

APOLOGIE D'UN POISON : L'ARSENIC, PROPRIÉTÉS ET APPLICATIONS

L. BOUTENÈGRE, L. MARPAUX, R. RULLAN

L'arsenic est un élément rare présent à l'état de traces sur notre planète Terre. Il n'en est pas moins connu grâce à des propriétés surprenantes. Celles-ci l'ont amené à apparaître très tôt parmi les premiers éléments du panthéon de l'alchimie et puis celui de la chimie au même titre que l'or et le soufre par exemple, que l'on retrouve dans la classification de Lavoisier. Notre imaginaire le place plutôt comme réservé à de funestes utilisations de par son statut de « roi des poisons et poisons des rois ». Son histoire est également liée à celle de l'or d'une façon qui semble fortuite mais notre connaissance de cet élément a grandement évolué. On sait maintenant qu'il se retrouve au centre du mécanisme énergétique de certaines plantes. Il a été utilisé par l'homme comme tonique musculaire, ou comme médicament contre certains types de leucémies et a fait son entrée dans la technologie de pointe comme semi-conducteur. Ses propriétés principales sont abordées ici dans la géosphère et dans la biosphère en relation autant que possible avec ses propriétés chimiques et structurales.

1. INTRODUCTION

L'arsenic est un élément dont la présence dans la littérature populaire est très inversement proportionnelle à sa concentration dans la nature. Nous pouvons en effet relever sa présence dans différentes œuvres comme notamment *Mme Bovary* de G. Flaubert. C'est en sa qualité de poison qu'il s'est forgé une telle réputation. Cependant, il eut bien d'autres rôles dans l'histoire. Son nom provient de deux étymologies, l'une grecque et l'autre persane. Dans la première *arsenikos* signifie *qui dompte le mâle*. Ici encore deux explications s'opposent, l'une expliquant que l'arsenic, par son pouvoir létal, permettait en effet de dompter les mâles et la deuxième explique ce nom

par ses propriétés curatives sur lesquelles nous reviendront plus loin. En langue persane, *zarnik* signifie *de couleur jaune*. Il a été isolé pour la première fois vers 1250 par Albertus Magnus, un chimiste allemand. Cette date est largement antérieure à celles des découvertes de l'azote et du phosphore qui n'ont été faites qu'au XVIII^e siècle alors qu'ils sont beaucoup plus abondants dans la nature. Ce nom se réfère à un oxyde d'arsenic dont la couleur est d'un jaune intense. Sous le règne de Louis XIV, il a été surnommé *poudre de succession* en raison de son utilisation courante comme poison. Il a ensuite été utilisé dans divers domaines au cours des siècles et a été finalement déclaré toxique par l'Organisation Mondiale de la Santé dans les années 1990.

Tout d'abord nous allons nous intéresser à cet élément présent à différents niveaux de notre planète, depuis la géosphère, jusqu'à son entrée dans la biosphère et son utilisation par les êtres vivants. Puis, nous nous pencherons sur ses nombreuses utilisations passées, présentes et futures, avec notamment les exemples du traitement contre la leucémie et des semi-conducteurs. Nous tâcherons tout au long de cette étude de faire ressortir la particularité de cet élément et son potentiel d'application.

2. L'ARSENIC, UN ÉLÉMENT RARE MAIS SURPRENANT

2.1. Propriétés chimiques notables

Pour expliquer le fait que l'arsenic soit si surprenant, il faut commencer par évoquer ses propriétés chimiques notables. Ce sont elles qui permettent à cet élément de se démarquer des autres.

L'arsenic est un élément chimique du bloc p de la classification périodique des éléments (Figure 1).

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb				
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No				

Fig. 1 Tableau périodique mettant en évidence les relations entre l'arsenic et d'autres éléments, en bleu les pnictogènes situés en dessous de l'arsenic dans la classification, en jaune ceux au dessus et en vert les autres éléments directement liés à l'arsenic.

Son symbole est As et son numéro atomique est 33. Il a pour configuration électronique $[Ar]3d^{10}4s^24p^3$. Il possède donc 5 électrons de valence, ce qui participe à sa réactivité et notamment à l'existence de ses formes oxydées. Il appartient à la quinzième colonne du tableau périodique et donc à la famille des *pnictogènes*. Le terme pnictogènes a une étymologie grecque *pnigēin* qui signifie asphyxier ce qui peut laisser entrevoir certaines propriétés de ces éléments. Les autres éléments de cette famille sont l'azote, le phosphore, l'antimoine et le bismuth. L'azote,

le phosphore et l'arsenic possèdent des propriétés physico-chimiques proches. Il existe toutefois des différences notables entre l'arsenic et les deux autres éléments qui font son originalité tant en chimie que dans ses multiples applications. La principale caractéristique de ce groupe est l'existence d'oxydes toxiques pour chacun des composés. L'arsenic fait également partie de la catégorie des métalloïdes, il possède donc des caractéristiques analogues à celles des métaux et à celles des non-métaux. L'arsenic possède théoriquement 23 isotopes dont un seul est stable (^{73}As).¹ Nous allons dans notre étude comparer les particularités de l'arsenic et du phosphore (Tableau 1).

L'arsenic apparaît par nucléosynthèse explosive, ce qui signifie qu'il provient de la réaction explosive entre de l'oxygène et du silicium. Il possède une abondance dans la croûte terrestre de 1,8 ppm³ largement inférieure à celle du phosphore qui est de 1050 ppm.⁴ L'arsenic est majoritairement présent sur terre ($1,8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ contre $0,0037 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ dans la mer).¹

2.2. Implication de l'Arsenic dans les activités humaines

L'arsenic est un élément présent dans tous les compartiments terrestre : géosphère, hydrosphère, atmosphère et biosphère. La Figure 2 représente les différents réservoirs d'arsenic et les flux existants entre ces réservoirs.⁵

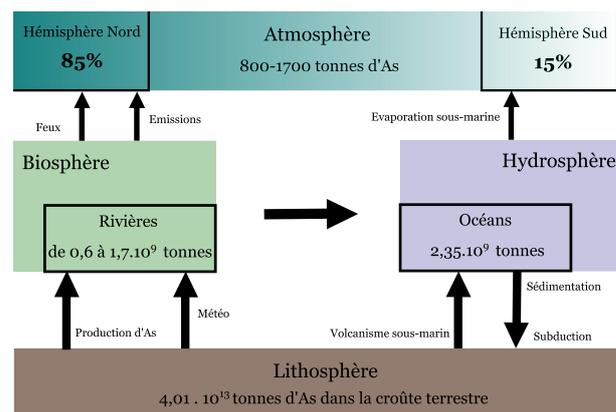


Fig. 2 Les différents réservoirs d'arsenic et leurs capacités.

Nous pouvons observer que c'est dans le sol et plus précisément dans l'ensemble de la lithosphère (croûte et partie supérieure du manteau supérieur) que l'arsenic est le plus présent. Cependant, il faut préciser que les mesures sont difficiles

	As	P
Solides ioniques	AsCl ₃	PCl ₃ , PCl ₅
Rayon covalent (pm)	119	106
Rayon ionique (pm)	58	38
Rayon de Van der Waals (pm)	185	180
Masse volumique (kg·m⁻³)	5780	1820
Volume molaire (mol·cm⁻³)	12,95	17,02
Masse molaire (g·mol⁻¹)	74,92	30,97

Tab. 1 Comparaison des propriétés chimiques du phosphore et de l'arsenic.^{1,2}

à réaliser, notamment dans l'atmosphère où les concentrations sont faibles. Sa présence sous de nombreuses formes rend l'évaluation de sa quantité réelle particulièrement difficile.⁵

L'arsenic est un élément que l'on retrouve dans 568 minéraux, souvent à l'état de traces. La roche dans laquelle il est le plus présent est la pyrite (de formule FeS₂, Figure 3) qui constitue à ce jour une de ses sources principales.⁵



Fig. 3 Photographie d'une pyrite.⁶

Par ailleurs, nous le retrouvons principalement dans les roches magmatiques ou dans des roches ayant subi un hydrothermalisme important. C'est un élément qui ne s'insère pas facilement dans les minéraux car il ne pénètre pas la maille cristalline à cause de son rayon ionique important de 58 pm. C'est un élément dit incompatible (ayant tendance à ne pas rester dans la phase cristalline).

On retrouve également cet élément souvent associé au manganèse (Mn), au fer (Fe) et au soufre (S). La raison la plus probable de cette association courante est l'adsorption de l'arsenic sur les oxydes associés à ces éléments.⁵ Dans ces minéraux, l'arsenic est présent sous différentes formes : environ 58 % de ceux-ci le contiennent sous forme d'ion arséniate AsO₄³⁻, 24 % sous forme de sulfure d'arsenic comme le trisulfure

d'arsenic As₂S₃, et 8 % sous forme d'oxyde d'arsenic comme As₂O₃ par exemple.⁵ Sa concentration moyenne dans la lithosphère est de 2,5 mg·kg⁻¹ avec une surconcentration dans la croûte continentale (5,7 mg·kg⁻¹).⁵ Les roches comportant de l'arsenic se trouvent être des roches formées dans un milieu réducteur. De ce fait, il n'est pas étonnant de retrouver cet élément dans des dépôts d'hydrocarbures (charbon, pétrole, gaz). En effet, les dépôts d'hydrocarbures se font principalement dans des milieux réducteurs privés d'oxygène, limitant toute oxydation possible de la matière organique, formant par sédimentation et subsidence le dépôt d'hydrocarbure. Il faut noter également que c'est un élément qui est plutôt mou dans le sens du formalisme HSAB, ce qui signifie qu'il va se retrouver facilement entraîné et finalement se retrouver dans des zones de dépôt.⁵ L'arsenic cristallise sous forme de maille rhomboédrique et appartient au groupe de symétrie S₆ (Figure 4).

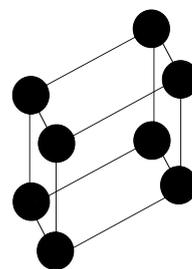


Fig. 4 Structure cristalline de l'arsenic.

2.2.1. Une histoire liée à la ruée vers l'or

Nous remarquons que dans certaines situations, comme c'est le cas dans l'état du Nevada aux

Etats-Unis, des concentrations supérieures à la moyenne en arsenic dans les sédiments sont souvent associées à des substrats riches en or.

Comme nous pouvons le voir dans la Figure 5, on retrouve des zones sédimentaires riches en or à proximité des zones riches en arsenic. On peut également noter que la pyrite comportant de l'arsenic se rapproche également de l'or sur le plan visuel. En effet, l'arsenic est particulièrement présent dans la pyrite autrement nommée « l'or des fous » ainsi l'arsenic est associé à l'or visuellement et géographiquement.⁵

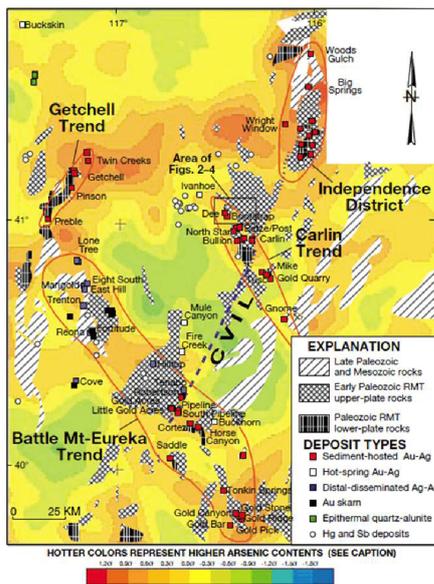


Fig. 5 Concentration en arsenic pour différents types de sols dans le Nevada aux Etats-Unis.⁵

2.2.2. Un élément mis en mouvement par les pratiques humaines

L'industrie minière génère une grande quantité de déchets, notamment les roches collectées jugées trop petites pour rendre l'extraction des minerais rentable. Souvent, ces roches plus ou moins concassées sont laissées à l'air libre. Elles contiennent une quantité certaine d'arsenic, qui est facilement mis en mouvement par la pluie et les événements climatiques. Ainsi, selon les conditions météorologiques et la taille de ces roches, l'arsenic va avoir tendance à se surconcentrer, à former des minéraux secondaires jusqu'à former des ciments par précipitation.⁵ Un des facteurs majeurs influençant l'état final de ces matériaux est le pH des solutions mises en jeu dans l'altération. Selon ce pH, les espèces formées ne seront pas les mêmes.

Il faut également considérer un second type de déchet qui va provenir de la purification des minerais. La purification s'effectue en chauffant le minerai pour se débarrasser des impuretés. Dans le cas de l'arsenic, cette température est de l'ordre de 573 °C. L'arsenic est alors sous forme d'oxyde comme l'arsénolite (As_2O_3), particulièrement toxique. Il n'est néanmoins pas libéré dans l'atmosphère puisqu'il est récupéré par un système de refroidissement.

2.2.3. Entrée dans le sol et chez les êtres vivants

Nous avons vu que l'arsenic était mis en mouvement par différents phénomènes, qu'ils soient d'origine anthropique ou non. Il va donc finir par se retrouver dans le sol dans lequel il ne va pas se trouver sous une forme unique mais sous diverses formes qui dépendent ici aussi du pH de la zone considérée.

Ainsi, la façon dont il est absorbé par les êtres vivants est différente. La Figure 6 résume les différentes mobilisations et notamment celles utilisées par les êtres vivants ainsi que le modèle de répartition de l'arsenic dans les couches peu profondes.⁵

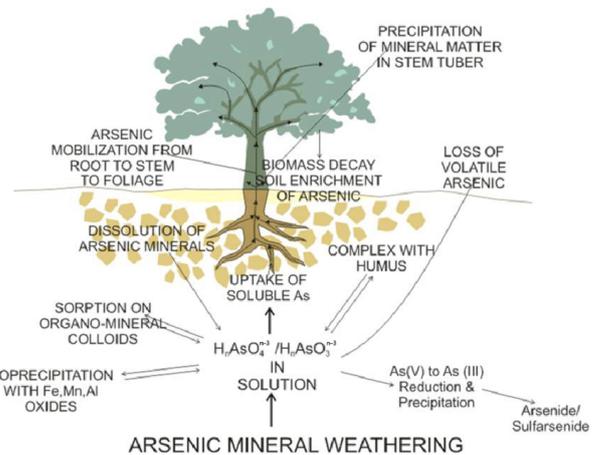


Fig. 6 Modèle conceptuel de l'utilisation de l'arsenic dans les couches proches de la Terre.⁵

2.2.4. Propriétés d'oxydoréduction

L'arsenic possède de nombreux états d'oxydation comme nous le montre son diagramme de Pourbaix (Figure 7). Il présente principalement trois nombres d'oxydation (-III, III et V) (Tableau 2),¹ tandis que le phosphore en présente huit (-III, -II, -I, 0, I, II, III et V).² Une de ses formes caractéristiques est l'acide arsénique $\text{H}_3\text{AsO}_4(\text{aq})$ qui se forme selon la réaction¹ :

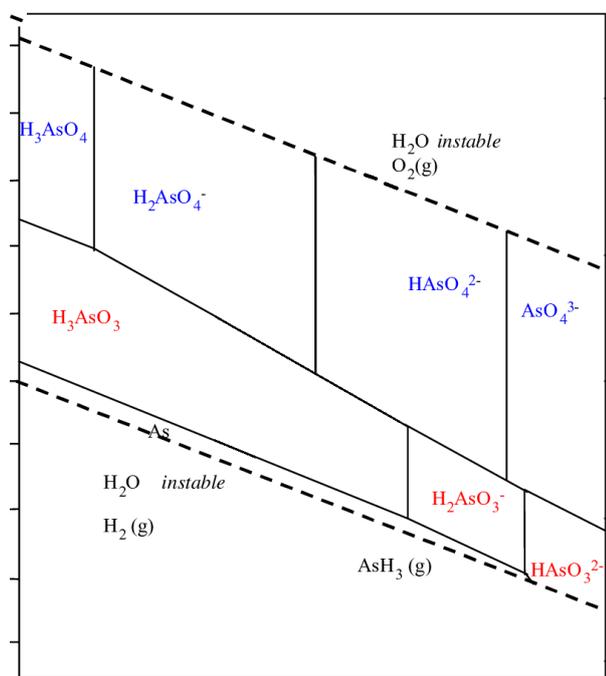
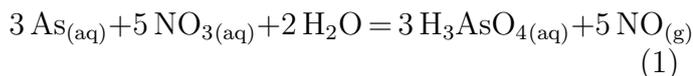


Fig. 7 Diagramme E-pH des espèces de l'arsenic.⁷

Nombre d'oxydation	Formule chimique
-III	AsH ₃
0	As _(s)
III	H ₃ AsO ₃
V	H ₃ AsO ₄

Tab. 2 Principales formes de l'arsenic et nombres d'oxydation correspondants.⁵

2.2.5. Propriétés acido-basiques

Il existe plusieurs espèces présentant des propriétés acido-basiques et contenant de l'arsenic. Nous pouvons citer par exemple l'acide arsénique H₃AsO₄ ou l'acide orthoarsénieux H₃AsO₃ ainsi que leurs bases associées (Tableau 3).

2.2.6. Complexation de l'arsenic

L'arsenic fait partie de la colonne de l'azote, donc il possède un doublet non-liant permettant *a priori* la formation de complexes. Cette propriété chélatante va être particulièrement importante notamment pour comprendre sa migration

dans le sol. L'arsenic va plutôt former des complexes par sphère interne, c'est-à-dire des complexes qui s'établissent sans la présence de molécules d'eau. Les propriétés de complexation dépendent du milieu environnant ainsi que du pH car l'arsenic existe sous de nombreuses formes qui dépendent fortement du pH de la solution.

2.3. Quelques caractéristiques physiques

L'arsenic a une enthalpie de fusion de 27,7 kJ·mol⁻¹ et une enthalpie de vaporisation de 31,9 kJ·mol⁻¹. En comparaison, le phosphore a une enthalpie de fusion de 2,51 kJ·mol⁻¹ et une enthalpie de vaporisation de 51,9 kJ·mol⁻¹. Nous remarquons donc que l'enthalpie de vaporisation de l'arsenic est particulièrement faible par rapport à celle du phosphore qui est pourtant un élément de la même famille.² Ces valeurs plutôt faibles d'enthalpie de vaporisation démontrent bien le fait que l'arsenic est très volatil et que le risque de l'inhaler est donc important.¹

L'arsenic a une température d'ébullition de 1090 K et une température de fusion est 889 K. Il est donc solide à température ambiante. Il a une capacité thermique moyenne de 0,33 J·K⁻¹·g⁻¹ et une conductivité thermique relativement faible de 50 W·m⁻¹·K⁻¹, ce qui le rend difficile à utiliser comme conducteur.¹

3. L'ARSENIC, UN ÉLÉMENT PRÉSENT MÊME AU SEIN DES ÊTRES VIVANTS

3.1. L'arsenic comme origine de la vie : une source d'énergie dans les chaînes respiratoires

L'arsenic est principalement connu pour être un poison, mais pourtant on le trouve chez différents organismes et à différents niveaux. Nous pouvons voir que sa présence n'est pas uniquement négative. On observe même qu'il peut être à l'origine de la vie grâce à son rôle essentiel dans les chaînes respiratoires de certains organismes.⁵

Le fait que l'on trouve naturellement de l'arsenic dans le corps humain mais à un faible taux de 1 ppb (partie par milliards, soit un rapport de 10⁻⁹) montre qu'en faible quantité cet élément n'est pas toxique. Pour mieux appréhender ce paradoxe, nous allons développer les deux aspects d'un point de vue biochimique.

Couples	pK_a
<i>Acide Arsénique</i>	
$H_3AsO_4 = H_2AsO_4^- + H^+$	$pK_{a1} = 2,3$
$H_2AsO_4^- = HAsO_4^{2-} + H^+$	$pK_{a2} = 7$
$HAsO_4^{2-} = AsO_4^{3-} + H^+$	$pK_{a3} = 11,6$
<i>Acide Orthoarsénieux</i>	
$H_3AsO_3 = H_2AsO_3^- + H^+$	$pK_a = 9,2$
<i>Acide Méthylarsonique</i>	
$CH_3AsO(OH)_2 = CH_3As(OH)O_2^- + H^+$	$pK_{a1} = 4,2$
$CH_3AsO_2(OH)^- = CH_3AsO_3^- + H^+$	$pK_{a2} = 8,8$
<i>Acide Diméthylarsénique</i>	
$(CH_3)_2AsO(OH) = (CH_3)_2AsO_2^- + H^+$	$pK_a = 6,1$

Tab. 3 Couples acide-base contenant de l'arsenic en solution aqueuse.¹

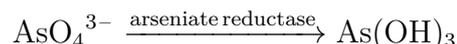
L'arsenic fixe la cystéine en se liant à son groupement thiol. Or les groupements thiols sont présents dans de nombreuses protéines parmi lesquelles on compte de nombreuses enzymes. Cette capacité à se lier aux groupements thiols et donc aux enzymes explique le fait que l'arsenic interfère dans de nombreux mécanismes biochimiques.¹ Pour rentrer dans la cellule, l'arsenic utilise des transporteurs. Ils ne sont pas spécifiques à l'arsenic et la plupart sont ceux du phosphore. En effet, dans le milieu biologique, arsenic et phosphore sont des éléments qui vont interagir de la même façon.⁵ Ce constat est dû au fait que ces éléments appartiennent à la même colonne du tableau périodique. Cependant, là où le phosphore servira d'activateur, notamment avec l'ATP (adénosine triphosphate, source d'énergie de la cellule), l'arsenic agira plutôt comme un inhibiteur dans la cellule, amenant à de faibles doses, un effet modérateur mais à plus grandes doses il devient toxique. Il peut également gêner les voies du phosphore ce qui explique en partie son caractère nocif.⁵

Pour fonctionner, le métabolisme cellulaire a besoin d'énergie. Cette énergie peut avoir différentes origines mais est principalement de nature chimique. Les chaînes respiratoires des êtres vivants s'appuient principalement sur des réactions d'oxydoréduction. On y trouve des transferts d'électrons et un couplage des différentes réactions. Ceci mène généralement à la formation d'un gradient de concentration. L'énergie potentielle créée par le gradient de concentration est ensuite source d'énergie pour la cellule qui l'utilise

pour la formation d'ATP par l'ATP-synthase.⁵

Ces réactions nécessitent de nombreux composés chimiques à des degrés d'oxydation différents. Il y aura des molécules oxydantes et réductrices. L'arsenic sous forme AsO_4^{3-} est dans ce cas utilisé comme accepteur final d'électrons.⁵

Cette capacité à utiliser l'arsenic comme accepteur final d'électrons est due à la présence d'une enzyme, l'arséniate réductase. Celle-ci réagit avec l'arsenic selon une réaction d'oxydoréduction.



Nous pouvons retrouver cette enzyme et ce mode de respiration dans de nombreuses branches du vivant, notamment dans les branches Eubactéries et Archées.¹ L'organisme modèle pour ce type de chimio-organotrophie est *GFAJ-1*. La découverte de cette bactérie présentée comme « une bactérie utilisant l'arsenic à la place du phosphore » avait fait grand bruit.⁸ Certains aspects de cette découverte ont notamment été corrigés en 2012 par un article paru dans *Nature*⁸ prouvant que ces bactéries pouvaient utiliser les deux.

Nous avons vu que l'arsenic est un élément participant au mécanisme énergétique des cellules vivantes. Cependant son utilisation reste très secondaire car il est rare et peu disponible pour les végétaux et les animaux tels que l'homme.

3.2. L'arsenic et la santé : un élément ambivalent

3.2.1. Un poison utilisé historiquement comme médicament

Durant des siècles, l'arsenic a été utilisé pour soigner les ulcères cutanés, notamment par Hippocrate, ou encore la syphilis, le cancer, la tuberculose et le paludisme. L'arsenic est d'ailleurs encore utilisé comme tonique pour les chevaux. Il l'était également pour les humains à la fin du XIX^e siècle sous forme de solution d'arsenic (+II) dans du bicarbonate de potassium nommée liqueur de Fowler (Figure 8). L'arsenic contenu dans la liqueur, sous forme de $KAsO_2$, permet d'inhiber le complexe pyruvate déshydrogénase bloquant ainsi le cycle de Krebs, il ne restera alors que la respiration anaérobie. Cette respiration produit de nombreux déchets métaboliques, ce qui a pour conséquence d'augmenter le pH sanguin et donc entraîner une réponse ventilatoire. Le rythme respiratoire augmente, ce qui améliore l'oxygénation du sang, donc qui constitue un apport d' O_2 supplémentaire pour les muscles d'où l'effet tonique.⁹



Fig. 8 Flacon de liqueur de Fowler.¹⁰

Même de nos jours où le trioxyde d'arsenic est reconnu pour ses propriétés létales (classé D1A dans la classification du Système d'Information sur les Matières Dangereuses Utilisées au Travail), les recherches sur ce composé le présentent comme un possible médicament.¹¹

3.2.2. L'arsenic : un perturbateur de l'organisme

As_2O_3 est reconnu comme agent cancérigène. En effet, le contact avec cette substance augmente les risques de développer certaines maladies. Une

origine à cela peut se trouver dans la métabolisation de l'arsenic dans l'organisme. Ce métabolisme n'est pas réellement compris, cependant il semblerait que le foie soit mis en jeu dans ce processus et ce sur plusieurs aspects.¹² L'hypothèse est que l'oxyde d'arsenic appliquerait un stress oxydatif supplémentaire dans la cellule. En effet, sa voie de métabolisation entraînerait la formation de radicaux libres, causant un certain nombre de dégradations au niveau des membranes et de certaines molécules.

L'arsenic inorganique aurait également une influence sur l'ADN, au niveau de la régulation et de la réparation de celui-ci, renforçant cet aspect mutagène et donc cancérigène,¹² en plus des propriétés évoquées précédemment.

L'élément arsenic est classé par le SGH (Système Général Harmonisé) comme SGH06, il est reconnu comme étant toxique notamment sous la forme de l'un de ses oxydes : le trioxyde d'arsenic. Le seuil de toxicité à partir duquel il existe des effets cancérigènes est fixé à $1,5 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ jour}^{-1}$ chez l'homme.¹² Cependant, même si sa toxicité sur l'homme est reconnue, les tests sur les animaux ne montrent pas d'effets cancérigènes avérés. Les interdictions concernant l'arsenic témoignent de sa nocivité, il est par exemple interdit dans les pesticides en 1993. Nous savons depuis longtemps que ce poison provoque des symptômes qui peuvent se confondre avec ceux d'une indigestion, d'où son emploi criminel. Il est d'ailleurs connu comme le « Roi des poisons » et le « Poison des rois ». Il n'a pas de goût particulier, ce qui l'a rendu impossible à déceler jusqu'au XX^e siècle. C'est ce qui est à l'origine des légendes populaires existantes autour de l'arsenic. Seule la toxicité de l'arsenic dans ses formes inorganiques a été démontrée, il n'existe aucune preuve d'une possible toxicité de l'arsenic sous des formes organiques. Ses formes inorganiques provoquent des cancers des poumons, du système urinaire et de la peau. Il irrite les poumons, et la gorge et détruit les nerfs et la trachée. Il crée également des complications chez les personnes diabétiques ou avec des arythmies cardiaques. On le soupçonne aujourd'hui d'être un perturbateur endocrinien. L'ATSDR (Agency for Toxic Substances and Diseases Registry) et l'EPA (Environmental Protection Agency) ont classé l'arsenic comme une des priorités dans la catégories des déchets dangereux.¹²

4. DE LA TOXICITÉ À L'UTILITÉ

4.1. Utilisations historiques

L'arsenic a longtemps été un composé utilisé dans la vie quotidienne pour des tâches diverses et variées. Ses propriétés létales permettaient par exemple d'en faire un bon insecticide et raticide (arsenicage).¹³ Il fut également utilisé pendant des années dans les teintures et les peintures vertes car il permet d'obtenir une couleur verte intense appelée « Vert de Paris ». ¹³ Il était présent dans toutes les habitations car c'est un bon conservateur pour le bois, il est aujourd'hui interdit mais toujours utilisé illégalement.¹³

L'utilisation d'acide arsénique comme vermifuge pour la volaille a été autorisée jusqu'aux années 2010 aux Etats-Unis. On retrouve la formule topologique de ce composé de formule brute $C_6H_8AsNO_3$ sur la Figure 9.

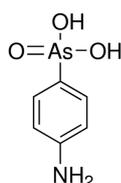


Fig. 9 Structure de l'acide arsénique.

Ce composé a été utilisé à la fois comme médicament chez les hommes et les animaux bien que chez ces premiers, l'utilisation ait rapidement été bannie due à son agressivité envers l'organisme. Cette molécule a été synthétisée en 1863 par Antoine Béchamp. Un mécanisme simplifié de cette réaction est représenté sur la Figure 10.

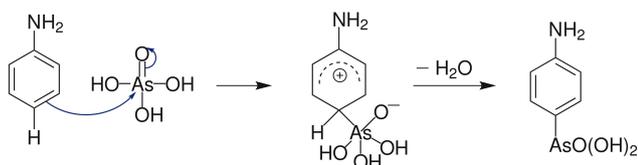


Fig. 10 Mécanisme simplifié de la réaction de formation de l'acide arsénique.

Cette réaction de substitution électrophile aromatique illustre la capacité de l'arsenic à être utilisé en chimie organique.

4.2. Utilisations modernes d'un élément pourtant découvert il y a plusieurs siècles.

Actuellement les recherches menées autour de l'arsenic touchent divers domaines. On peut tout d'abord évoquer les recherches utilisant l'arsenic comme médicament,¹¹ mais on cherche aussi à dépolluer les eaux et le riz dans lesquels l'arsenic a tendance à se concentrer.¹⁴ L'arsenic est aussi un bon dopant pour semi-conducteur qui pourrait présenter de nombreux avantages par rapport aux dopants classiques.¹⁵

4.2.1. L'arsenic dans l'eau et sa dépollution

Les propriétés cancérigènes de l'arsenic sont maintenant reconnues puisque l'OMS a signalé sa dangerosité dans les années 1990. Cependant, sa concentration dans l'eau reste souvent trop élevée. En effet, plus de 137 millions de personnes, dans 70 pays, étaient exposées en 2009 à de l'arsenic trop concentré dans l'eau qu'ils buvaient. Les formes de l'arsenic présentes dans l'eau sont As(III) et As(V) sous forme d'oxydes. Comme vu précédemment (Figure 7) à pH 7 trois formes existent : $H_2AsO_4^{2-}$, $HAsO_4^-$ et H_3AsO_3 . Certaines techniques sont donc développées pour tenter de réduire ces formes d'arsenic en As(0), ce qui permettrait de le piéger et de le supprimer des eaux. Une de ces techniques est la réduction simultanée d'As(III) et As(V) par réaction à la surface de *nanoscale zero valent iron* ou fer zérovalent nanométrique (nZVI). Les nZVI ont de grandes surfaces spécifiques ce qui leur permet d'être très réactifs (Figure 11). Ainsi en 2009 une équipe a réussi à montrer que le nZVI permettait la réduction simultanée des deux espèces As(III) et As(V). Dans leur expérience, la réaction se faisait avec des nanoparticules de Fe(0) autour desquelles se trouvaient un oxyde qui séparait le fer de la solution.¹⁴

4.2.2. Apport de l'arsenic dans les nouvelles technologies : un dopant des semi-conducteurs

L'arsenic est utilisé dans le dopage des cellules photovoltaïques. En effet, on peut utiliser l'arsenic et les autres composés du groupe V pour doper les panneaux solaires à la place des éléments du groupe II comme le cuivre. Le dopage à l'arsenic permet d'avoir des concentrations en atomes dopants plus élevées qu'avec

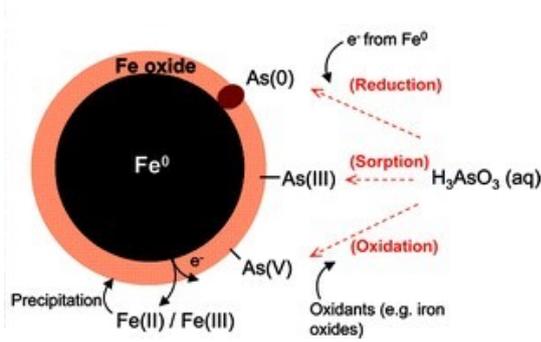


Fig. 11 Représentation schématique de l'interaction entre le fer zérovalent nanométrique et l'arsenic.¹⁴

ces derniers éléments mais également une durée de vie plus longue des cellules photovoltaïques puisque l'arsenic est plus stable que les éléments du groupe II qui s'oxydent et sont impliqués dans plus de réactions secondaires. Différents processus de dopage ont été testés : lorsque l'ajout d'arsenic s'effectue à haute température une bonne efficacité de dopage est observée et, même lorsque les concentrations en dopant sont très grandes, les éléments du groupe V ne forment pas d'agrégats. Cependant, les composés obtenus sont métastables ce qui limite leur durée de vie.¹⁵

Des cellules photovoltaïques peuvent être créées à partir de CdTe dopé avec de l'arsenic. En effet, l'arsenic et le tellure sont en diagonale dans le tableau périodique, ils ont donc un rayon covalent proche : 135 pm pour le tellure et 119 pm pour l'arsenic. Pour éviter la formation d'agrégats d'arsenic, il est préférable de déposer celui-ci *in situ* durant la croissance du film photovoltaïque plutôt qu'après [15]. Doper des matériaux avec l'arsenic permet de décaler leur spectre d'absorption vers l'infrarouge. L'augmentation progressive de la bande d'absorption infrarouge ainsi que son décalage vers des longueurs d'ondes plus élevées suggère que le gap électronique de CdTe se réduit proportionnellement à la concentration d'arsenic (d'où ses propriétés de dopant et photosensible). De plus, la stabilité des composants augmente elle aussi avec la concentration en arsenic puis se réduit quand les concentrations sont trop fortes.¹⁵

4.2.3. Un traitement contre une leucémie

L'arsenic sous sa forme d'oxyde blanc (As_2O_3 ou trioxyde d'arsenic) permet de guérir une forme

rare de cancer du sang : la leucémie aiguë promyélocytaire. Les patients atteints prirent cet oxyde sous forme de solution ingérable et les résultats furent concluants puisque plus de deux tiers des malades sont parvenus à une rémission complète sur le plan clinique.¹¹ Pour être plus précis, l'arsenic détruit l'oncoprotéine appelée PML/RARA responsable de la maladie, ce qui débouche sur l'élimination des cellules souches leucémiques. D'autres études ont pointé du doigt l'importance de l'arsenic dans les processus d'apoptose, notamment sa relation avec les capsases 1, 2 et 3 qui détruiraient les cellules tumorales. Deux études ont été réalisées, respectivement sur 12 et 15 patients. Cependant, dans les résultats de l'étude il est noté que seulement 28,5 % des patients ont une espérance de vie supérieure à 10 ans. Le rapport bénéfice/risque est donc à peser attentivement pour ce traitement. Il faut également noter que ce dernier présente des effets secondaires et qu'il n'est donné que sur une période relativement courte. Il est mentionné des maux de têtes, des problèmes gastriques. Enfin, ce traitement peut être donné en complément d'autres traitements, par exemple pour limiter les effets secondaires ou pour améliorer les effets d'une chimiothérapie. Cependant, ce traitement est très cher (50 000 dollars pour une cure complète). Il faut noter aussi que pour le moment, c'est le seul cas de cancer où l'arsenic peut s'avérer utile.¹⁶

Avec cette application nouvelle, nous pouvons bien voir les différents aspects de l'arsenic, à la fois comme poison, et comme médicament. Le plus intéressant peut-être avec ce traitement est le détournement d'une caractéristique nocive de cet élément pour s'en servir en tant que remède.

5. CONCLUSION

L'arsenic, malgré sa présence sous forme de traces, est un élément ayant une importance à la fois historique, biologique et géologique. Il est présent dans les cycles biogéochimiques sous des formes variées, lui donnant ses différentes propriétés. Son utilisation comme dopant dans les semi-conducteurs peut le conduire à devenir un élément d'importance dans l'industrie.

A la question « l'arsenic est-il un poison ? » la réponse n'est pas simple. Nous pouvons dire que pour cette substance, l'adage : « c'est la dose qui

fait le poison » n'a jamais été aussi vrai. Nous pourrions aussi y ajouter c'est la dose qui fait le remède. En effet, à faible dose, l'arsenic est nécessaire à l'organisme, par contre, aux doses trop importante, il s'avère être un poison. C'est probablement cette ambivalence qui fait tout l'intérêt de cette substance et sa présence particulière, pour un élément aussi rare, dans l'histoire. L'arsenic est un élément du passé qui s'ouvre au futur ; c'est un élément que la chimie a su apprivoiser au cours du temps. Cela pose la question de l'évolution et de la vision de la chimie dans nos sociétés.

RÉFÉRENCES

- (1) Les éléments chimiques - Arsenic, <https://www.elementschimiques.fr/?fr/elements/z/33> (visité le 28/02/2020).
- (2) Les éléments chimiques - Phosphore, <https://www.elementschimiques.fr/?fr/elements/z/15> (visité le 15/03/2020).
- (3) Arsenic : présentation, <https://national.udppc.asso.fr/index.php/40-aic-2011/classification-periodique/498-arsenic-presenta-tion> (visité le 23/05/2020).
- (4) HAYNES, W. M., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 97th edition; CRC Press : 2016.
- (5) BOWELL, R.; ALPERS, C.; JAMIESON, H.; NORDSTROM, K.; MAJZLAN, J., *Arsenic : Environmental geochemistry, mineralogy, and microbiology*; Walter de Gruyter GmbH & Co KG : 2014; t. 79.
- (6) Pierre Pyrite - Vertus des pierres - Lithothérapie, <https://www.france-mineraux.fr/vertus-des-pierres/pierre-pyrite/> (visité le 20/05/2020).
- (7) LENOBLE, V. Elimination de l'Arsenic pour la production d'eau potable : oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants, thèse de doct., Université de Limoges, 2003.
- (8) ELIAS, M.; WELLNER, A.; GOLDIN-AZULAY, K.; CHABRIERE, E.; VORHOLT, J. A.; ERB, T. J.; TAWFIK, D. S. *Nature* **2012**, *491* (7422) , 134-137.
- (9) OMEGA, E. A. e. La liqueur de Fowler : qu'en penser?, <http://www.techniquesdelevage.fr/article-la-liqueur-de-fowler-qu-en-penser-108196942.html> (visité le 20/05/2020).
- (10) ONDINE; OPHELIA Fowler's Solution, <https://www.pinterest.fr/ondineophelia/fowlers-solution/> (visité le 22/05/2020).
- (11) *Le Monde.fr* **2010** .
- (12) FRUMKIN, H.; THUN, M. J. *CA: Cancer J. Clin.* **2001**, *51* (4) , 254-262.
- (13) GRAY, T., *Atomes : une exploration visuelle de tous les éléments connus dans l'univers*; Place des Victoires : 2014.
- (14) RAMOS, M. A.; YAN, W.; LI, X.-q.; KOEL, B. E.; ZHANG, W.-x. *J. Phys. Chem.* **2009**, *113* (33) , 14591-14594.
- (15) KARTOPU, G.; OKLOBIA, O.; TURKAY, D.; DIERCKS, D.; GORMAN, B.; BARRIOZ, V.; CAMPBELL, S.; MAJOR, J.; AL TURKESTANI, M.; YERCI, S. *et al. Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2019**, *194* , 259-267.
- (16) SHEN, Z.-X.; CHEN, G.-Q.; NI, J.-H.; LI, X.-S.; XIONG, S.-M.; QIU, Q.-Y.; ZHU, J.; TANG, W.; SUN, G.-L.; YANG, K.-Q. *et al. Blood* **1997**, *89* (9) , 3354-3360.