

# Empoisonnements provoqués dans les établissements industriels par le dégagement d'arsénamine ou hydrogène arsénié (As H<sub>3</sub>)

PAR

M. O. VERBOUWE,

Inspecteur général des Mines, à Bruxelles.

---

Divers accidents mortels, qui en l'espace de quelques mois ont été occasionnés dans les usines à zinc ou à plomb du pays par l'arsénamine, sont venus rappeler l'attention sur ce gaz dont l'action est aussi néfaste qu'elle est souvent imprévue.

Afin que les personnes intéressées aient mieux à l'esprit les divers cas dans lesquels ce gaz s'est manifesté et qu'elles ne perdent pas de vue la nécessité de prendre des mesures de précaution très strictes au cours d'opérations analogues et spécialement lors du traitement de sous-produits d'usines métallurgiques, il ne sera sans doute pas inutile d'attirer l'attention sur une note de H. Koch, Gewerbeassessor à Magdebourg, sur les empoisonnements produits dans les industries métallurgiques par l'hydrogène arsénié, note publiée en 1931 dans la revue « Metall und Erz ».

Ci-après sont reproduites les principales indications contenues dans cet article.

Au cours de ses investigations sur les accidents produits par l'arsénamine, Koch est remonté jusqu'en 1890. Il a eu connaissance de 169 empoisonnements, dont 51 mortels, dus avec certitude à l'arsénamine, et de 76 cas douteux, dont 30 ayant donné lieu à mort d'hommes.

## Propriétés de l'arsénamine.

Concernant les propriétés de l'arsénamine, l'auteur signale ce qui suit : ce gaz est incolore, sa densité par rapport à l'air est de 2,69, il se liquéfie à  $-55^{\circ}$ . Sa chaleur de formation est  $-36,7$  calories, en sorte qu'il s'agit d'un gaz peu stable; il se décompose lentement à température ordinaire en arsénic et hydrogène et, en présence

d'oxygène, en arsénic et eau. A la concentration de 5,0 mg. par litre, il tue instantanément; à la teneur de 0,05 mg./l., il est mortel en 1/2 à 1 heure; à celle de 0,03 mg./l., il est dangereux en 1/2 à 1 heure. A une teneur de 0,01 mg. par litre, il peut être supporté pendant 6 heures.

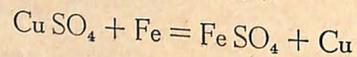
A l'état pur, l'arsénamine n'aurait pas d'odeur. L'odeur d'ail proviendrait de la présence d'hydrogène phosphoré.

**Conditions dans lesquelles se sont produits  
des dégagements de  $AsH_3$  dans des usines métallurgiques.**

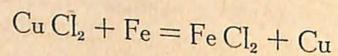
1°) *Précipitation du cuivre en solution par l'action du fer.*

L'auteur signale que des empoisonnements mortels étaient survenus récemment dans deux établissements à l'occasion de la précipitation de cuivre par du fer métallique.

Au cours de cette opération, du fer est dissous et du cuivre en solution est précipité suivant les réactions :

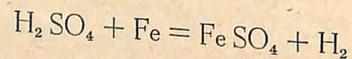


ou

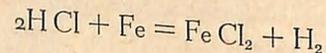


Les autres métaux, électropositifs par rapport au fer, sont précipités simultanément.

S'il existe de l'acide libre dans la solution, le fer vient en outre prendre la place de l'hydrogène, qui est également électropositif par rapport au fer :



ou



L'hydrogène naissant, ainsi dégagé, jouit de la propriété de pouvoir se combiner à une température quelque peu élevée avec l'arsenic, qui se trouve toujours à l'état d'impureté dans les bains.

Il est à retenir que sous l'action prolongée de l'air atmosphérique, le sulfate de fer donne naissance à du sulfate basique et à de l'acide sulfurique et que, par conséquent, la possibilité de production d'hydrogène arsénié existe même si l'acide sulfurique n'a pas été ajouté en excès.

2°) *Refroidissement par l'eau de masses incandescentes retirées de fours de réduction.*

Dans une raffinerie de métaux, à l'occasion de la réduction au four à fusion d'un mélange de métaux contenant 0,05 % d'arsenic, on dut retirer du four une masse un peu agglomérée. Lorsque cette masse fut ensuite arrosée d'eau, il se dégagait de l'arsénamine en grande quantité; trois personnes furent malades.

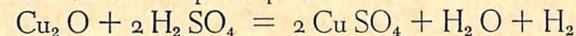
Il est possible que la réduction était terminée pour certains métaux et incomplète pour d'autres, en sorte que dans la masse poreuse, il a pu se produire entre les différents métaux des éléments galvaniques locaux après aspersion avec de l'eau. L'hydrogène naissant ainsi produit a dû réagir sur l'arsenic à une allure accélérée en raison de ce que la température était très élevée.

3°) *Attaque d'un minerai brut par de l'acide sulfurique.*

Un grave accident (10 malades, 1 mort) s'est produit au cours du traitement de minerais contenant du vanadium.

Du minerai brut (Mottramite) fut lessivé au moyen d'acide sulfurique. Ce traitement fait supposer qu'il s'agissait d'un minerai oxydé à gangue insoluble dans l'acide sulfurique dilué. Le minerai contenait 6 % de vanadium, 30 % de plomb, 9 % de cuivre et 0,3 % d'arsenic.

La réaction suivante a pu se produire :

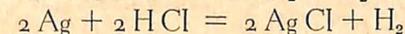
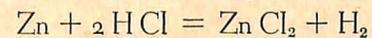


L'hydrogène naissant peut avoir réduit l'oxyde d'arsenic existant pour former  $AsH_3$ .

4°) *Traitement des écumes obtenues dans la désargentation du plomb par zingage.*

A la fin du siècle dernier, la désargentation par le procédé Parkes a produit plusieurs empoisonnements mortels. Les accidents se produisirent lors du traitement de l'écume riche par de l'acide chlorhydrique.

Les réactions suivantes ont dû se produire :



La dernière réaction ne se produit généralement que lentement à température assez élevée (au-dessus de 100°), mais elle est accélérée par le chlorure de cuivre provenant du cuivre existant à l'état d'impureté.

De l'arsenic pouvait difficilement exister dans l'écume, puisque l'arsenic, se trouvant en dissolution dans le plomb, est enlevé par les opérations qui précèdent la désargentation par le zinc.

Il faut admettre que l'acide chlorhydrique employé contenait beaucoup d'arsenic et que, grâce à la grande surface agissante de l'écume et à la température élevée, de grandes quantités d'hydrogène naissant se produisirent et formèrent de l'arsénamine avec l'arsenic apporté par l'acide.

#### 5°) Production de cadmium par voie humide.

Une attention toute particulière doit être prêtée à la production du cadmium par voie humide. Dans les dernières années, le traitement notamment de déchets de fabriques de lithopone a donné lieu à des empoisonnements en masse.

Les principales substances servant à l'obtention du cadmium sont les poussières recueillies dans les usines traitant la blende, ensuite les boues provenant des bains de l'électrolyse du zinc, enfin les déchets de fabrication du lithopone, ceux-ci présentant toutefois une importance moindre. Ces substances contiennent toujours de l'arsenic.

Le procédé employé consiste dans l'attaque de ces substances par l'acide sulfurique, de façon à obtenir une solution de sulfates de cadmium et de zinc. De cette solution, on précipite la cadmium au moyen de zinc métallique, généralement sous forme de poussières de zinc. Si le bain est acide, la poussière de zinc, en même temps qu'elle précipite le cadmium et le cuivre, produit un dégagement d'assez grandes quantités d'hydrogène naissant. Cet hydrogène se combine à l'arsenic mis en liberté en même temps que le cadmium et le cuivre et forme l'arsénamine.

Il est d'autre part à retenir que la poussière de zinc, qui est constituée principalement de zinc métallique à côté d'oxyde de zinc et de sulfate de zinc, contient des quantités très notables d'oxyde d'arsenic (1).

#### 6°) Nettoyage des réservoirs à acide.

Souvent, pour nettoyer ces réservoirs, il suffit d'un violent rinçage pour mettre en suspension les boues déposées. Le tout est ensuite enlevé par siphonage.

(1) Dans son étude sur « Les causes de formation de la poussière de zinc » (*Revue Universelle des Mines*, 1<sup>er</sup> décembre 1932) Brosius donne trois analyses complètes de poussières de zinc. Comme teneur de ces poussières en arsenic, ces analyses ont donné 0,0022, 0,026 et 0,0022 %.

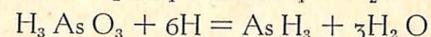
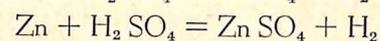
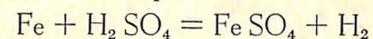
Lorsqu'il existe une croûte qui résiste au rinçage, il faut enlever celle-ci par grattage. Avant que l'ouvrier pénètre dans le réservoir pour enlever la croûte, on rince généralement le réservoir à plusieurs reprises et on neutralise le restant d'acide au moyen de soude. L'ouvrier, qui pénètre ensuite dans le réservoir, porte évidemment un masque; de plus, un surveillant reste présent. Malgré ces précautions, des empoisonnements par l'arsénamine ne sont pas rares.

Ces accidents s'expliquent comme suit :

La boue qui se dépose dans les réservoirs à acide est un mélange d'impuretés insolubles et d'acides qui y adhèrent; parmi ces acides, il y a des acides d'arsenic. La teneur en arsenic serait faible si les réservoirs ne contenaient jamais que des acides soi-disant sans arsenic. La teneur en arsenic est, par contre, dangereuse si le réservoir a contenu ne fût-ce qu'une seule fois de l'acide Glover.

La neutralisation des croûtes au moyen de soude ne peut être qu'incomplète, parce que la base ne pénètre pas partout dans les croûtes. Lorsque l'ouvrier défait celles-ci, les restes d'acides se diluent et l'acide sulfurique acquiert la propriété d'attaquer les métaux. L'attaque du métal des parois (fer) et de celui des ustensiles galvanisés ou en fer employés dans le réservoir pour le grattage et l'enlèvement des croûtes, produit des quantités importantes d'hydrogène naissant, qui agit sur les acides d'arsenic et forme de l'arsénamine.

Les réactions suivantes se passent :



L'hydrogène arsénié, gaz lourd, reste dans le fond en déplaçant l'air, tandis que la partie de l'hydrogène qui ne participe pas à la réaction avec l'arsenic monte et s'échappe du réservoir.

L'ouvrier, en se baissant pour faire son travail, respire de l'hydrogène arsénié si son masque ne lui colle pas bien sur la figure, ce qui arrive assez facilement par suite de la nature des mouvements effectués. Quelques inspirations suffisent pour aspirer une dose mortelle (100 cm<sup>3</sup>).

Pour que la production du AsH<sub>3</sub> ait lieu, il ne serait toutefois pas nécessaire que le réservoir ait contenu un acide riche en arsenic, l'hydrogène naissant pouvant se combiner avec l'arsenic qui existe dans le métal des parois et des instruments sous forme d'arséniure de métal ou d'oxyde d'arsenic.

7°) Divers cas dans lesquels de l'arsénamine a été produit dans des usines métallurgiques, indépendamment des procédés de fabrication.

Des empoisonnements se sont produits lors de la réparation d'une hotte d'aspiration dans une installation de production de cadmium et lors du nettoyage de la conduite à gaz d'un haut fourneau. Dans les deux cas, le soulèvement de poussières contenant de l'arsénamine serait en cause, il n'est toutefois pas impossible qu'il s'agit d'arsénamine qui, grâce à sa forte densité, stagnait localement.

Un accident survenu dans une usine d'étain est dû probablement au fait que des crasses d'étain (résidus de fabrication contenant de l'étain, de l'antimoine, de l'arsenic et de l'aluminium) furent, avant leur transport d'une division de l'usine à une autre, arrosés d'eau en vue de prévenir des soulèvements de poussière. Il se produisit de l'hydrogène sous l'action d'éléments galvaniques locaux, l'hydrogène naissant se combina avec l'arsenic; il y eut six morts et huit malades.

Le raffinage du cuivre et le traitement chimique des boues d'anodes et des bains finaux n'auraient produit aucun empoisonnement. C'est possible.

D'après F. R. Pyne (Ueber die Bildung vom Arsenwasserstoff bei der elektrolytische Kupferraffination, *Chemie*, 1915, page 143), lors du raffinage électrolytique du cuivre, une partie de l'arsenic, contenu dans le cuivre se transforme en  $AsH_3$ , qui réagit avec le sulfate de cuivre pour former un arsénure de cuivre insoluble. S'il n'existe pas assez de sulfate de cuivre, une partie de  $AsH_3$  se dégage.

Des empoisonnements par l'arsénamine se sont d'autre part produits lors de la dissolution, par de l'acide chlorhydrique, de résidus de zinc et de cendres de zinc fortement mélangés de poussière de zinc et également lors de la réaction de poussière de zinc sur une solution de chlorure de zinc contenant un excès d'acide chlorhydrique, en vue notamment de l'obtention de solutions de zinc employées dans les travaux de soudure.

Un accident (un mort, quatre malades) s'est également produit au cours de la production de sels d'étain à l'occasion du traitement, au moyen d'acide chlorhydrique, de boues restées dans un réservoir.

### Moyens préventifs.

Parmi les moyens préventifs, on peut faire la distinction entre moyens directs et indirects. Ces derniers ont en réalité le pas sur les moyens préventifs directs en raison de ce que l'arsénamine apparaît généralement d'une façon imprévue.

#### Moyens préventifs indirects.

Le moyen le plus sûr, auquel on a rarement recours, est l'arrêt du procédé de fabrication reconnu dangereux. Souvent, à côté du procédé dangereux, on en connaît d'autres, mais des questions économiques empêchent d'y avoir recours. Il en est notamment ainsi pour l'obtention du cadmium par une série de distillations successives de la poussière de zinc.

La pureté des matières employées, imposée par les exigences toujours croissantes de l'industrie, constitue un moyen préventif des plus efficaces. Pour ce qui concerne les acides minéraux employés dans l'industrie, ils ne sont jamais absolument dépourvus d'arsenic; toutefois, ils peuvent actuellement être fournis avec une teneur suffisamment faible en arsenic pour que, dans des conditions normales, leur emploi soit sans danger.

Parmi les métaux, le fer et le zinc doivent spécialement retenir l'attention en raison de ce qu'en contact avec un acide dilué, ils dégagent rapidement de grandes quantités d'hydrogène et à cause de l'étendue de leur emploi dans des procédés de fabrication dangereux.

On peut aussi chercher à réduire la production d'hydrogène. Ce côté du problème est à envisager lors des études de laboratoire qui précèdent l'application industrielle.

Il y a lieu de retenir que la quantité d'hydrogène produite en l'unité de temps au cours d'une réaction dépend entre autres de la température à laquelle la réaction a lieu. Il s'en suit qu'il faut tenir la température aussi basse que possible.

Les surfaces actives des matières en réaction jouent aussi un rôle. A ce sujet, on doit se rappeler que les surfaces actives des poussières de zinc s'accroissent très rapidement lorsque le diamètre des poussières diminue.

La concentration des acides a également de l'influence. Ainsi, la production d'hydrogène occasionnée par l'action de l'acide sulfurique

que sur le fer est maximum pour la concentration de 40 % à la température de 20° C, tandis qu'elle est maximum pour la concentration de 35 % lorsque la température est de 40° C.

*Moyens préventifs directs.*

Il est indispensable de couvrir soigneusement les récipients dans lesquels se passent les réactions et de réaliser l'aspiration des gaz produits. En étudiant cette aspiration, il faut avoir égard à la forte densité de l'hydrogène arsénié.

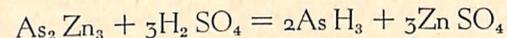
Lors des nettoyages et réparations de réservoirs, conduites, etc., il faut également prêter l'attention aux situations dangereuses pouvant résulter de la forte densité de l'hydrogène arsénié et pour l'exécution de ces travaux, il faut éviter d'employer des outils et ustensiles en fer ou en métal galvanisé.

Comme complément des indications qui précèdent et qui sont extraites de la susdite note de Koch, il m'a paru intéressant de signaler quelques précautions qui sont prises par l'unique usine qui, à ma connaissance, s'est outillée en Belgique pour la production réellement industrielle du cadmium.

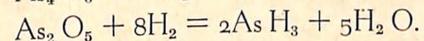
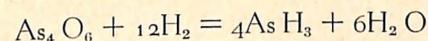
Dans cette usine, la solution de sulfate de zinc et de cadmium est épurée et neutralisée avant que l'on procède à la précipitation du cadmium. L'épuration consiste notamment dans la précipitation de l'arsenic au moyen de réactifs appropriés. La solution de sulfate de zinc et cadmium est ensuite rendue basique par l'addition de chaux. et après filtration, on procède à la précipitation du cadmium. Pour cette opération, on emploie non des poussières de zinc, mais une feuille de zinc électrolytique, dépourvue d'arsenic. La réaction se passe dans une cuve fermée mise sous la dépression d'une cheminée de 80 m. de hauteur. Comme témoin pour déceler des traces d'arsénamine, on dispose au-dessus de la cuve et en divers endroits du local, du papier imprégné de chlorure de mercure, papier qui jaunirait en cas de dégagement d'arsénamine. De plus, on prend la précaution de ne laisser séjourner aucun ouvrier dans le local pendant la durée de la réaction.

En guise d'indications générales concernant la production d'arsénamine, je reproduis ci-après les indications suivantes, relevées dans le traité élémentaire de chimie de P. Bruylants, Professeur à l'Université de Louvain :

On obtient l'hydrogène arsénié en décomposant par les acides dilués les arséniures métalliques, par exemple l'arséniure de zinc :



L'hydrogène arsénié se produit par la réduction des acides arsénieux et arsénique, ainsi que de leurs sels, par l'hydrogène naissant, et cette réduction se fait soit en milieu acide ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Zn}$ ), elle est dans ce cas quantitative, soit en milieu alcalin par l'action de l'aluminium ou du zinc sur les solutions alcalines :



L'électrolyse des solutions arsénieuses ou arséniques donne également de l'hydrogène arsénié, au dépens de l'hydrogène cathodique.