y avait pas d'arsenic dans le corps de l'homme à l'état normal. Ces résultats surprenants ont été présentés à l'Académie des sciences qui créa une commission pour analyser la question. Une autre commission fut formée par l'Académie de médecine de Paris, où Orfila trouva une atmosphère plus amicale. La commission de l'Académie des sciences, présidée par Victor Regnault, avait demandé à Orfila de répéter les expériences qu'il avait faites à la Faculté de médecine : des restes humains ont été calcinés et mis à digérer pendant trois jours avec de l'acide sulfurique concentré, puis la dissolution a été introduite dans l'appareil de Marsh qui n'a pas donné « *la moindre apparence de taches arsenicales.* » Les mêmes résultats négatifs ont été obtenus de plusieurs autres expériences similaires faites avec des os humains et de la chair musculaire. Le rapport de Victor Regnault concluait : « *Vos Commissaires, dans les expériences qu'ils ont exécutées et qui seront rapportées plus loin, n'ont pas réussi à mettre en évidence de l'arsenic dans les os de l'homme, malgré les précautions les plus minutieuses qu'ils ont prises et les méthodes variées qu'ils ont employées ; et déjà M. Orfila lui-même n'a plus obtenu de taches arsenicales dans les expériences qu'il a faites devant nous* » [28].

Orfila n'a pas pu expliquer pourquoi il avait trouvé auparavant de l'arsenic dans les cadavres non empoisonnés : « *En 1839, nous obtenions des os des taches vraiment arsenicales, avec tous les caractères physiques et chimiques ; ces résultats étaient constants et aujourd'hui, en suivant exactement les mêmes procédés qu'autrefois et en nous servant de réactifs aussi purs que par le passé, nous n'en avons pas retiré. Il y a quelque chose d'obscur qu'il faut chercher à éclaircir* » [29].

Il n'a jamais éclairci la question. À la fin de sa vie, en écrivant la dernière édition de *Toxicologie générale*, il affirmait qu'il était « *difficile, pour ne pas dire impossible d'expliquer pourquoi nous avons obtenu en 1839* » de l'arsenic normal « *bien caractérisé.* » Après une révision exhaustive de toutes les possibles sources d'erreurs, Orfila avouait : « *il y a dans ce qui concerne l'arsenic dit normal un mystère des plus impénétrables* » [30].

Nouveaux usages et disciplines

Durant la seconde moitié du XIX^e siècle, l'arsenic a perdu son statut de « roi des poisons » [31]. Dans le tableau statistique des crimes d'empoisonnement dressé par

Ambroise Tardieu pour les années 1851 à 1864, l'arsenic avait été employé dans 38 % des cas, soit près de deux fois moins que pour la période allant de 1832 à 1840 (74 % des cas), dont nous venons de parler. Ambroise Tardieu a aussi remarqué que durant la décennie 1860, les cas d'empoisonnement criminel à l'arsenic étaient passés de trente-cinq en 1851 à trois en 1860 et trois en 1862. Il pensait qu'« *une telle diminution de fréquence amoindrit sans doute l'importance médico-légale de cet empoisonnement, tout comme l'apaisement des querelles doctrinales et l'adoption universelle des méthodes d'analyse chimique mises en question ont singulièrement simplifié son histoire* » [32].

L'arsenic est resté dans l'imaginaire collectif comme le poison criminel par excellence. Mais tandis que son importance dans le domaine médico-légal s'amoindrissait, son usage dans d'autres domaines en gagnait, ce qui a posé de nouveaux problèmes d'hygiène publique (le papier mural par exemple), causé l'adulteration des aliments (les vins et bières contenant de l'arsenic ont provoqué de terribles accidents), dégradé la santé des ouvriers (dans les mines et les industries utilisant des composés d'arsenic) et empoisonné l'environnement (la contamination des eaux a affecté les plantes et les animaux, en plus des hommes).

Malgré les interdictions de l'utiliser et les avis sur les dangers encourus, la pratique est restée répandue durant tout le XIX^e siècle, notamment en agriculture pour le « chaulage » des grains [33]. En 1856, Jean-Baptiste Boussingault affirmait que les autres produits suggérés pour remplacer l'arsenic pour le chaulage n'avaient pas gagné la confiance des agriculteurs. Le chaulage avait deux objectifs : préserver la récolte de la carie et la soustraire à la voracité des animaux nuisibles. Et même s'il existait des produits non toxiques pour la première fonction, ils n'avaient pas les propriétés délétères de l'arsenic pour tuer les animaux qui détruisaient les grains [34]. Durant le dernier tiers du siècle, l'usage de nouveaux pesticides à l'arsenic (notamment le vert de Paris et l'arséniat de plomb) a contribué à répandre davantage d'arsenic dans les campagnes. Au contraire de l'anxiété sociale créée par le crime d'empoisonnement, moins important en termes de statistiques, les risques de cette situation pour les travailleurs et les populations ont été largement négligés, même au XX^e siècle, quand la situation est devenue encore plus dangereuse avec l'apparition des fumigations de produits à base d'arsenic [35].

L'usage de l'arsenic a aussi gagné en importance en pharmacie à la fin du XIX^e et au début du XX^e siècle. Auparavant, nombre de produits à usage médical en contenaient, dont par exemple la liqueur de Fowler. Les découvertes microbiologiques après Pasteur créèrent un nouveau domaine d'application pour les produits arsenicaux. Le plus connu est le « Salvarsan » de Paul Ehrlich, introduit en 1910, pour lutter contre les maladies vénériennes comme la syphilis. Quelques décennies auparavant, des études autour de cette question avaient été faites en France ; notons les recherches de Pierre Antoine Béchamp autour des composés d'aniline et d'arsenic [36].

Parmi ces études, les travaux d'Armand Émile Justin Gautier (1837-1920), professeur de chimie à la Faculté de médecine de Paris, ont apporté de nouvelles données sur l'arsenic dit normal. Gautier a amélioré l'essai de Marsh avec une nouvelle technique de traitement des matières organiques qui permettait d'obtenir des résultats quantitatifs [37]. Il s'était intéressé aux composés de l'acide cacodylique qu'il pensait pouvoir employer contre la tuberculose [38]. Pour étudier l'absorption de ces produits, il fit beaucoup d'analyses



Figure 5 - Armand Gautier (1837-1920).



Figure 6 - Gabriel Bertrand (1867-1962).

et est arrivé à la surprenante conclusion que « *ce singulier élément, l'arsenic, existe normalement chez les animaux* » (notamment dans la glande thyroïde des humains), ce qui paraissait « *contredire toutes les données expérimentales de la toxicologie.* » Gautier pensait que son étude ouvrait la voie à de nouvelles recherches sur la présence dans les organes vivants de « *certain éléments actifs dont la majeure partie nous échappe sans doute encore à cette heure.* » « *C'est toute une chimie biologique nouvelle à entreprendre* », affirmait-il à l'Académie des sciences en 1899, « *elle me paraît pleine de promesses pour l'avenir* » [39]. Ses travaux furent poursuivis par Gabriel Bertrand (1867-1962) à l'Institut Pasteur de Paris, dont l'intérêt principal portait sur le rôle physiologique des petites quantités de métaux (comme le manganèse) dans l'activité enzymatique. Il a étudié de ce point de vue l'arsenic qui a été le début de ses travaux sur d'autres « *oligoéléments* » [40].

Les travaux de Gautier et de Bertrand ont été reçus avec scepticisme par la communauté scientifique. De nouveau, la question de l'arsenic

normal a suscité des controverses et des problèmes de réplification des expériences qui ont perduré pendant des décennies. Le rôle physiologique de l'arsenic et de ses sources n'a jamais été clarifié comme l'auraient voulu Gautier et Bertrand. Et pourtant, la question de l'arsenic normal a resurgi dans les tribunaux pour être de nouveau employée par les avocats. Au début du XX^e siècle, un journaliste se reportant aux affaires des années 1840 dont nous avons parlé précédemment écrivait : « *Il y a même de quoi frémir en songeant que si MM. Armand Gautier et Gabriel Bertrand étaient venus seulement cinquante ans plus tôt jeter le poids de leur autorité dans la balance de Thémis, nombre de pauvres diables, au lieu de mourir, misérables et déshonorés, aux galères ou sur l'échafaud, auraient tranquillement et honorablement fini dans leur lit* » [41].

Conclusion

Le dernier exemple montre l'ample circulation de l'arsenic (et les controverses qui l'entourent) dans les tribunaux, les académies, les industries et les campagnes. Comme d'autres poisons, l'arsenic était un produit ambivalent, qui pouvait être employé pour des actes criminels divers (de l'homicide aux atteintes à la santé des ouvriers et la contamination de l'environnement), mais aussi dans l'industrie (colorants,

papiers peints, etc.), la pharmacie (de la liqueur de Fowler aux nouveaux composés dérivés de l'acide cacodylique, plus tard le Salvarsan et d'autres) ou l'agriculture (de la mort-aux-rats et l'utilisation dans le « chaulage » des grains aux nouveaux pesticides de la fin du XIX^e siècle). Durant les décennies 1830 et 1840, le crime d'empoisonnement a créé une grande anxiété dans la société, malgré sa faible importance du point de vue statistique. Les cas célèbres – comme l'affaire Lafarge [42] – ont suscité une forte controverse dans la société française avec une abondante production d'ouvrages médicaux, littéraires, judiciaires et populaires. Ces anxiétés sociales ont encouragé les premières législations (1846) et affermi la consolidation d'une communauté diverse d'experts du crime qui ont joué un rôle croissant dans les cours d'assises, avec de nouvelles technologies pour la détection des poisons.

L'ambiguïté des symptômes cliniques et les données des autopsies ont aussi encouragé l'apparition de nouveaux essais chimiques à haute sensibilité, comme ceux pratiqués avec l'appareil de Marsh. Comme Orfila, de nombreux toxicologues croyaient que ces méthodes permettaient de poursuivre le crime avec succès « *jusque dans son dernier refuge* » (les organes internes du corps empoisonné). Ils pensaient que l'appareil de Marsh fournissait une preuve très bien adaptée pour les cours d'assises : les taches métalliques d'arsenic qui pouvaient être montrées aux magistrats et jurés comme la preuve irréfutable du crime. La découverte intempestive de l'arsenic dit normal a introduit une première crise dans le rêve de ces toxicologues et un débat autour des pièges des preuves chimiques (et scientifiques en général) dans les tribunaux. Pour les auteurs critiques comme Raspail, la haute sensibilité rendait plus probable les faux positifs parmi les innombrables sources de contamination et impuretés. Le souci croissant de risque d'erreurs judiciaires, le débat sur la peine de mort et l'introduction des « *circonstances atténuantes* » ont fourni un contexte fertile pour ces arguments devant les cours d'assises. Le rapport de l'Académie des sciences de 1841 n'a pas clos la controverse qui s'est poursuivie sous différentes formes pendant les décennies suivantes. La question a été ravivée par les travaux de Gautier et Bertrand dans le domaine de la pharmacologie et de la chimie biologique du début du XX^e siècle.

Tandis que les anxiétés sociales se sont focalisées sur les homicides à l'arsenic, les autres crimes à l'arsenic concernant la santé des ouvriers agricoles et industriels sont demeurés longtemps invisibles. Le type de preuve de haute sensibilité créée pour les experts du crime ne saurait fournir des résultats concluants dans les nouveaux espaces où l'arsenic deviendra un danger après avoir perdu son titre de « *roi des poisons* ». La plupart des méthodes toxicologiques du XIX^e siècle ont été conçues dans le contexte de la justice criminelle pour lutter contre le crime d'empoisonnement. Elles ont été adaptées aux problèmes de l'adultération des aliments et boissons et à l'analyse des eaux. On a ainsi trouvé la présence effrayante d'arsenic dans de nombreux produits alimentaires (bière et vin par exemple) et sources d'eau, même balnéaires. Cette perspective toxicologique, renforcée par les nouvelles conceptions microbiologiques des maladies, a conduit à la notion de valeurs limites d'exposition, quantités que l'on peut fixer et mesurer au moyen des méthodes décrites ci-avant, et qui ont été une clé pour la législation des conditions d'hygiène du travail et de la pollution pendant le XX^e siècle. Par contre, l'approche épidémiologique a eu plus de difficultés pour gagner en autorité et offrir des preuves acceptables et incontestables pour les tribunaux. Une histoire générale

des poisons doit prendre en compte ces tensions, échanges, coupures et continuités au carrefour des récits construits par les différentes traditions académiques, bien sûr celles provenant de l'histoire de la chimie, mais aussi celles de l'histoire de la santé au travail et de l'hygiène publique, l'histoire de la pollution et de l'environnement [43].

Notes et références

- [1] Vicomte de Cormerin, *Mémoire sur l'empoisonnement par l'arsenic*, Pagnerre, Paris, **1842**, p. 1.
- [2] Whorton J.C., *The Arsenic Century: How Victorian Britain was Poisoned at Home, Work, and Play*, University Press, Oxford, **2010**, p. 25. Voir aussi : Watson K., *Poisoned Lives: English Poisoners and their Victims*, Hambledon, Londres, **2004** ; Burney I.A., *Poison, Detection, and the Victorian Imagination*, University Press, Manchester, **2006** ; ainsi que les travaux de Chauvaud F., *Les experts du crime. La médecine légale en France au XIX^e siècle*, Aubier, Paris, **2000**. Concernant les imaginaires des rapports entre femmes et poison, voir Bodiou L. (ed.), *Les Vénéneuses. Figures d'empoisonneuses de l'Antiquité à nos jours*, PUR, Rennes, **2015**.
- [3] Flandin Ch., *Traité des Poisons*, Bachelier, Paris, **1846-53**, vol. I, p. 446-451.
- [4] Vicomte de Cormerin, *op. cit.* ([1]), p. 14 et 23-24.
- [5] Devergie A., *Médecine légale théorique et pratique*, Germer-Baillière, Paris, **1840**, vol. III, p. 414.
- [6] Procès... de Marie Lafarge, Bureaux de l'Audience, Paris, **1841**, p. 515.
- [7] Orfila M., *Traité des poisons tirés des règnes minéral, végétal et animal, ou Toxicologie générale*, Crochard, Paris, **1826**, vol. I, p. 357.
- [8] Orfila M., « Affaire d'empoisonnement portée devant la cour royale de Maine-et-Loire », *Annales d'hygiène publique et de médecine légale*, **1833**, 9, p. 410-417.
- [9] Orfila M., *Traité de toxicologie*, Labé, Paris, **1852**, vol. I, p. 397. La couleur verte était en fait obtenue en mélangeant le bleu du sulfate et le jaune de la décoction, en l'absence même d'arsenic.
- [10] *Ibid.*, vol. I, p. 397 et 574. Voir aussi *Gazette des Tribunaux*, 6 et 7 juin **1840**.
- [11] Devergie, *op. cit.* ([5]), vol. III, p. 413.
- [12] Autour de cette question de « cantonner l'expert dans le domaine des faits », voir Leclerc O., *Le juge et l'expert : Contribution à l'étude des rapports entre le droit et la science*, Librairie générale de droit, Paris, **2005**.
- [13] Marsh J., Account of a method of separating small quantities of arsenic from substances with which it may be mixed, *Edinburgh New Philosophical Journal*, **1836**, 21, p. 229-236. Voir aussi Bertomeu-Sánchez J.R., *La verdad sobre el caso Lafarge*, El Serbal, Barcelone, **2015**, chap. 3.
- [14] *Annalen der Pharmacie und Chemie*, **1837**, 23, p. 217-227.
- [15] *Annalen der Physik*, **1837**, 42, p. 159-162 ; *Journal de Pharmacie*, 1838, 24, p. 179-182.
- [16] Autour de la « révolution du verre » dans la chimie analytique, voir Jackson C.M., The wonderful properties of glass. Liebig's kaliapparat and the practice of chemistry in glass, *Isis*, **2015**, 106(1), p. 43-69.
- [17] Marsh J., Arsenic : nouveau procédé pour le découvrir dans les substances auxquelles il est mêlé, *Journal de Pharmacie*, **1837**, 23, p. 553-562.
- [18] Thinus V., Méthode de Marsh : son emploi en médecine légale, *Journal de Pharmacie*, **1838**, 24, p. 500-503. Voir *Gazette des Tribunaux*, 25 août **1838**. Et d'autres exemples in Milan N., Disa E., Chimie et toxicologie médico-légale : de la détection de l'arsenic à celle de la soumission chimique, *L'Act. Chim.*, **2010**, 342-343, p. 13-16.
- [19] Pour la biographie d'Orfila, voir : Bertomeu-Sánchez J.R., Nieto-Galan A. (eds.), *Chemistry, Medicine, and Crime: Mateu J.B. Orfila (1787-1851) and His Times*, Science History Publications, Sagamore Beach, **2006**. Un résumé de sa vie et son œuvre in Sartori E., Mateu Orfila, chimiste, toxicologue et expert, *L'Act. Chim.*, **2014**, 385, p. 48-51. Pour consulter la liste d'ouvrages d'Orfila, la plupart numérisés : Bertomeu-Sánchez J.R., Livres et brochures de Mateu Orfila i Rotger (1787-1853), www.biusante.parisdescartes.fr/histoire/medical/orfila/03.php.
- [20] Comtesse de Bassanville, *Les salons d'autrefois*, Brunet, Paris, **1862-66**, vol. IV, p. 156-157.
- [21] Orfila M., Mémoire sur l'empoisonnement par l'acide arsénieux, *Annales d'Hygiène Publique et de Médecine Légale*, **1839**, 21, p. 421-465.
- [22] Borie L., *Catéchisme toxicologique ou essai sur l'empoisonnement, à l'usage des cours d'assises et des tribunaux*, Drappeau Frères, Tulle, **1841**, p. 71-72.
- [23] Rognetta D.M.P., *Nouvelle méthode de traitement de l'empoisonnement par l'arsenic et documents médico-légaux sur cet empoisonnement*, Gardembas, Paris, **1840**, p. 74-75.
- [24] Accusation de plagiat portée contre M. Orfila par M. Couerbe concernant la découverte de l'arsenic naturel des os, *Gazette des Hôpitaux*, **1839**, 12(149), p. 593.
- [25] Orfila M., De l'empoisonnement par l'acide arsénieux, *Bulletin de l'Académie Royale de Médecine*, **1839**, 3, p. 679-682 : « En faisant bouillir pendant six heures dans l'eau distillée les membres d'un individu qui a été empoisonné on en retire de l'arsenic, tandis qu'on n'en obtient pas de ceux d'une personne qui n'a pas succombé à un empoisonnement » (p. 680).
- [26] *Ibid.*, p. 679-682.
- [27] Procès de Mme Lafarge. *Empoisonnement*, Pagnerre, Paris, **1840**, p. 348.
- [28] Regnault V., Rapport sur plusieurs mémoires concernant l'emploi du procédé de Marsh, dans les recherches de médecine légale, *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences*, **1841**, XII, p. 1093.
- [29] Rapport sur les moyens de constater la présence de l'arsenic dans l'empoisonnement par ce toxique, J.B. Baillière, Paris, **1841**, p. 42-43.
- [30] Orfila M., *Traité de Toxicologie*, Labé, Paris, **1852**, p. 547-548. Voir Bertomeu-Sánchez J.R., Managing uncertainty in the Academy and the Courtroom: Normal arsenic and Nineteenth-Century toxicology, *Isis*, **2013**, 104, p. 197-225.
- [31] Parascandola J., *King of Poisons. A History of Arsenic*, Potomac Books, Washington, **2012**.
- [32] Tardieu A., *Étude médico-légale et clinique sur l'empoisonnement*, Baillière, Paris, **1867**, p. 35-36.
- [33] Chevallier, A., Sur la coloration des poisons, *Journal de chimie médicale*, **1836**, 12(2), p. 605.
- [34] Boussingault J.-B., Sur l'opportunité de faire intervenir l'arsenic dans le chaulage des grains, *Annales de Chimie*, **1856**, 46, p. 458-472. « En définitive, le chaulage doit avoir deux buts : l'un de préserver la récolte de la carie, l'autre de la soustraire à la voracité des animaux nuisibles » (p. 460). Voir aussi McCosh F.W.J., *Boussingault: Chemist and Agriculturist*, Kluwer, Dordrecht, **1984**, p. 155.
- [35] Voir Jas N., Public health and pesticide regulation in France before and after Silent Spring, *History and Technology*, **2007**, 23(4), p. 369-388. Voir aussi Cullen W.R., *Is Arsenic an Aphrodisiac? The Sociochemistry of an Element*, RSC, Cambridge, **2008**, p. 61-67.
- [36] Gibaud S., Jaouen G., Arsenic-based drugs: from Fowler's solution to modern anticancer chemotherapy, in *Medicinal Organometallic Chemistry*, G. Jaouen, N. Metzler-Nolte (eds), *Topics in Organometallic Chemistry*, 32, Springer, **2010**, p. 1-20 ; Lykknes A., Kvittingen L., Arsenic: not so evil after all?, *J. Chem. Educ.*, **2003**, 80(5), p. 497-500.
- [37] Gautier A., Sur la recherche et le dosage de l'arsenic dans les matières animales, *Annales de Chimie et de Physique*, **1876**, 7, p. 384-410.
- [38] Gautier A., Sur les préparations cacodyliques ; leur mode d'administration et leurs caractères de pureté, *Bulletin de l'Académie nationale de médecine*, **1899**, 63, p. 402-407.
- [39] Gautier A., Sur l'existence normale de l'arsenic chez les animaux, et sa localisation dans certains organes, *C.R. Acad. Sci.*, **1899**, 129, p. 935. Voir aussi *C.R. Acad. Sci.*, **1904**, 139, p. 101-108.
- [40] Bertrand G., *Recherches sur l'existence normale de l'arsenic dans l'organisme*, Imprimerie de Monaco, **1903**. Voir Gaudillière J.-P., Catalyse enzymatique et oxydations cellulaires. L'œuvre de Gabriel Bertrand et son héritage, in *L'Institut Pasteur : contributions à son histoire*, M. Morange (dir.), La Découverte, Paris, **1991**, p. 118-36 ; Bertomeu-Sánchez J.R., From forensic toxicology to biological chemistry: normal arsenic and the hazards of sensitivity during the nineteenth century, *Endeavour*, **2016**, 40, p. 82-92.
- [41] *Année scientifique*, **1903**, 46, p. 136-137.
- [42] Bertomeu-Sánchez J.R., *La verdad sobre el caso Lafarge: Ciencia, ley y justicia durante el siglo XIX*, El Serbal, Barcelone, **2015**.
- [43] L'importance de la microbiologie et les nouvelles idées des maladies au début du XX^e siècle sont remarquées par Nash L., Purity and danger: historical reflections on the regulation of environmental pollutants, *Environmental History*, **2008**, 13, p. 651-658. Plus de détails sur les problèmes de régulation durant la seconde moitié du XX^e siècle dans le chapitre de N. Jas in *Le gouvernement des technosciences : gouverner le progrès et ses dégâts depuis 1945*, D. Pestre (ed.), La Découverte, Paris, **2014**. Voir d'autres études sur les produits toxiques dans *Powerless Science? Science and Politics in a Toxic World*, S. Boudia, N. Jas (eds), Berghahn Books, New York, **2014** ; Guillem-Llobat X., Bertomeu-Sánchez J.R., Living in a toxic world, 1800-2000, *Endeavour*, **2016**, 40, p. 67-69. Une révision récente de Bertomeu-Sánchez J.R., Guillem-Llobat X., Following poisons in society and culture (1800-2000): a review of current literature, *Actes de Història de la Ciència i de la Tècnica*, **2016**, 9, p. 9-36.



José Ramón Bertomeu-Sánchez

est professeur d'histoire des sciences à l'Université de Valence (Espagne) et directeur de l'Institut d'Histoire de la Médecine et des Sciences.

Il est l'auteur d'ouvrages d'histoire des sciences : *Nombrar la materia : una historia de la terminología química* (avec Antonio García Belmar), El Serbal, Barcelone, 1999 ; *L'émergence d'une science des manuels. Les livres de chimie en France (1789-1852)* (avec Bernadette Bensaude-Vincent et Antonio García Belmar), Éditions des Archives Contemporaines, Paris, 2003 ; *La revolución química : entre la historia y la memoria* (avec Antonio García Belmar), PUV, Valence, 2006. Il a publié récemment *La verdad sobre el caso Lafarge : Ciencia, ley y justicia durante el siglo XIX* (El Serbal, Barcelone, 2015).

* Institut d'Història de la Medicina et de la Ciència « López Piñero », Universitat de València, Plaça Cisneros, 4, E-46003 València.
Courriel : bertomeu@uv.es