

Une impureté non encore signalée de l'oxyde de magnésium

Autor(en): **Strzyzowski, Casimir**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles**

Band (Jahr): **39 (1903)**

Heft 148

PDF erstellt am: **30.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-267030>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Laboratoire de Chimie physiologique de la Clinique médicale

DIRECTEUR : PROFESSEUR-D^r BOURGET

UNE IMPURETÉ NON ENCORE SIGNALÉE
DE L'OXYPDE DE MAGNÉSIUM

PAR LE

D^r Casimir STRYZOWSKI,

Professeur de Chimie médicale à l'Université de Lausanne.

J'ai publié au mois de janvier, dans le journal *Oesterreichische chemiker-Zeitung*, 1903, N^o 2, un travail intitulé : *Un nouveau procédé d'incinération pour le dosage du chlore dans les liquides et organes d'animaux, ainsi que dans les denrées alimentaires*. Sans pénétrer ici dans les détails de ce travail à qui est dû la communication présente, je crois cependant qu'il est nécessaire de signaler que c'est l'oxyde de magnésium qui sert dans le nouveau procédé comme intermédiaire de l'incinération. Les avantages qu'offre cette combinaison sont multiples. D'abord l'oxyde de magnésium empêche la volatilisation du chlore dans le chlorure d'ammonium. Il empêche, en outre, le boursoufflement si désagréable des résidus d'évaporation de certains liquides organiques (tels que le lait, le sarg, l'urine, etc.) par la chaleur. Enfin la nature basique de l'oxyde de magnésium exerce encore à la température du rouge sombre une action chimique sur les composés organiques, ce qui explique la facilité (relative) avec laquelle l'incinération a lieu. Cette action de l'oxyde de magnésium

se manifeste aussi sur les composés chlorés ou sulfurés organiques comme le démontrent les expériences suivantes.

En évaporant par exemple 10 cc. d'urine additionnée d'environ 0,5 % de chloroforme avec 1 gr. de MgO et en calcinant le résidu sec, la teneur de l'urine en chlore est toujours supérieure à celle déterminée avec la même urine non additionnée du chloroforme.

Une autre fois, j'ai observé que le pourcentage chloré d'une urine d'un malade, quand on se servait du procédé de Volhard-Salkowski, était inférieur à celui que l'on obtenait lorsqu'on appliquait la méthode de l'incinération par la magnésie. J'ai immédiatement pensé à la présence d'une combinaison organique chlorée telle que, par exemple, l'acide urochloralique. En effet, j'ai appris après que le malade avait reçu la veille une dose de chloral.

Voulant me convaincre davantage de l'action fixatoire de la magnésie pour le chlore des substances organiques, j'ai calciné, après humectation et dessiccation, 0,2 gr. d'ester éthylique de l'acide chloro-nitro salicylique. Après dissolution dans l'acide nitrique, le nitrate d'argent a donné un précipité assez abondant.

Mais ce n'est pas seulement pour le chlore organique que la magnésie calcinée manifeste une certaine affinité. Il en est de même pour le soufre organique. Le sulfonal, trional ou tétronal, calciné avec de l'oxyde de magnésium, donne naissance à du sulfate de magnésium en forte proportion. Le groupe SO_2 se transforme en $\begin{array}{c} \text{—O—} \\ \text{—O—} \end{array} \text{SO}_2$. Le même phénomène a lieu lorsqu'on triture quelques centigrammes de soufre avec 1 gr. d'oxyde de magnésium. Le mélange humecté, desséché et finalement calciné fournit du sulfate de magnésium. Une partie du soufre des matières protéiques paraît subir une transformation semblable. En calcinant un peu de rate finement coupée

avec de l'oxyde de magnésium, j'ai perçu de l'odeur de l'hydrogène sulfuré après dissolution du résidu de la calcination. Cette odeur ne paraissait pas lorsque la calcination fut assez longtemps prolongée.

Considérant le pouvoir de fixation de l'oxyde de magnésium pour le chlore et le soufre organiques — pouvoir évidemment toujours incomplet, mais utilisable peut-être pour certaines recherches qualitatives — je me suis demandé : qu'arrivera-t-il si l'on calcine l'arsenic ou un de ses sels en présence des matières organiques et de l'oxyde de magnésium ? L'arsenic se volatiliserait-il ou bien resterait-il fixé par la magnésie ? Les expériences que j'ai instituées dans ce but sont les suivantes :

Trois fois 10 cc. d'urine furent additionnés d'un $\frac{1}{1000}$, $\frac{1}{100}$ et $\frac{1}{10}$ de milligramme d' As_2O_3 , puis, chaque portion évaporée en présence de 1 gr. de Mg O. Les résidus de l'évaporation furent remis, après calcination, à M. le Dr Cevey, qui travaillait au laboratoire d'hygiène et de parasitologie de M. le professeur-Dr Galli-Valerio, avec le penicillium brevicaulé¹. Cet hyphomycète met, comme

on le sait, l'arsenic en liberté, sous forme de As $\begin{array}{l} \diagup \text{C}_2 \text{H}_5 \\ \text{---H} \\ \diagdown \text{C}_2 \text{H}_5 \end{array}$

et c'est sur l'odeur nettement alliagée de cette combinaison volatile que se base la recherche biologique de l'arsenic de Gosio. Les résultats que M. le Dr Cevey a obtenus, après le développement du parasite mentionné sur les trois résidus de calcination, étaient les suivants :

Urine 10 cc.	+ 1 g. Mgo	+ 0 mg 001 As_2O_3	= douteux
» 10 cc.	+ 1 g. »	+ 0 mg 01 »	= positif
» 10 cc.	+ 1 g. »	+ 0 mg 1 »	= positif

¹ *L'arsenic au point de vue de l'hygiène et sa recherche par la méthode biologique de Gosio.* Thèse de doctorat présentée à la faculté de médecine de Lausanne par L. Cevey. 1902.

Ces résultats étaient évidemment encourageants pour la continuation des recherches dans ce sens. Je me suis alors procuré de l'urine d'une malade qui recevait 0,05 gr. de cacodylate de Na *pro die*. En opérant comme précédemment avec 1 gr. de Mg O, le résidu de la calcination¹ dissout dans l'acide sulfurique et introduit dans l'appareil de Marsh m'a donné *un très fort miroir d'arsenic*. Cela prouve que malgré la présence des matières organiques l'arsenic ne disparaît pas comme théoriquement on pourrait le supposer, et que la magnésie retient énergiquement ce métalloïde. La proportion de cette rétention est telle qu'une nouvelle méthode de recherche qualitative et éventuellement quantitative pourra s'y baser; je me réserve le développement de cette méthode pour une communication ultérieure.

La magnésie se comportera-t-elle aussi de la même façon vis-à-vis du sulfure d'arsenic (As_2S_3)? Pour répondre à cette question, qui pourrait surtout intéresser le chimiste-toxicologue, j'ai pris deux portions de foie, de 100 gr. chacune, en additionnant une seulement de 0 mg. 01 d' As_2O_3 . Après la destruction des deux portions conformément au procédé de *Fresenius* et *Babo*, les deux précipités, obtenus par l'introduction de l'hydrogène sulfuré dans les liquides exempts de chlore, furent recueillis sur deux filtres et après lavage, découpés, puis mélangés chacun avec 1 gr. de Mg O et additionnés de 10 cc. d'eau. Après dessiccation et calcination, le résidu, qui devait être exempt d'arsenic, fut dissout dans l'acide sulfurique et introduit dans l'appareil de Marsh, où, contre

¹ Lorsqu'on calcine dans un creuset en porcelaine, comme cela a été cette fois le cas à cause de l'éventualité de la présence d'une plus forte quantité d'arsenic, la première calcination donne presque toujours une magnésie grisâtre (reste de charbon). Comme cette dernière doit être absolument blanche, on la soumet à une seconde calcination après l'avoir préalablement triturée, humectée avec quelques centimètres cubes d'eau et desséchée.

toute attente, il s'est formé un anneau très distinct et donnant les réactions d'arsenic.

D'où pouvait donc provenir cet arsenic? Il ne pouvait en tout cas pas être issu du foie, car physiologiquement on n'y en a jamais trouvé trace. Les réactifs : HCl, KClO₃, H₂SO₄ et Zn employés n'en contenaient non plus et le creuset en porcelaine dont je me suis servi était neuf et soigneusement lavé! L'arsenic constaté ne pouvait donc provenir que de l'hydrogène sulfuré (qui en contient toujours des quantités variables lorsqu'on part du sulfure de fer du commerce)¹, ou bien du papier à filtrer, ou encore de la magnésie calcinée. L'hypothèse que cette dernière combinaison en pouvait contenir est fort peu plausible, car c'est justement elle qui sert directement ou indirectement comme contre-poison de l'arsenic. Il a fallu néanmoins la soumettre à l'épreuve de l'appareil de Marsh, et c'est en opérant avec 1 gr. de cette substance que j'ai vu apparaître au bout de très peu de temps de nouveau un anneau, tout à fait identique au précédent. En contrôlant et répétant ces essais, j'ai obtenu toujours le même résultat et il ne pouvait plus subsister de doutes sur la présence de l'arsenic dans la magnésie employée.

¹ L'aveu que fait M. A. Gautier au sujet de la teneur de la glande thyroïde-etc., en arsenic dans son dernier travail intitulé : « L'arsenic existe-t-il normalement dans tous les organes de l'économie animale ? » démontre quelle déception fâcheuse peut causer la méconnaissance de ce fait, Bull. de la Soc. chim. de Paris, 1903, 913. M. A. Gautier y dit textuellement (p. 919) : « Toutefois je m'empresse de reconnaître que mes toutes premières expériences faites sur la glande thyroïde et la glande mammaire m'ont donné des résultats beaucoup trop élevés, soit que l'hydrogène sulfuré que j'employais et que j'ignorais d'abord contenir de l'arsenic en ait introduit une quantité sensible, soit pour toute autre cause qui m'échappe. J'ai fait moi-même, et de mes mains, toutes les expériences d'étude des réactifs, de la méthode, j'ai assisté à toutes les autres ; mais on comprend que les détails de nombreuses manipulations aient dû être confiés à des tiers et qu'il ait pu se glisser, surtout au début, quelque manque de précautions dont ils méconnaissaient l'importance, celle par exemple de placer un tube à coton à la suite du dernier laveur à l'H₂S pour arrêter les moindres gouttelettes d'un liquide qui pouvait contenir des traces d'arsenic. »

Cette constatation fut le point de départ d'un examen plus étendu des magnésies calcinées du commerce. En essayant un second puis un troisième échantillon, j'ai obtenu un résultat semblable. Enfin sur dix sortes de magnésium provenant de diverses maisons, pharmacies et drogueries suisses, il n'y en avait que trois seulement exempts d'arsenic. A l'étranger ce n'était guère bien mieux. De 31 échantillons venant de Berlin, Königsberg, Londres, Milan, Paris, Vienne, etc., il y en avait 19 arsénicaux¹. Cela fait que sur 41 échantillons, 26 contenaient de l'arsenic, soit 63.4 %. La proportion dans laquelle ce dernier se trouvait dans la magnésie, oscillait entre 0,001 mg. — 0,05 mg. par gramme de MgO ou 0,1 mg. — 5 mg. % calculé en As₂O₃.

Comme je me suis servi, au cours de ces recherches, d'une modification simplifiée de l'appareil de Marsh (modification sur laquelle paraîtra sous peu un mémoire et dont les avantages peuvent se résumer déjà dans les lignes suivantes : Absence complète des bouchons en liège ou caoutchouc avec suppression facultative du tube dessiccateur. Pas de danger d'explosion. Economie en temps, en réactifs et surtout en matériel à examen. Sensibilité non encore atteinte et allant jusqu'à $\frac{1}{10\,000\,000}$ de gramme d'As₂O₃), je n'employais qu'un gramme de MgO fraîchement calciné pour chaque essai.

La présence de l'arsenic dans un médicament comme la magnésie calcinée — employée non seulement comme antidote de l'arsenic, mais encore assez fréquemment comme antiacide, laxatif et absorbant des gaz intestinaux — peut naturellement susciter certaines appréhensions, bien justifiées du reste, et soulever les deux questions suivantes :

¹ Une des magnésies calcinées les plus pures que j'ai examinées m'a été envoyée comme échantillon par la Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering; elle ne contenait point d'arsenic et ne donnait pas de précipité avec H₂SO₄ (CaSO₄)!

1° L'arsenic contenu dans l'oxyde de magnésium peut-il avoir une influence défavorable sur l'organisme de l'homme ?

2° L'arsenic contenu dans l'oxyde de magnésium peut-il cas échéant induire en erreur un chimiste chargé d'une analyse, en cas d'une intoxication incertaine où une magnésie arsenicale fut administrée comme contre-poison ?

Répondant à la première question je crois pouvoir affirmer que la petite quantité d'arsenic dans la magnésie calcinée ne peut être ni nuisible, ni utile, car son absorption est difficile ou même impossible. L'arsenic s'y trouvant sous forme d'arséniate basique de magnésium ($Mg_3As_2O_8$), une combinaison pratiquement insoluble dans un milieu neutre ou alcalin ne peut passer en solution que du côté de l'estomac. Mais étant donné le fort excès de magnésium ou mieux de $Mg(OH)_2$ qui l'accompagne et dont quelques grammes neutralisent vite la faible acidité du suc gastrique, l'arséniate basique de magnésium se trouvera de nouveau en milieu alcalin et quittera l'organisme inabsorbé à peu près comme le sulfate de Ba ou le sulfure de Hg. D'ailleurs, même en cas d'une dissolution et absorption partielle, quel effet pourrait bien avoir une dose aussi minime sur l'homme ? Enfin, voilà plus d'un demi-siècle écoulé depuis qu'on emploie la magnésie, sans qu'on ait jamais eu l'occasion de signaler des troubles provenant de son ingestion. La magnésie contient elle-même l'antidote de la petite quantité d'arsenic qu'on y trouve.

Si, au point de vue thérapeutique, la magnésie arsenicale paraît être dépourvue de tout danger, il en est un peu autrement au point de vue médico-légal. Supposons donc un instant, comme je l'ai fait entrevoir dans la seconde question, qu'un médecin soignant un malade chez lequel il soupçonne un empoisonnement par l'arsenic, lui fait administrer de la magnésie arsenicale comme contre-poison. Pour mieux confirmer son diagnostic, il fait recueillir après les déjections et les matières vomies et les

envoie en examen immédiat à un chimiste. Si la magnésie administrée contenait par hasard un peu plus d'arsenic (0,05 mg. par gramme, par exemple, comme j'ai eu l'occasion de le constater dans les échantillons de Paris et de Milan), le résultat positif de l'examen paraîtra évidemment trop suggestif — bien que le malade, loin d'avoir été empoisonné, se soit rétabli — pour ne pas admettre qu'il y a eu une intoxication arsénicale. Voilà donc une source pour toutes sortes de suppositions fausses et qui sait combien désagréables pour le malade et son entourage.

Je conclus donc que, si le médecin peut au point de vue thérapeutique ne pas tenir compte de la petite proportion de l'arsenic contenue dans l'oxyde de magnésium, le chimiste expert ne doit pas la perdre de vue quand il s'agit de procéder à la recherche de l'arsenic dans un cas suspect.

Et maintenant encore une dernière question. D'où peut provenir l'arsenic dans la magnésie? C'est assez difficile de le dire pour le moment. L'hypothèse que l'arsenic passe dans la magnésie, pendant la calcination du carbonate de magnésium, des marmites en fonte de fer arsénical par une sorte de transpiration, ne paraît pas bien admissible. Par contre, il se peut fort bien que ce soit par l'intermédiaire du sulfate de magnésium impur, servant à la fabrication de divers composés magnésiens et obtenu par l'action de l'acide sulfurique ordinaire sur la dolomite, que l'arsenic pénètre dans l'oxyde de magnésium. Je dois encore signaler que l'examen de trois échantillons de carbonate de magnésium y a relevé également la présence de l'arsenic.

