

La détermination soit *qualitative*, soit *quantitative* de l'élément toxique se fait ensuite par les méthodes habituelles sur lesquelles nous insisterons à propos de chaque métal en particulier.

On pourrait encore, si on voulait éviter l'électrolyse (et ce manuel opératoire présente quelquefois des avantages) neutraliser par l'ammoniaque la solution acide, l'ajouter d'une petite quantité d'acide chlorhydrique pur et la soumettre à l'action prolongée d'un courant d'hydrogène sulfuré. Les métaux des deux premières sections, c'est-à-dire ceux dont les sulfures sont précipitables en liqueur acide, se trouveraient ainsi séparés, et l'on pourrait appliquer à la liqueur la méthode générale que l'on trouvera décrite en détail dans tous les traités d'analyse minérale.

**Recherche des alcaloïdes et composés analogues.** — Cette recherche est effectuée sur la seconde portion des matières suspectes. Comme les opérations qu'elle nécessite sont très longues et très compliquées, il est bon, autant pour éviter les pertes de temps que l'altération des substances qui peuvent se trouver dans ces mélanges, de mettre en marche le traitement de cette seconde portion en même temps que l'on exécute, sur la première portion des organes, la série de recherches qui vient d'être décrite.

La méthode à laquelle, après bien des essais, nous avons fini par donner la préférence est empruntée en partie à la méthode de Stas, en partie à celle de Dragendorff. Nous aurons occasion par la suite de discuter la valeur de ces méthodes.

Les organes solides, réduits en bouillie et mélangés aux liquides, sont additionnés de 1/2 p. 100 de leur poids d'acide citrique parfaitement pur, le tout est étendu d'eau distillée de façon à former une masse très fluide, puis, chauffé entre 50 et 60 degrés pendant quelques heures. Dans certains cas, par exemple lorsque l'on traite des organes ayant subi une décomposition putride profonde, soit parce que l'exhumation du cadavre a eu lieu longtemps après la mort, soit parce que les matières suspectes ont été abandonnées sous scellés pendant un laps de temps assez considérable, la proportion d'acide citrique que nous venons d'indiquer est insuffisante par suite de l'alcalinité intense des matières soumises à la recherche. Il faut alors procéder par additions successives d'acide citrique jusqu'à ce que, tout le carbonate d'ammoniaque étant décomposé, le mélange fluide possède une réaction franchement acide. Le temps pendant lequel il faut laisser les matières suspectes en macération dans la solution acide varie suivant le degré de cohésion des substances solides : en général, pour des organes frais, et lorsque la division mécanique a été convenablement faite, six à douze heures suffisent.

Le mélange est alors filtré, et le résidu de la filtration soumis à la presse pour en extraire tout le liquide. Après filtration du liquide exprimé, on le réunit à la liqueur primitive, et le tout est évaporé dans des capsules plates ou des assiettes, à une température ne dépassant pas 40 degrés, dans un courant d'air, ou mieux encore, dans le vide à la température ambiante. Il est de la plus grande importance, lorsqu'on fait l'évaporation à l'air libre, de ne pas

dépasser la température de 40 degrés et de ne pas pousser l'évaporation jusqu'à siccité, mais seulement jusqu'à consistance de sirop clair. Un grand nombre d'alcaloïdes ou de composés fonctionnant comme tels sont en effet éminemment altérables lorsqu'on chauffe leur solution au contact de l'air, surtout en présence de combinaisons qui peuvent favoriser la formation de produits de dédoublement. L'action des solutions alcalines est principalement intense, aussi doit-on toujours éviter l'élévation de température même très faible d'une solution alcaline dans laquelle il s'agit de rechercher des alcaloïdes.

Les solutions très faiblement acides ont une action décomposante beaucoup moins considérable mais qui n'est cependant pas négligeable, surtout lorsqu'on laisse intervenir deux autres causes de décomposition impossibles à éviter entièrement : la concentration des solutions et la durée de l'évaporation. Notre pratique personnelle nous a appris que la marche la plus avantageuse à suivre, notamment lorsque le volume des liqueurs à évaporer est un peu considérable, consistait à commencer l'évaporation dans un courant d'air chauffé à 40° et à la terminer dans le vide, à la température ambiante, en utilisant, pour absorber la vapeur d'eau sous la cloche à vide, un mélange à parties égales d'acide sulfurique à 66° B. et d'anhydride phosphorique.

Lorsque les liqueurs acides ont été de la sorte amenées à la consistance de sirop clair, on les additionne de dix fois leur volume d'alcool à 95 centièmes, et on laisse le mélange en contact pendant vingt-quatre heures en agitant fréquemment. La majeure partie des sels minéraux, des matières albuminoïdes, mucilagineuses, etc., etc., se trouve ainsi séparée à l'état insoluble, tandis que les sels acides des composés alcaloïdiques passent dans la solution alcoolique. On filtre pour séparer du résidu insoluble; la majeure partie de l'alcool est séparée par distillation ménagée au bain-marie, et le résidu de la distillation est évaporé de nouveau sous une cloche à vide, comme il vient d'être dit ci-dessus. La présence d'une proportion assez considérable d'alcool dans la liqueur empêche la décomposition des sels d'alcaloïdes sous l'influence de l'élévation de température. Aussi cette distillation ne doit-elle pas être poussée trop loin de peur de déterminer l'altération des composés que l'on a pour but d'isoler. Il est préférable d'avoir un léger excès d'alcool dans la liqueur que l'on soumet ensuite à l'évaporation dans le vide.

Le résidu de cette dernière évaporation (qui peut, sans inconvénients, être poussée presque jusqu'à siccité) est repris par un peu d'eau distillée et filtré sur un petit filtre de papier Berzélius, préalablement mouillé d'eau distillée, pour en séparer autant que possible les matières grasses. La liqueur filtrée renferme les composés alcaloïdiques ainsi qu'une notable proportion de substances de nature indéterminée mais assez constantes comme composition. Cette solution est alors, suivant l'ingénieuse méthode de M. Dragendorff, soumise, dans certaines conditions déterminées, à l'action de dissolvants susceptibles d'isoler plus ou moins complètement tel ou tel groupe de corps. Il s'en faut malheureusement de beaucoup que l'emploi de ces dissolvants conduise à des résultats d'une rigueur comparable à celle que l'on peut obtenir

par l'emploi judicieux des méthodes usitées en analyse minérale. Aucun procédé d'extraction ne peut, en réalité, permettre d'isoler tous les poisons organiques actuellement connus; il faut avoir égard ici au but que nous nous proposons et qui consiste à adopter la méthode capable de nous fournir le plus de renseignements. Il semblerait au premier abord que la méthode de Stas, basée sur l'emploi d'un dissolvant unique, capable de séparer un assez grand nombre d'alcaloïdes, présente de grands avantages; mais la pratique de cette méthode apprend bien vite que s'il est certains cas dans lesquels elle se montre d'une incontestable supériorité, en revanche, dans toutes les circonstances (et ce sont les plus nombreuses) où l'expert ne possède aucune indication pouvant l'éclairer et le déterminer à adopter tel procédé plus spécial pour un toxique déterminé; le laboratoire, disons-nous, montre bien vite que cette méthode de Stas manque de généralité, qu'elle ne peut permettre d'isoler avec certitude tous les alcaloïdes contenus dans les matières suspectes, et qu'elle ne peut servir à les séparer s'il s'agit d'un mélange d'alcaloïdes.

Aussi, malgré ses imperfections et les difficultés parfois considérables que rencontre son application, préférons-nous de beaucoup, *pour une recherche générale*, l'emploi méthodique des dissolvants suivant la marche étudiée par Dragendorff et ses élèves.

**1.** — La solution aqueuse, obtenue comme nous l'avons dit précédemment et qui doit présenter une réaction franchement acide au papier de tournesol, est épuisée successivement par l'éther de pétrole (pétrole léger bouillant de 30 à 60, ligroïne), la benzine et le chloroforme.

Pour cela, la solution aqueuse est introduite dans un flacon-éprouvette bouchant à l'émeri et d'une capacité suffisante pour contenir trois ou quatre fois le volume de cette solution aqueuse : on ajoute un volume du dissolvant au moins égal à deux fois le volume de liqueur à épuiser, et l'on agite à plusieurs reprises en ayant soin, entre chaque agitation nouvelle, de laisser parfaitement séparer les deux couches de liquide. Finalement, on décante, et le dissolvant, réduit à un petit volume par distillation ménagée au bain-marie, quand cela est nécessaire, est réparti sur un certain nombre de verres de montre et abandonné à l'évaporation spontanée pour étudier les caractères du résidu.

Dans ces conditions, l'éther de pétrole enlève au liquide acide : des matières colorantes, les matières grasses, les huiles essentielles, le camphre, l'acide phénique (partiellement), l'acide picrique, la pipérine (partiellement), la capsicine, certains principes préexistants ou provenant de la décomposition des produits contenus dans les racines d'aconit et d'ellébore. Malgré toutes les précautions que l'on a pu prendre pour isoler les matières grasses, il en existe toujours une proportion assez considérable pour rendre des plus incertaines les réactions qui seraient tentées sur le produit brut de l'évaporation du dissolvant : si la couleur ou l'odeur du résidu ou quelque autre indice peuvent faire présumer l'existence de l'un des corps qui viennent d'être mentionnés, il faudra reprendre ce résidu par l'alcool faible (à 30 p. 100) qui laissera la plus grande partie des matières grasses et colorantes, tandis qu'il dissoudra le

composé qu'il s'agit de reconnaître. Après nouvelle évaporation de cette solution hydro-alcoolique, on obtiendra un résidu qui peut être cristallisé ou amorphe.

**1. Résidu cristallisé.** — Il peut être constitué par : camphre ou corps analogues, acide picrique, pipérine<sup>1</sup>.

**2° Résidu amorphe.**

*Solide.* Principes provenant des racines d'ellébore ou d'aconit.

*Mou.* Capsicine.

*Liquide.* Huiles essentielles. Acide phénique.

Tous ces composés, sauf ceux provenant des racines d'ellébore et d'aconit, offrent bien peu d'intérêt dans une recherche toxicologique : le grand avantage de ce traitement par l'éther de pétrole réside uniquement dans la séparation presque complète des matières grasses qui seraient par la suite un sérieux obstacle à l'obtention des réactions colorées servant à déterminer la nature des corps isolés par tel dissolvant.

**2.** — Lorsque la solution acide a été complètement épuisée par l'éther de pétrole, on la soumet, de la même façon, à l'action de la benzine cristallisable : grâce à la facilité avec laquelle se dissocient certaines combinaisons peu stables d'alcaloïdes avec les acides, la benzine permet d'isoler de la liqueur aqueuse des composés fort importants.

Il est bien rare cependant que le résidu d'évaporation de la benzine laisse, du premier jet, un produit suffisamment pur pour qu'il soit possible de tenter directement sur lui les réactions caractéristiques de tel ou tel alcaloïde. Le dissolvant hydrocarboné entraîne la plupart du temps une proportion notable de matières colorantes ainsi que des produits étrangers, de consistance huileuse, facilement oxydables et se convertissant en résines colorées, et offrant la plus grande analogie, sinon une similitude parfaite, avec les produits que l'on obtient en beaucoup plus grande quantité lorsqu'on applique cette méthode à des portions de cadavres ayant subi une putréfaction avancée. Ces composés paraissent provenir de l'action exercée sur les matières albuminoïdes par les sels et l'acide avec lesquels ces substances se sont trouvées en contact au commencement de l'opération, car on peut, comme nous avons eu bien des fois et depuis longtemps l'occasion de l'observer, en obtenir des proportions très appréciables en soumettant au traitement que nous exposons ici des portions de viande fraîche, d'albumine d'œufs desséchée, de fibrine, etc., etc.

Il est donc de la plus grande importance d'éliminer ces produits afin de pouvoir caractériser les substances de nature alcaloïdique que la benzine pourrait avoir dissoutes. On y parvient assez facilement de la façon suivante : la benzine qui a servi à l'épuisement est évaporée dans une capsule à fond plat, et le résidu de l'évaporation est repris par quelques centimètres cubes

<sup>1</sup> Ce dernier corps est si peu soluble dans les solutions aqueuses acidulées qu'il sera très rarement retrouvé dans cette partie de l'opération : il offre d'ailleurs peu d'intérêt au point de vue toxicologique.

d'un mélange à parties égales d'eau et d'alcool que l'on additionne d'une à deux gouttes d'acide sulfurique au cinquième. En mélangeant avec un agitateur, on arrive à dissoudre le composé alcaloïdique, tandis que les matières étrangères restent à l'état de masse plus ou moins pâteuse, insoluble. On décante la solution acide, et on l'épuise de nouveau par le double de son volume de benzine : on décante et filtre le dissolvant en ayant bien soin qu'il ne se trouve pas mélangé avec une petite quantité de la solution aqueuse, et on le répartit dans plusieurs verres de montre. Si, dans ces conditions, l'évaporation de la benzine ne laisse qu'un résidu insignifiant, on procède à l'épuisement par le chloroforme. Si, au contraire, le résidu d'évaporation de la benzine n'est pas négligeable, on l'examine de la façon suivante.

**Réactions données par l'addition aux cristaux d'une à deux gouttes d'acide sulfurique pur :**

A. — *Résidu cristallisé.*

1<sup>o</sup> Cristaux incolores et distincts.

Dissolution sans coloration : cristaux aiguillés et soyeux qui, lorsqu'on évapore sur eux quelques gouttes d'eau de chlore, donnent en présence des vapeurs de gaz ammoniac la réaction de la murexide — CAFÉINE.

Pas de coloration : cristaux rhombiques qui, dissous dans l'huile et appliqués sur la peau, produisent la vésication — CANTHARIDINE.

Pas de coloration immédiate : cristaux écaillés se colorant à la longue en rouge, non vésicants et se colorant d'une façon passagère en rouge sous l'influence d'une solution chaude de potasse — SANTONINE.

Coloration noire passant après quelque temps au rouge — CUBÉBINE.

2<sup>o</sup> Cristaux incolores peu distincts.

Dissolution avec coloration rouge brun : la vapeur de brome colore la solution en rouge groseille, et cette solution devient verte par addition d'eau. Le résidu d'évaporation de la benzine ralentit les battements du cœur d'une grenouille — DIGITALINE.

Dissolution avec coloration rouge brun, la vapeur de brome produit quelquefois des stries violettes. L'addition d'eau détermine la précipitation de flocons verdâtres. Le résidu d'évaporation de la benzine n'a pas d'action sur le cœur d'une grenouille — CASCARILLINE.

3<sup>o</sup> Cristaux jaunes peu distincts.

Dissolution avec coloration olive. Le résidu d'évaporation de la benzine, dissous dans l'alcool, donne avec le réactif de Bouchardat un précipité cristallin chatoyant — BERBÉRINE.

B. — *Résidu amorphe.*

Incolore ou jaune pâle : solution sulfurique jaune; l'addition d'une goutte d'acide azotique produit une coloration verte qui passe ensuite au bleu, puis au violet — COLCHICINE.

La benzine peut encore séparer, en opérant de cette façon, des proportions très appréciables de principes actifs de certaines résines et gommés résines drastiques (élatérine, colocynthine), des glucosides (caryophylline, populine) certains principes amers provenant des plantes de la tribu des Hélianthées-anthémidées (genres *Matricaria* et *Artemisia*); en un mot un assez grand nombre de produits végétaux qui ne peuvent être considérés comme toxiques en raison de la quantité considérable qu'il faudrait en absorber pour déterminer la mort. Notons seulement ce qui peut avoir de l'intérêt au point de vue toxicologique, à savoir que les produits actifs des drastiques, l'élatérine et la colocynthine, se colorent en rouge plus ou moins vif en présence de l'acide sulfurique et en violet avec le réactif de Fröhde.

3. — On procède ensuite à l'épuisement de la liqueur acide par le chloroforme, en employant toujours le manuel opératoire précédemment décrit. La détermination des corps pouvant exister dans le résidu d'évaporation du chloroforme se fait de la façon suivante :

A. — *Résidu plus ou moins nettement cristallin.*

1<sup>o</sup> La dissolution du résidu dans de l'acide sulfurique dilué au millième fournit un précipité avec le réactif de Bouchardat.

**Réactions données par l'addition aux cristaux d'une à deux gouttes d'acide sulfurique à 66° pur :**

Solution incolore : pas de coloration lorsqu'on évapore, sur le résidu d'évaporation du chloroforme, quelques gouttes d'eau de chlore, et que l'on expose ensuite le produit aux vapeurs d'ammoniaque — CINCHONINE.

Solution incolore : en faisant agir sur le résidu d'évaporation du chloroforme l'eau de chlore, puis les vapeurs d'ammoniaque, on a la réaction de la murexide — THÉOBROMINE.

Solution incolore ou bleuâtre à froid, bleu violet à chaud — PAPAVERINE (impure telle qu'elle se trouve dans le commerce).

Solution gris brun immédiatement, rouge de sang après vingt-quatre heures : le résidu d'évaporation du chloroforme se colore en bleu, en présence de l'eau iodée — NARCÉINE.

2<sup>o</sup> La dissolution du résidu dans l'acide sulfurique dilué au millième ne précipite pas le réactif de Bouchardat.

**Réactions données par l'addition au résidu cristallin d'une à deux gouttes d'acide sulfurique à 66° pur :**

Solution jaune : par addition d'un cristal de chromate acide de potassium; coloration violette, puis brune — PICROTOXINE.

Solution rouge vif, devenant quelquefois d'un rouge violeté après un certain temps : le résidu d'évaporation du chloroforme ralentit notablement les battements du cœur d'une grenouille — ELLÉBORINE.

B. — *Résidu amorphe.*

Lorsque le résidu d'évaporation du chloroforme se présente avec un aspect complètement amorphe, les substances qui peuvent le constituer sont extrêmement difficiles à caractériser, mais elles présentent au point de vue toxicologique un intérêt considérable et leur examen minutieux ne doit jamais être négligé.

Outre que ce résidu peut être constitué par de la *digitaléine*, principe possédant les mêmes propriétés toxiques que la digitaline et existant concurremment avec ce dernier dans toutes les parties de la plante, la plupart des autres substances que le chloroforme peut enlever à la solution acide possèdent en effet une action physiologique analogue à celle de la digitale, aussi Dragendorff a-t-il fait de ces différents principes une étude détaillée dont nous reparlerons plus tard lorsqu'il sera question de la recherche spéciale de la digitaline. Les réactions différentielles de ces divers composés sont des plus confuses, et il est indispensable de s'aider des signes fournis par l'action physiologique (Voy. p. 1530).

Après que la solution acide a été épuisée complètement par chacun des trois dissolvants qui viennent d'être énumérés, on enlève à la liqueur la benzine et le chloroforme qu'elle retient en dissolution en l'agitant de nouveau avec de l'éther de pétrole, on décante avec soin, et l'on rend la liqueur *faiblement* alcaline par l'addition d'un très léger excès d'ammoniaque pure.

4. — La solution est aussitôt et rapidement épuisée par la benzine cristallisable à la température de 40 à 50°; et pour rendre plus prompt et plus facile la séparation de la benzine, on additionne la liqueur aqueuse, avant de la neutraliser, du quart au plus de son volume d'alcool. Il faut apporter les plus grands soins à la décantation de la couche de benzine et attendre qu'elle soit complètement éclaircie, ce qui arrive assez rapidement lorsque le mélange est maintenu à la température indiquée ci-dessus. On s'assure, en évaporant une petite quantité de cette benzine, qu'elle a dissous une proportion appréciable de substance et l'on renouvelle alors l'épuisement dans les mêmes conditions.

Lorsque la série d'opérations que nous venons de décrire a été effectuée avec tout le soin désirable, la benzine qui a servi à l'épuisement doit être à peu près incolore: s'il en était autrement, il faudrait traiter cette solution benzinique par de l'eau aiguisée d'acide sulfurique ( $1^{\circ}\text{SO}^2\text{H}^2$  p. 100) agiter fortement pour déterminer la redissolution des alcaloïdes dans l'eau acidulée, séparer la solution aqueuse, la neutraliser par un très petit excès d'ammoniaque, et recommencer l'épuisement à chaud par la benzine. Il est extrêmement important, lorsque la benzine abandonne par évaporation un résidu solide, que ce résidu soit aussi incolore que possible. C'est de ce résultat que dépend la netteté des réactions qui vont être exposées: on verra d'ailleurs que cette partie de l'opération est, par le nombre et par l'énergie des poisons, la plus importante de la recherche toxicologique.

La solution benzinique est répartie sur un certain nombre de verres de montre (après avoir été réduite par distillation ménagée au bain-marie si le volume des liqueurs ayant servi à l'épuisement était par trop considérable) et abandonnée à l'évaporation ménagée à une température qui ne doit pas dépasser 30°: on s'exposerait sans cela à perdre en totalité les alcaloïdes volatils et une proportion parfois considérable de certains alcaloïdes solides qui sont entraînés facilement par les vapeurs d'hydrocarbure.

Le résidu laissé par l'évaporation de la benzine peut se présenter sous trois aspects. Il peut être: 1° solide et cristallisé, 2° solide et amorphe, 3° liquide. Dans ce dernier cas, il s'agirait d'un alcaloïde volatil, et l'évaporation devrait être faite de préférence à la température ambiante, sur une petite quantité de la benzine, afin d'étudier les caractères organoleptiques de l'alcaloïde: le reste de la benzine serait évaporé, toujours à froid, dans une capsule de verre mouillée au préalable d'acide chlorhydrique concentré. On obtiendrait ainsi le chlorhydrate de la base volatile en perdant le moins possible d'alcaloïde.

Lorsque le résidu est solide, on examine avec soin au microscope si ce résidu est cristallisé ou amorphe, et l'on procède sans retard à sa détermination par la méthode ci-dessous. *Les réactions colorées doivent être faites à la lumière du jour, en effectuant les mélanges sur des verres de montre placés sur une feuille de papier blanc, et en opérant sur des résidus d'évaporation aussi récents que possible.* Les alcaloïdes que l'on peut isoler ainsi sont en effet, lorsqu'on opère sur des fragments de cadavres, toujours mélangés à des substances indéterminables s'oxydant promptement à l'air et capables d'une part d'entraîner une décomposition partielle de l'alcaloïde isolé, et d'autre part, de donner avec les différents réactifs des colorations qui pourraient mettre l'investigateur dans le plus grand embarras.

1° *Résidu cristallisé.*

**Réactions données par l'addition au résidu cristallin d'une à deux gouttes d'acide sulfurique à 66° pur :**

1° *Solution sulfurique incolore*, et ne se colorant pas à la longue ou par l'addition d'acide azotique.

A. Une trace du produit d'évaporation de la benzine instillée dans l'œil d'un animal (de préférence un chat) détermine la dilatation de la pupille.

La solution sulfurique répand, lorsqu'on la chauffe légèrement, une odeur rappelant celle des fleurs de prunier et de spirœa: la solution aqueuse du produit laissé par l'évaporation de la benzine n'est pas précipitée par le chlorure platinique — ATROPINE.

La solution sulfurique ne répand pas d'odeur caractéristique lorsqu'on la chauffe: la solution aqueuse du produit laissé par l'évaporation de la benzine précipite par le chlorure platinique, dont il faut avoir grand soin de ne pas ajouter un excès qui redissoudrait le précipité — HYOSCIAMINE.

B. Le résidu d'évaporation de la benzine ne produit pas de dilatation de la pupille.

La solution sulfurique additionnée d'un cristal de chromate acide de potassium prend une coloration bleue passant au violet puis au rouge violacé : la solution aqueuse du résidu d'évaporation de la benzine injectée sous la peau de la cuisse d'une grenouille détermine des accès tétaniques — STRYCHNINE.

La solution sulfurique ne bleuit pas sous l'influence du chromate acide de potassium, elle devient fluorescente, par addition d'eau : si l'on ajoute à une trace du produit d'évaporation de la benzine quelques gouttes d'eau de chlore puis de l'ammoniaque en léger excès, on obtient une coloration vert émeraude — QUININE.

La solution sulfurique n'est pas bleuie par le chromate acide de potassium : elle ne devient pas fluorescente par addition d'eau, et ne donne rien (ou seulement un trouble blanchâtre) par l'action de l'eau de chlore puis de l'ammoniaque — CINCHONINE.

2° *Solution sulfurique incolore*, mais se colorant en rose ou en violet bleu après quelque temps, ou bien prenant, sous l'influence de l'acide azotique, une coloration bleu violacé, ou rouge de sang, ou rouge brun.

Le résidu de l'évaporation de la benzine donne une solution incolore avec de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau : cette solution prend une coloration rouge foncé lorsqu'on la chauffe (de manière à concentrer l'acide) ; l'addition, après refroidissement, d'une trace d'acide azotique, fait passer la coloration au violet. La solution du résidu benzinique dans l'acide sulfurique dilué est précipitée par l'ammoniaque — NARCOTINE.

La solution sulfurique d'abord incolore devient bleu violeté après vingt-quatre heures, ou mieux lorsqu'on la chauffe avec précaution : le réactif de Fröhde donne avec le résidu d'évaporation de la benzine une solution vert brunâtre devenant bleu indigo après quelque temps : la solution du résidu benzinique dans l'acide sulfurique dilué n'est pas précipitée par l'ammoniaque en excès — CODÉINE.

3° *Solutions sulfuriques colorées*. Les indications que l'on peut tirer de la coloration de ces solutions sulfuriques sont des moins précises : il est toutefois important de remarquer que les substances capables de donner des colorations sont beaucoup moins intéressantes au point de vue toxicologique que celles qui viennent d'être signalées.

Solution sulfurique jaune et conservant cette couleur — *produit accompagnant l'aconitine (dans les aconits) ou provenant d'une altération de cet alcaloïde*.

Solution sulfurique jaune devenant ensuite d'un rouge intense — *Sabadilline (accompagnant la vératrine dans la cévadille)*.

Solution sulfurique rouge foncé : la solution du résidu benzinique dans l'acide sulfurique dilué est incolore et précipite par l'ammoniaque — *Thébaïne*.

Solution sulfurique bleue — *Impuretés qui accompagnent la papavérine du commerce*.

2° *Résidu amorphe.***Réactions données par l'addition au résidu cristallin d'une à deux gouttes d'acide sulfurique à 66° pur :**

1° *Solution sulfurique incolore* ou à peine colorée en rose ou en jaune.

Une petite quantité d'acide azotique à 1,3 de densité colore la solution en rouge intense, puis en orangé, après un temps assez court, et la coloration passe finalement au jaune : cette solution jaune passe au rouge violacé sous l'influence des agents réducteurs (chlorure stanneux — sulfure d'ammonium) — BRUCINE.

La solution sulfurique, d'abord presque incolore, prend peu à peu une teinte rouge qui va en s'accroissant ; la solution incolore devient assez rapidement rouge sous l'influence de quelques gouttes d'une dissolution d'hypochlorite de chaux : une trace du résidu d'évaporation de la benzine appliquée sur la conjonctive d'un animal détermine une contraction notable de la pupille — ESÉRINE (Physostygmine).

2° *Solution sulfurique colorée d'abord en jaune, puis en rouge plus ou moins nuancé de brun ou de violet*.

A. Une partie du résidu d'évaporation de la benzine dissoute dans quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré et porté à l'ébullition pendant une ou deux minutes prend une magnifique coloration rouge cerise persistant très longtemps sans s'altérer.

Le résidu d'évaporation de la benzine dissous dans une trace de solution d'acide citrique et injecté sous la peau de la cuisse d'une grenouille détermine des vomissements ; et, à forte dose, des accès tétaniques — VÉRATRINE.

Le résidu benzinique employé comme ci-dessus n'a pas d'action sur les grenouilles — SABATRINE ET SABADILLINE.

B. La solution chlorhydrique préparée comme en A reste incolore à l'ébullition.

La solution sulfurique exposée aux vapeurs de brome prend une coloration rouge clair très fugace — (*Alcaloïdes du Delphinium staphisagria*) DELPHINE.

La solution sulfurique, d'abord peu colorée, devient brun ou rouge brun (si elle renferme une proportion relativement forte d'alcaloïde) ; puis, sa coloration s'éclaircit et devient rouge violacé (il se produit quelquefois des stries nettement violettes sur les bords du liquide) et passe finalement au brun clair après vingt-quatre heures : une petite quantité de résidu benzinique chauffé dans un verre de montre avec de l'acide phosphorique concentré prend une coloration rouge passant au violet quand on agite le mélange ; les vapeurs de brome colorent lentement en brun la solution sulfurique — ACONITINE — et alcaloïdes retirés des diverses variétés d'aconit (Népaline, Napelline, Acolyctine, etc.) ainsi que les produits d'altération de l'aconitine.

3° *Solution sulfurique immédiatement colorée*.