

III. **Réactif de Bouchardat** (Iodure de potassium ioduré). — Eau distillée 100 grammes, iodure de potassium 10 grammes, iode 5 grammes. Précipités de couleur kermès avec les solutions neutres ou très légèrement acides de strychnine, de quinidine, de brucine, de cinchonine, de berbérine, d'aconitine, de vératrine, de morphine, de narcotine, de codéine, de papavérine, de thébaine, de conicine, de colchicine, de delphine. Précipités rouge brun avec la quinine, l'atropine et la nicotine : cette dernière base, lorsqu'elle est très pure, donne d'abord un précipité jaune qui prend une couleur kermès sous l'influence d'un excès de réactif.

IV. — Les chlorures d'or et de platine donnent des chlorures doubles, combinaisons définies susceptibles de cristalliser avec la plupart des alcaloïdes.

Un grand nombre d'autres réactifs ont été proposés pour précipiter les solutions plus ou moins étendues des sels d'alcaloïdes : phosphotungstate de soude (Scheibler), acide phospho-antimonique (Schulze), iodure double de bismuth et de potassium (Dragendorff), iodure double de cadmium et de potassium (Marmé), argento-cyanure de potassium, platino-cyanure de potassium, chlorure mercurique, bichromate de potasse, acide picrique, tannin ; nous ne ferons que les mentionner.

B. — Réactifs par coloration

Les réactions par coloration sont très délicates à effectuer et demandent, pour être faites avec succès, une grande habitude de ce genre de travail. Il faut être familiarisé à l'avance au moins avec les réactions des principaux alcaloïdes et opérer toujours comparativement et dans les mêmes conditions. On laisse tomber une à deux gouttes d'un réactif sur un verre de montre placé sur une feuille de papier blanc et contenant le résidu de l'évaporation du dissolvant de l'alcaloïde (benzine, chloroforme, etc.). La solution doit renfermer l'alcaloïde dans un état de pureté aussi parfait que possible pour éviter des colorations dues à la présence de matières étrangères. Ces essais doivent être faits à la lumière du jour : il est important d'observer les colorations à plusieurs reprises et à des intervalles de temps assez considérables.

I. **Acide sulfurique pur à 66°**. — L'acide employé ne doit pas renfermer de trace d'acide nitrique.

Curarine. — Couleur rouge très belle, passant au rouge violet, puis pâlissant après cinq à six heures.

Emétine. — Coloration brun verdâtre, se produisant très lentement.

Pipérine. — Couleur jaune clair, passant au brun foncé et devenant vert brunâtre après vingt-quatre heures.

Cubébine. — L'alcaloïde prend une teinte ardoisée ; l'acide prend une coloration rouge carmin persistant pendant vingt-quatre heures.

Berbérine. — Couleur vert olive sale, s'éclaircissant après quinze à vingt heures.

Aconitine. — Couleur jaune brunâtre clair, passant au brun rouge violacé, au violet, puis au brun chevreuil après vingt-quatre heures.

Vératrine. — Coloration jaune passant rapidement à l'orangé, puis au rouge sang, et, au bout d'une demi-heure, au rouge carmin le plus vif et persistant longtemps.

Narcotine. — Coloration jaune clair après quelques instants ; rouge à chaud, et passant au violet à une température d'environ 200°.

Codéine. — Coloration bleue se développant très lentement (souvent au bout de plusieurs jours).

Papavérine. — Coloration bleue ou bleu violacé avec l'alcaloïde du commerce et impur : la papavérine complètement purifiée ne se colore pas.

Thébaïne. — Coloration rouge sang passant à l'orangé.

Narcéine. — Coloration grisâtre passant au rouge sanguin.

Colchicine. — Coloration jaune bouton d'or, persistant longtemps.

Delphine. — Coloration brun rouge clair, persistant longtemps.

Solanine. — Coloration rouge clair, passant au brun clair après vingt heures.

Digitaline. — Coloration brun foncé, puis rouge brunâtre, fonçant après quelques heures et devenant rouge cerise après quinze heures.

Un grand nombre de glucosides sont également colorés par l'acide sulfurique : la salicine, la populine, la phloridzine se colorent en rouge ; la séné-gine, la smilacine, l'hespérine, la limonine en jaune rougeâtre ; la syringine et la ligustrine en violet.

La crocine, matière colorante du safran, passe au bleu indigo foncé sous l'influence de l'acide sulfurique ; l'élatérine, la colocynthine, la convolvuline, la jalapine, prennent des colorations variant du jaune au rouge brun.

La strychnine, la quinine, la quinidine, la brucine, la cinchonine, la caféine, la théobromine, l'atropine, la morphine, la nicotine, la conicine, restent tout à fait incolores.

II. **Réactif d'Erdmann** (Acide sulfurique à 66 degrés, 100 grammes, additionnés de 10 gouttes d'une solution aqueuse à 1/2 p. 100 d'acide azotique à 1,25 de densité). — Les colorations sont les mêmes que celles de l'acide sulfurique pur avec un grand nombre d'alcaloïdes ; seulement les successions de coloration sont, en général, plus rapides et plus prononcées : la codéine, par exemple, prend beaucoup plus rapidement la coloration bleue.

Brucine. — Coloration rouge devenant rapidement très foncée.

Emétine. — Coloration vert brunâtre, passant au vert, puis à l'orangé.

Chélidonine. — Coloration verte.

Colchicine. — Coloration bleu violacé, passagère.

III. **Réactif de Fröhde** (Acide sulfurique concentré pur 100 centimètres cubes, molybdate de sodium 10 centigrammes). — Ce réactif donne des colorations remarquables avec certains alcaloïdes.

Brucine. — Coloration rouge, passant rapidement au jaune, puis décoloration après vingt-quatre heures.

Quinine. — L'alcaloïde se colore en vert puis se décolore : la solution de-

vient verte au bout d'une heure et cette teinte persiste pendant vingt-quatre heures (même réaction pour la quinidine).

Pipérine. — Coloration jaune, puis brune, puis noire; après vingt-quatre heures, solution brune renfermant un dépôt floconneux.

Émétine. — Coloration rouge passant rapidement au vert.

Berbérine. — Solution vert brunâtre, passant au brun après un quart d'heure, et laissant déposer après vingt-quatre heures un dépôt floconneux.

Aconitine. — Solution jaune brunâtre qui se décolore.

Vératrine. — Coloration jaune gomme-gutte, passant au rouge cerise et persistant pendant vingt-quatre heures.

Morphine. — Coloration violette magnifique : la solution devient verte, puis vert brunâtre, puis jaune et redevient bleu violet après vingt-quatre heures.

Narcotine. — Coloration verte passant rapidement au vert brunâtre, puis au jaune, enfin au rouge.

Codéine. — Solution d'un vert sale, devenant ensuite bleu royal; après vingt-quatre heures la teinte est devenue jaune.

Papavérine. — Solution verte, passant au violet puis au rouge cerise.

Thébaïne. — Solution orangée se décolorant après vingt-quatre heures.

Narcéine. — Coloration brune passant successivement au vert, au rouge puis au bleu.

Nicotine. — Coloration jaune, passant à la longue au rouge.

Conicine. — Coloration jaune clair.

Colchicine. — Coloration vert jaunâtre, passant au rouge violet sale, puis redevenant jaune.

Solanine. — Coloration franche rouge cerise, passant au brun rougeâtre, puis au jaune, et laissant déposer, après vingt-quatre heures, des flocons noirs nageant dans un liquide vert.

Digitaline. — Coloration orangée foncée, passant rapidement au rouge cerise, puis au brun foncé après une demi-heure; après vingt-quatre heures, solution jaunâtre dans laquelle nagent des flocons noirs.

Certains glucosides sont également colorés par le réactif de Fröhde.

Salicine. — Coloration violette, passant au rouge cerise longtemps persistant.

Colocynthine. — Coloration rouge cerise, très vive après quelque temps et passant peu à peu au brun roux.

Phloridzine. — Coloration bleu royal, très fugace.

Ononine, rouge franc; *élatérine*, jaune; *populine*, violet; *syringine*, rouge de sang passant au violet.

La strychnine, la cinchonine, la caféine, la théobromine, l'atropine, ne sont pas colorées.

IV. **Acide azotique pur de densité 1,4**. — Il est important que l'acide azotique ait exactement la densité 1,4 (41°,5 Baumé) et qu'il soit exempt de vapeurs nitreuses, sans quoi les colorations obtenues peuvent être très différentes.

Brucine. — L'alcaloïde se colore en rouge, se dissout et la solution prend une teinte orangée.

Strychnine. — Solution jaune clair, fonçant peu à peu (d'abord rouge lorsqu'elle renferme des traces de brucine).

Curarine. — Coloration pourpre.

Émétine. — Coloration orangée, passant au jaune clair.

Pipérine. — L'alcaloïde prend une coloration orangée, il se dissout lentement et donne une solution jaune verdâtre.

Cubébine, solution jaune; *berbérine*, solution brune très foncée.

Atropine. — Coloration brune de l'alcaloïde; liquide incolore.

Aconitine. *Vératrine*. — Solution jaune très peu colorée, ne se modifiant pas.

Morphine. — Solution orangée, s'éclaircissant et passant au jaune clair.

Codéine, *thébaïne* et *narcéine*, solution jaune; *narcotine*, solution jaune, se décolorant peu à peu; *papavérine*, solution jaune passant peu à peu à l'orangé foncé.

Nicotine. — Solution faiblement jaunâtre lorsque l'alcaloïde est en très petite proportion. En quantité plus considérable, coloration violette, passant au rouge sang, puis décoloration assez rapide.

Conicine. — Solution incolore (jaune s'il y a une assez forte proportion d'alcaloïde) : avec l'acide azotique fumant, coloration violet bleuâtre, passant à l'orangé.

Colchicine. — Magnifique coloration violet bleu, passant rapidement au violet rouge, au rouge brun, puis au jaune.

Solanine. — Solution incolore, prenant peu à peu une teinte d'un beau bleu.

La quinine, la quinidine, la cinchonine, la caféine, la théobromine, la digitaline, la delphine, ne donnent pas de coloration.

V. **Réactif de Mandelin** (Solution de Vanadate d'ammonium dans l'acide sulfurique). — Un élève du professeur Dragendorff, M. Mandelin, vient de proposer récemment ce réactif qui donne des réactions colorées comparables à celles du réactif de Fröhde. Ses réactions sont surtout caractéristiques avec les alcaloïdes suivants :

Aspidospermine, berbérine, gelsémine, narcotine, solanine, strychnine.

Cette réaction est très délicate et varie avec la concentration du réactif et le degré d'hydratation de l'acide.

La solution préparée avec vanadate d'ammonium 2 grammes et acide sulfurique à 66° 100 grammes donne les colorations suivantes :

Aconitine. — Coloration brun clair.

Brucine. — Coloration rouge jaunâtre, puis orangée, puis décoloration.

Codéine. — Coloration vert bleuâtre avec une quantité assez considérable d'alcaloïde.

Colchicine. — Coloration bleu verdâtre, puis verte, puis brun violacé.

Morphine. — Coloration rouge violacé.

Narcéine. — Coloration brune, passant au violet, puis à l'orangé.

Narcotine. — Coloration cinabre, passant au rouge brun, puis au rouge carmin.

Solanine. — Coloration orangé jaune, passant au brun, puis au rouge cerise, enfin au violet après quelques heures.

Strychnine. — Coloration violet bleu, passant au bleu violacé, puis au violet rouge.

Vératine. — Coloration jaune, passant à l'orangé, puis au rouge carmin, enfin au rouge pourpre après vingt-quatre heures.

Digitaline. — Coloration rouge brunâtre.

Gelsemine. — Coloration violette intense.

Atropine. — Coloration jaune.

VI. — Les solutions de sélénite et de séléniat d'ammonium dans l'acide sulfurique donnent également lieu à des colorations avec les alcaloïdes : M. Ph. Lafon a signalé tout récemment la coloration verte (sensible au dixième de milligramme) que donnent la codéine et la morphine avec une solution de :

Sélénite d'ammonium.....	1 gramme.
Acide sulfurique à 66°.....	20 cent. cubes.

Cette coloration se produit également avec le séléniat d'ammonium, mais elle est plus sensible et plus intense avec le sélénite.

Toutes les réactions que nous venons de passer en revue devront toujours être faites comparativement sur l'alcaloïde que l'on essaye de caractériser et sur ce même alcaloïde pur; ou, mieux encore, extrait, dans les mêmes conditions opératoires, des organes d'un animal sur lequel on aura étudié auparavant son action physiologique.

Toutes les réactions, par précipitation et par coloration, que nous venons de passer en revue ne suffisent pas à elles seules pour caractériser avec certitude un alcaloïde : les réactions par précipitation sont trop générales, et celles par coloration ne sont pas suffisamment exclusives pour qu'on puisse les considérer comme indiscutables. De plus, un grand nombre des substances que l'on est exposé à rencontrer et à isoler, dans les recherches toxicologiques, donnent des réactions concordant d'une façon plus ou moins complète avec celles que nous venons de passer en revue : il nous suffira de citer les peptones naturelles ou artificielles, des composés amidés ou des alcaloïdes existant normalement dans l'organisme, tels que la taurine, la créatine, la lécithine et surtout les ptomaines, pour faire comprendre avec quelle réserve doivent être acceptées les indications fournies par les réactifs dont nous venons de faire l'étude, et pour justifier ce que nous avons déjà dit, à savoir que la *preuve chimique doit toujours être confirmée par la preuve physiologique.*

Il est quelques rares alcaloïdes dont les réactions chimiques sont assez précises; mais, dans la grande majorité des cas, il faut chercher à isoler la plus forte quantité possible du poison, afin de l'étudier *en nature*, et de pouvoir effectuer, avec le produit purifié, des expériences physiologiques qui achèvent

d'entraîner la certitude. Malheureusement, en raison de la toxicité considérable d'un grand nombre d'alcaloïdes, ce desideratum peut être assez rarement réalisé.

Il nous reste maintenant à étudier plus spécialement un certain nombre d'alcaloïdes constituant des poisons qu'il est assez facile de se procurer et dont l'emploi a été mis à profit dans un but criminel. Nous parlerons seulement des plus importants, les bornes de cette étude ne nous permettant pas de l'étendre à des composés certainement intéressants au point de vue toxicologique, mais dont la médecine légale n'a pas eu jusqu'alors à s'occuper par suite de leur rareté.

§ I. — Alcaloïdes volatils.

Nicotine

Les différentes variétés de tabac (genre *Nicotiana*) renferment une proportion variable (de 2 à 10 p. 100) d'un alcaloïde volatil, mélangé à un camphre particulier, cristallisable, à une substance résineuse et à une huile essentielle odorante.

La *NICOTINE* pure constitue un liquide légèrement oléagineux, incolore, se colorant facilement à l'air et à la lumière, un peu plus lourd que l'eau ($D = 1011$), bouillant de 243 à 245, et ne se solidifiant pas à -30° à moins qu'il ne contienne une notable proportion d'eau : dans ce cas, on voit apparaître de larges cristaux qui paraissent être un hydrate. Elle dévie fortement à gauche le plan de la lumière polarisée ($[\alpha]_D = -161.7$) et cette déviation diminue notablement par le fait de sa dissolution dans l'eau ou l'alcool : tandis que la nicotine libre dévie à gauche, ses sels dévient à droite le plan de la lumière polarisée. Elle est miscible en toutes proportions à l'eau, à l'alcool et à l'éther, et très soluble dans la ligroïne, la benzine, le chloroforme. C'est une base puissante, bleuisant énergiquement le papier de tournesol et précipitant les oxydes métalliques de leurs combinaisons salines, sauf les oxydes alcalins et alcalino-terreux. Elle forme avec les acides des combinaisons facilement altérables en présence d'un excès d'acide : le chlorhydrate est plus volatil que la base elle-même; il est soluble dans l'alcool absolu et insoluble dans l'éther. L'oxalate est également soluble dans l'alcool. Le chloroplatinate peut cristalliser en prismes rhomboïdaux obliques.

Réactions caractéristiques. — La nicotine chauffée au bain-marie avec de l'acide chlorhydrique prend une coloration rouge violacé.

Le *chlorure de platine*, ajouté à une solution très légèrement acide, donne un précipité blanc jaunâtre, amorphe, qui se redissout à chaud et reparait sous forme de cristaux jaunes par le refroidissement. Une solution très acide de chlorhydrate ne se trouble pas immédiatement par le refroidissement, mais elle abandonne après quelque temps un précipité bien cristallisé.

L'*iodure de potassium ioduré* donne avec les sels de nicotine un précipité brun se transformant en gouttelettes huileuses qui prennent peu à peu l'ap-