

---

Dépôt Institutionnel de l'Université libre de Bruxelles /  
Université libre de Bruxelles Institutional Repository  
**Thèse de doctorat/ PhD Thesis**

**Citation APA:**

De Laet, M. (1921). *L'identification médico-légale des alcaloïdes par la spectrographie* (Unpublished doctoral dissertation). Université libre de Bruxelles, Faculté de Médecine – Médecine, Bruxelles.

**Disponible à / Available at permalink :** <https://dipot.ulb.ac.be/dspace/bitstream/2013/297612/3/67a13eca-3e54-467b-8f93-a32b15a02751.txt>

---

(English version below)

Cette thèse de doctorat a été numérisée par l'Université libre de Bruxelles. L'auteur qui s'opposerait à sa mise en ligne dans DI-fusion est invité à prendre contact avec l'Université (di-fusion@ulb.be).

**Dans le cas où une version électronique native de la thèse existe, l'Université ne peut garantir que la présente version numérisée soit identique à la version électronique native, ni qu'elle soit la version officielle définitive de la thèse.**

DI-fusion, le Dépôt Institutionnel de l'Université libre de Bruxelles, recueille la production scientifique de l'Université, mise à disposition en libre accès autant que possible. Les œuvres accessibles dans DI-fusion sont protégées par la législation belge relative aux droits d'auteur et aux droits voisins. Toute personne peut, sans avoir à demander l'autorisation de l'auteur ou de l'ayant-droit, à des fins d'usage privé ou à des fins d'illustration de l'enseignement ou de recherche scientifique, dans la mesure justifiée par le but non lucratif poursuivi, lire, télécharger ou reproduire sur papier ou sur tout autre support, les articles ou des fragments d'autres œuvres, disponibles dans DI-fusion, pour autant que :

- Le nom des auteurs, le titre et la référence bibliographique complète soient cités;
- L'identifiant unique attribué aux métadonnées dans DI-fusion (permalink) soit indiqué;
- Le contenu ne soit pas modifié.

L'œuvre ne peut être stockée dans une autre base de données dans le but d'y donner accès ; l'identifiant unique (permalink) indiqué ci-dessus doit toujours être utilisé pour donner accès à l'œuvre. Toute autre utilisation non mentionnée ci-dessus nécessite l'autorisation de l'auteur de l'œuvre ou de l'ayant droit.

----- **English Version** -----

This Ph.D. thesis has been digitized by Université libre de Bruxelles. The author who would disagree on its online availability in DI-fusion is invited to contact the University (di-fusion@ulb.be).

**If a native electronic version of the thesis exists, the University can guarantee neither that the present digitized version is identical to the native electronic version, nor that it is the definitive official version of the thesis.**

DI-fusion is the Institutional Repository of Université libre de Bruxelles; it collects the research output of the University, available on open access as much as possible. The works included in DI-fusion are protected by the Belgian legislation relating to authors' rights and neighbouring rights. Any user may, without prior permission from the authors or copyright owners, for private usage or for educational or scientific research purposes, to the extent justified by the non-profit activity, read, download or reproduce on paper or on any other media, the articles or fragments of other works, available in DI-fusion, provided:

- The authors, title and full bibliographic details are credited in any copy;
- The unique identifier (permalink) for the original metadata page in DI-fusion is indicated;
- The content is not changed in any way.

It is not permitted to store the work in another database in order to provide access to it; the unique identifier (permalink) indicated above must always be used to provide access to the work. Any other use not mentioned above requires the authors' or copyright owners' permission.

---

340.6.08  
L 189

# L'identification médico-légale des alcaloïdes par la spectrographie

PAR

le D<sup>r</sup> MAURICE DE LAET.

Assistant à l'Université libre  
de Bruxelles

---

Travail fait à l'Institut de Médecine légale de l'Université  
de Bruxelles.

---

(Thèse présentée à la Faculté de Médecine de l'Université  
de Bruxelles pour l'obtention du grade de docteur spécial.)



BRUXELLES

IMP. VEUVE FERDINAND LARCIER

26-28, rue des Minimes

1921

## LA VALEUR DES MOYENS ACTUELS DE DIAGNOSTIC DANS LES EMPOISONNE- MENTS PAR ALCALOÏDES.

### I. — LES SIGNES CLINIQUES.

L'opinion générale émet l'hypothèse d'empoisonnement lorsqu'un individu, bien portant en apparence, présente soudainement des symptômes morbides graves qui mettent sa vie en danger ou se terminent par la mort.

C'est, en effet, l'ensemble des manifestations symptomatologiques qui constituent le premier élément du diagnostic.

Dans l'immense majorité des cas, surtout s'il s'agit de poisons tels que les alcaloïdes, le toxique pénètre dans l'organisme par ingestion. Les cas où des poisons, le plus souvent des anesthésiants ou des narcotiques, ont provoqué des accidents graves après avoir été injectés sous la peau ou dans une séreuse, sont isolés et n'ont guère donné lieu à des recherches sur les causes de la mort : le diagnostic étant posé par les commémoratifs eux-mêmes.

La symptomatologie d'un empoisonnement après ingestion du toxique suit, d'une façon très générale, un processus assez régulier. Des nausées, des vomissements ou de la diarrhée témoignent rapidement de la violente réaction du tube digestif.

Ensuite viennent des troubles circulatoires, respiratoires et nerveux, très variables de nature, parfois simultanés, quelquefois isolés qui, au point de vue médico-légal, ne présentent qu'un seul trait d'une certaine valeur : leur rapide gravité.

L'empoisonnement lent est, en effet, extrêmement rare en médecine légale et cette rareté relève précisément du fait que, la soudaineté des symptômes faisant défaut, rien ne permet de les différencier *a priori* de ceux d'une maladie ressortant de la pathologie médicale.

On a, cependant, et depuis très longtemps, multiplié les observations cliniques d'empoisonnement et, lorsque la physiologie l'a permis, en les complétant des données expérimentales, on a tenté de définir pour un certain nombre de poisons, une ou plusieurs propriétés caractéristiques qui permettraient de les reconnaître dans leurs manifestations morbides.

Dès l'origine de la science des poisons, c'est-à-dire dès les premiers temps de l'art de guérir, les médecins se sont attachés à décrire minutieusement les symptômes de tous les empoisonnements ou de toutes les affections qu'ils prirent pour tels, rencontrés au cours de leur carrière. Et c'est ainsi que naquirent les classifications cliniques des poisons, successivement modifiées à chaque nouvelle conquête de la pathologie.

ORFILA (1818), puis FODÉRÉ (1831) divisent les poisons en six classes où l'on voit les irritants, corrosifs ou escharrotiques, les astringents, les âcres, les stupéfiants ou narcotiques, les narcotico-âcres et les putréfiants.

Un peu plus tard, CHRISTISON estime qu'il y a lieu de supprimer la classe des putréfiants d'ORFILA. A son avis, aucun poison ne peut produire la putréfaction des êtres vivants. Les corps rangés habituellement dans cette classe peuvent être rapprochés de ceux qu'on groupe sous le nom d'irritants...

TAYLOR ne veut reconnaître que deux grandes classes de poisons : les irritants et les névrotiques. Les premiers, s'ils sont « irritants purs », n'exercent pas d'action destructive sur les tissus avec lesquels ils sont en contact ; s'ils sont « corrosifs », ils détruisent au contraire ces tissus. Les seconds agissent sur le système nerveux et sont, selon leur mode d'action, narcotiques, narcotico-irritants, spinaux, cérébro-spinaux.

TARDIEU, lui, tente de se montrer plus prudent. Il estime

qu'il y a si peu de caractères communs permettant de définir les poisons qu'il va jusqu'à dire « que la science des poisons n'existe pas, parce que les poisons ne constituent pas un ordre ou groupe naturel dont l'essence puisse être définie ou caractérisée ». — Et cependant TARDIEU, qui fait de ses « Etudes sur les empoisonnements » un important traité de toxicologie, et qui y critique les classifications de ses prédécesseurs, en propose une, à son tour, également basée sur la symptomatologie... — « Rien, à vrai dire, écrit-il, n'était plus séduisant, que de distinguer les poisons d'après leurs effets sur les éléments anatomiques des tissus et que de les classer en poisons nerveux, cérébraux, ou spinaux, ou cérébro-spinaux; en poisons musculaires ou en poisons hématiques. Mais, outre que les observations les plus récentes et les mieux faites ne nous donnent pas encore, pour chaque espèce de poison, la caractéristique de cette action, il y aurait une objection capitale à faire à une semblable base de classification : c'est qu'elle serait radicalement fautive, en ce sens qu'elle suppose l'unité là où règne la complexité la plus manifeste et qu'elle isole arbitrairement une partie des effets des poisons. Il n'y en a pas, en effet, même de ceux que l'on a le mieux spécifiés, qui n'intéressent à la fois plusieurs systèmes; pas de poisons musculaires, par exemple, sans action sur les centres nerveux. Si ingénieuses que puissent être ces vues, elles ne pourraient prévaloir dans une étude dogmatique ni diriger utilement le médecin légiste. »

Néanmoins, TARDIEU groupe les poisons en cinq catégories : les irritants ou corrosifs, les hyposthénisants ou cholériformes, les stupéfiants, les narcotiques et les tétaniques.

Cette classification devait avoir le sort fait aux précédentes.

En 1887, RABUTEAU se demande avec justesse ce « que signifie cette classe de stupéfiants, quels caractères peuvent servir à distinguer les poisons de cette classe et à différencier les empoisonnements par les poisons stupéfiants des empoisonnements par les poisons hyposthénisants. On a appliqué jadis, écrit encore RABUTEAU, l'épithète de stupéfiants aux substances les plus diverses, à l'opium que l'on considérait comme un narcotique, aux solanées vireuses, à l'aconit, au

curare, à la fève de Calabar, au plomb, au chloroforme. Quant aux hyposthénisants, ces poisons qui dépriment les forces vitales, ils sont bien plus nombreux que ne l'admet TARDIEU...

BROUARDEL (1902) ne veut plus prendre en considération aucune de ces classifications. Il ne leur voit, à juste titre, aucune valeur pratique en médecine légale, mais il ne se détache point encore tout à fait de la conception qui cherche la détermination du poison en s'inspirant des données de la clinique, puisqu'il écrit : « ... Le médecin doit connaître les effets toxiques des diverses substances et pour cela avoir étudié leurs actions physiologiques, car celles-ci dominent leur recherche en médecine légale ».

Si l'on revoit d'un coup d'œil la faveur décroissante dont a joui, au cours du siècle dernier, l'étude de la symptomatologie des empoisonnements, il apparaît clairement qu'au fur et à mesure que d'autres méthodes de recherche naissaient et s'affirmaient, l'insuffisance de l'observation clinique se montrait plus évidente.

Du reste, la littérature médico-légale est assez riche en observations qui montrent le réel danger qu'il y a à demander aux commémoratifs morbides des éléments d'un diagnostic précis.

Très nombreux sont les cas où l'empoisonnement a été confondu avec une affection médicale naturelle, et surtout où l'hypothèse d'intoxication fut émise à tort sur la foi de l'allure du tableau morbide.

Le premier cas est assurément le moins fréquemment connu, puisque sa mise en évidence exige l'apparition souvent fortuite d'éléments particuliers qui viennent attirer l'attention de la justice et orienter l'enquête vers la recherche d'un empoisonnement là où tout avait fait croire à une maladie d'une autre origine.

Comme nous le disions plus haut, si l'empoisonnement est lent, cette confusion est certaine quand on ne dispose que des éléments sémiologiques. Qui reconnaîtra dans une cachexie lente avec inappétence et troubles intestinaux l'empoisonnement lent par l'opium? Où trouvera-t-on dans un syndrome de troubles digestifs avec manifestations cutanées

ou neuro-motrices, le signe spécial qui fera poser le diagnostic d'arsenicisme chronique; et si un malade présente de l'asthénie et de l'arythmie cardiaques progressives, songera-t-on immédiatement qu'il est lentement empoisonné par la digitale?

Nous ne citerons, à titre d'exemples, que quatre cas, célèbres, pour illustrer notre opinion.

Dans l'affaire Rachel Galtié (l'empoisonneuse de Saint-Clar) il fut établi que l'accusée put empoisonner par l'arsenic son mari, sa grand'mère et son frère avant que l'attention n'ait été attirée sur ses faits et gestes. La première victime avait cependant présenté des symptômes gastro-intestinaux suraigus et le médecin appelé auprès du malade accepta l'hypothèse, adroitement donnée par la jeune veuve, que son mari était mort d'un excès de table. Le frère, une première fois empoisonné, présente des vomissements immédiatement après un repas pris chez sa sœur. Il rentre, malade, chez lui, et doit être admis d'urgence à l'hôpital où l'on prend pour un érythème iodique l'éruption de vésicules qui lui apparaît au bas-ventre. A peine rétabli, et, comme la première fois, au cours d'un repas chez sa sœur, il est repris des mêmes troubles cholériformes qui, cette fois, l'emportent.

Comme pour le mari, le médecin appelé à donner ses soins ne reconnaît ni les causes ni les caractères de la maladie.

En 1851, Hélène Jegado, jugée par la Cour d'assises de Rennes, était accusée d'avoir empoisonné sept personnes en 1850 et 1851. L'acte d'accusation tendait en outre à lui reprocher trente-six autres empoisonnements de 1833 à 1849. Ce n'est que sur le rapport des experts chimistes que purent se baser les conclusions de la Cour. Rien dans les antécédents symptomatologiques n'avait été relevé d'assez caractéristique. Hélène Jegado, condamnée à mort, fit l'aveu de tous ses crimes.

En 1887, la Cour royale de La Haye condamna à mort une femme Vanderlinden qui, à l'occasion de son métier de garde-malade, empoisonna le nombre formidable de cent et deux personnes dont vingt-sept moururent et quarante-sept furent gravement atteintes.

Nous pourrions multiplier les exemples de cette espèce. Tous ceux que nous avons cités se rapportent à l'arsenic, qui est un des poisons dont les effets morbides sont parmi les plus manifestes.

Il est dès lors hors de doute que des empoisonnements par alcaloïdes, dont la symptomatologie n'a rien de quelque peu spécifique, ont été commis et sont restés inconnus.

Nous ne ferons que rappeler à ce propos la célèbre affaire d'empoisonnement jugée à Anvers, en 1894, en cause de Marie Ablay, épouse Joniaux. Dans le but de se procurer de l'argent, cette femme empoisonna successivement sa sœur, son oncle et son frère, tous trois vraisemblablement, et certainement ce dernier, par la morphine. La symptomatologie fut si peu significative que, dans le cas de la sœur, deux médecins diagnostiquèrent, après examens consciencieux, une fièvre typhoïde avec phénomènes congestifs du cerveau ; dans le cas de l'oncle, deux autres praticiens virent une apoplexie cérébrale ; enfin, dans le cas du frère, on posa le diagnostic d'embarras gastro-hépatique. Si la clairvoyance et la courageuse initiative du directeur d'une des compagnies d'assurances intéressées n'avait provoqué l'enquête judiciaire, la faillite du diagnostic clinique aurait sans doute permis la mort d'autres victimes.

L'autre espèce d'erreur de diagnostic, celle qui consiste à prendre pour un empoisonnement une maladie suraiguë ou aiguë d'autre origine, a été bien plus fréquemment relevée et sa littérature, alimentée par des constatations d'autopsies, abonde d'observations. La plupart des auteurs classiques de médecine légale et de toxicologie se sont attachés à les réunir avec soin et à déterminer de cette façon les diverses affections que l'on peut plus ou moins facilement confondre avec des empoisonnements. On peut objecter sans doute qu'un certain nombre de ces erreurs ont leur origine dans un examen insuffisant du malade. Il faut cependant se rendre à l'évidence et reconnaître que dans la plupart des cas publiés dans les classiques, l'erreur a été commise après des scrupuleuses explorations cliniques.

C'est le tube digestif qui, dans ses affections aiguës, offre

le plus de prise à la confusion. TARDIEU cite plusieurs cas de choléra, de gastro-entérite, d'hémorragies intestinales, d'indigestions et même d'étranglement intestinal, de ruptures viscérales, de péritonites, de fièvre typhoïde, de congestion ou hémorragie cérébrale, où des poursuites judiciaires furent entamées à tort.

BROUARDEL ordonne cette question d'une façon beaucoup plus schématique. Il groupe en deux catégories les maladies entraînant souvent une mort rapide avec des symptômes qui peuvent en imposer pour un empoisonnement. Ce sont, d'après lui : les auto-intoxications et les ruptures viscérales. La mise en liberté de corps toxiques est la règle à l'état de santé. Elle s'exagère au cours d'un très grand nombre d'affections fébriles aiguës ou de maladies de la nutrition, principalement le coma diabétique. D'autre part, les voies d'élimination étant altérées, une production non excessive de ces poisons peut également suffire à déterminer une mort brusque. C'est le cas typique présenté par la crise d'urémie, moins souvent par l'étranglement intestinal.

Parmi les ruptures viscérales, celles qui, d'après BROUARDEL, peuvent provoquer une intervention judiciaire, c'est-à-dire celles qui offrent les trois caractères communs à presque tous les empoisonnements (début soudain, troubles gastro-intestinaux, issue rapidement mortelle) sont en grande majorité dues à des lésions d'organes abdominaux. C'est l'ulcère perforé de l'estomac ou du duodénum, la rupture de la vésicule biliaire ou de la trompe utérine ; bien plus rarement, ruptures cardio-vasculaires.

Il n'est pas besoin de dire que les conséquences de ces erreurs peuvent être extrêmement graves.

Nous en citerons deux exemples typiques.

Le premier, donné par OGIER, est celui qui concerne une femme D..., condamnée à Rouen, en 1887, pour crimes d'empoisonnements commis sur la personne de son mari et de son frère. Dans leur rapport, les experts, sur la foi des commémoratifs, avaient affirmé l'empoisonnement mais n'avaient pu déterminer la nature du poison. Six ans après la condamnation de la femme D..., BROUARDEL, DESCOUT et OGIER,

amenés à étudier le dossier d'une façon approfondie et à discuter des faits d'intoxications qui s'étaient produits dans la maison où étaient morts le frère et le mari de la condamnée, purent prouver que ces décès étaient dus, non à un crime mais à une asphyxie accidentelle par des gaz toxiques issus d'un four à chaux voisin. Ces constatations amenèrent la mise en liberté de la femme D...

Cet exemple rend objective l'opinion que nous émettions au début de ce chapitre, en attribuant aux manifestations morbides la simple valeur d'une indication sommaire mais non une orientation de diagnostic.

Un autre exemple est plus troublant encore. C'est la célèbre affaire Palmer-Cook (1856) où un médecin anglais, W. Palmer, accusé d'avoir empoisonné par la strychnine son ami Cook, fut condamné à mort, et pendu, sur la seule foi de ses antécédents de débauché et sur les symptômes convulsifs présentés successivement par la victime, peu de jours avant sa mort et au cours de son agonie. Les résultats de l'expertise toxicologique la plus minutieuse, faite sous la direction de TAYLOR, étaient cependant restés négatifs. Or, BROUARDEL, revisant le cas, releva dans les rapports deux faits importants : les deux crises convulsives survinrent chacune après un copieux repas largement arrosé ; les reins de la victime furent trouvés petits à l'autopsie et porteurs de plusieurs gommés syphilitiques. Ces deux constatations parurent suffisantes à BROUARDEL pour affirmer que la condamnation de Palmer était une erreur judiciaire, Cook étant mort d'une crise d'urémie.

Tel est l'état de nos moyens cliniques pour diagnostiquer un empoisonnement.

Il ressort de ce que nous venons d'en dire que, même si les symptômes ont pu être relevés d'une façon rigoureuse et objective, il y a déjà lieu de n'y attacher qu'une importance toute relative. Or, en médecine légale, ce cas est rarissime, les éléments de cet ordre apportés à l'expert par l'enquête résultent toujours de témoignages divers. Quelles qu'en soient les sources, l'étude de la psychologie du témoignage

a suffisamment démontré qu'on ne peut, en principe, accorder à ce mode d'investigation qu'une très faible valeur.

Et nous concluons, dès lors, qu'on ne saurait s'arrêter un seul instant à l'idée que la recherche de la symptomatologie dans un cas de mort suspecte peut apporter plus qu'une certaine part de présomptions à l'hypothèse d'empoisonnement en général. Mais, en aucun cas, cette recherche ne fournira d'indications plus précises et bien moins encore de certitude ; or, en matière de médecine légale, c'est à la précision et à la certitude que l'investigation doit tendre.

## II. — LES SIGNES FOURNIS PAR L'ANATOMIE PATHOLOGIQUE.

Sans doute, les aspects macroscopiques des lésions viscérales provoquées par les poisons ont vivement attiré l'attention des médecins légistes et chaque fois que cela fût possible les descriptions les plus minutieuses en ont été faites. Parfois, du reste, ces lésions sont assez caractéristiques pour orienter un diagnostic précis. Malheureusement seuls un certain nombre de poisons minéraux, principalement ceux qui ont une action corrosive ou caustique sur les tissus, offrent de semblables aspects.

Quant à l'empoisonnement par les alcaloïdes, le seul qui doive nous préoccuper ici, il ne laisse jamais aucune trace visible suffisante pour qu'on y attache une valeur quelconque. On ne saurait, en effet, compter, pour asseoir un diagnostic, sur la plus ou moins grande rigidité cadavérique qui succède à l'empoisonnement par la strychnine, la dilatation pupillaire dans la mort par l'atropine, la congestion gastro-intestinale sous l'effet de la nicotine, encore moins sur la stase sanguine des méninges et du cerveau, ou la cyanose, décrites à propos de presque tous les alcaloïdes. Tous ces symptômes appartiennent au moins autant aux morts après maladies infectieuses, cardio-rénales ou autres, et il est bien rare qu'un rapport d'expertise médico-légale y fasse appel.

Mal servis par l'anatomie macroscopique, si nous interrogeons l'histologie pathologique et si nous lui demandons des descriptions de lésions typiques ou des réactions histo-

chimiques pour caractériser l'empoisonnement par alcaloïdes, notre insuccès est plus grand encore. Plusieurs physiologistes ou anatomo-pathologistes ont étudié l'action de poisons sur la structure ou la fonction d'organes éliminateurs tels que le foie ou le rein. Aucun d'eux n'a décrit des aspects capables de fournir à la médecine légale des éléments de diagnostic. Tous les classiques de médecine légale et de toxicologie sont d'accord à ce sujet. D'une façon générale, les éléments nobles des organes intoxiqués présentent à des degrés variés toutes les formes de nécrose, mais rien n'a jusqu'à présent permis de rattacher l'une ou l'autre, en particulier, à tel ou tel alcaloïde.

Parfois, comme dans le travail de SUZUKI (1912) qui recherche, par l'action d'intoxications diverses, les localisations fonctionnelles du tube urinifère rénal, on trouve de courtes indications. SUZUKI, après avoir injecté de la cantharidine à des souris, rats et lapins, décrit une forte vacuolisation des cellules épithéliales des canalicules, mais il insiste sur le fait que le noyau reste longtemps intact. Dans d'autres intoxications, au contraire (sublimé, sels d'urane), l'altération des noyaux est plus rapide et elle revêt l'allure de tous les modes de nécrose qui peuvent être produits par un même corps toxique suivant le degré de l'empoisonnement. Ces dernières remarques de SUZUKI sont particulièrement intéressantes pour appuyer notre démonstration.

Il se présente naturellement à l'esprit que des recherches de ce genre, destinées à reconnaître dans chaque organe la trace microscopique propre à l'action de chaque alcaloïde toxique, rencontrent de très grandes difficultés.

Les premières résident dans le fait que la susceptibilité de chaque espèce animale à l'égard de tel ou tel poison est extrêmement variable. Pour être utiles, les recherches doivent donc être faites chez l'homme, dans des cas où la nature du poison est bien connue, avec la certitude qu'aucun état pathologique antérieur ne peut venir troubler les interprétations et surtout avec la possibilité de prélever et fixer les organes très peu de temps après la mort. Nous n'avons pas besoin d'insister pour montrer que ce concours de circonstances est réellement exceptionnel.

Une autre difficulté principale trouve son origine dans nos faibles connaissances sur la localisation des poisons.

Mieux documentés à ce sujet, les histopathologistes pourraient diriger leurs recherches avec plus de sûreté et de chances de succès, et les médecins légistes, utilisant les données fournies par les deux sources, physiologie et histologie, y trouveraient peut-être de précieuses indications.

L'étude de ces localisations, entreprise depuis longtemps déjà, a cependant enrichi nos connaissances de faits assez nombreux et bien établis. C'est à P. HÉGER que nous devons les premiers travaux à ce sujet (1873). La méthode physiologique expérimentée pour la première fois par P. HÉGER a montré que le foie retient, entre autres poisons, un grand nombre d'alcaloïdes tels que l'atropine, la cocaïne, la morphine, la nicotine, la strychnine.

En 1882, CH. BOUCHARD et, en 1887, ROGER ont confirmé ces recherches et ont montré que le foie neutralise la plupart des poisons en formant avec eux un complexe non toxique.

THOINOT et BROUARDEL (1900) complétèrent cette étude en montrant l'action neutralisante ou renforcement de certaines pulpes d'organes sur toute une série de poisons.

Le rôle du système nerveux semble plus considérable encore.

Dans sa thèse, LAROCHE (1911) décrit que, aussi bien que les poisons microbiens (toxine diphtérique, tétanique, poison du bacille tuberculeux, malléine), les poisons exogènes (strychnine, essences des boissons alcooliques, anaphylatoxine) se fixent sur le système nerveux, en des territoires différents pour des poisons à effets physiologiques différents. Il se constitue un complexe formé de tissu nerveux et de poison qui n'est autre qu'un poison secondaire. Le tissu nerveux est également capable d'absorber les antitoxines.

Déjà avant LAROCHE, WASSERMANN (1898), WIDAL et NOBÉCOURT (1898) avaient montré l'action élective de toxines telles que le poison tétanique ou la strychnine sur la substance nerveuse. Nous ne voulons pas étudier plus complètement ici cette question si captivante des affinités des poisons et des analogies frappantes qu'on relève à cet égard entre les toxines microbiennes et les poisons végétaux.

Restant placés au point de vue de la détermination des alcaloïdes, nous voulons montrer que si, à l'heure actuelle, aucune donnée fournie par la physiologie ou l'anatomie pathologique n'est pratiquement utilisable en médecine légale, rien n'autorise à croire que ces sortes de recherches, entreprises à notre point de vue, n'apporteraient pas des résultats d'un réel intérêt.

### III. — L'INVESTIGATION CHIMIQUE.

C'est à la chimie que nous devons presque tous les renseignements positifs sur lesquels nous puissions baser avec quelque certitude un diagnostic d'empoisonnement.

Depuis le début du siècle dernier, les progrès de cette science ont non seulement permis d'extraire un grand nombre de substances toxiques des viscères, mais encore ont apporté un certain nombre de réactions dont la plus ou moins grande spécificité sert à l'heure actuelle de critérium principal dans l'identification de ces poisons.

Les méthodes d'extraction des alcaloïdes ne sont guère suffisantes que depuis les recherches que notre compatriote STAS entreprit en 1850-51 à propos de la célèbre affaire Bocarmé. Le principe de cette méthode est basé sur la solubilité des alcaloïdes et corps voisins dans l'alcool fort, légèrement acidulé par l'acide tartrique. Après quelques purifications par distillation, le résidu d'évaporation, repris par l'eau, est alcalinisé et la solution est épuisée par l'éther. La plupart des alcaloïdes passent dans ce dernier dissolvant qu'on élimine par évaporation.

De nombreuses modifications de la méthode de STAS ont été proposées.

Parmi les principales d'entre elles, celle de OTTO, qui part du principe de la solubilité de beaucoup de glucosides et de matières colorantes en milieu *acide*, propose un premier épuisement étheré avant l'alcalinisation. La méthode de STAS-OTTO est celle qui a reçu des chimistes contemporains une consécration presque unanime.

« Quelle que soit la méthode employée, dit OGIER, on ne

doit pas se dissimuler que la recherche des alcaloïdes dans les cas d'empoisonnement offre de grandes difficultés ; c'est évidemment une tâche délicate que d'extraire de la masse relativement énorme d'un cadavre quelques milligrammes d'une substance active qui a pu se transformer en grande partie dans l'économie ou bien se détruire par la putréfaction. ... Mais d'une manière générale on peut dire que les causes d'erreur dans ces sortes de travaux tendent bien plus à nous dissimuler la présence d'alcaloïdes existant réellement dans les matières, qu'à nous faire croire à la présence d'alcaloïdes qui n'existent pas. On n'est jamais sûr, en somme, de pouvoir retrouver dans les viscères les traces d'un poison végétal qui a été sûrement absorbé, en sorte que l'expert, arrivé après de longs travaux à des résultats négatifs, doit simplement conclure qu'il n'a observé dans ses analyses aucun fait qui fasse croire à un empoisonnement par un alcaloïde, mais il n'est certes pas en droit d'affirmer que cet empoisonnement n'a pas eu lieu. »

Un grave inconvénient de la méthode de STAS-OTTO et des méthodes d'extraction similaires, est de retirer des viscères en putréfaction des substances souvent fortement toxiques développées dans les organismes vivants et surtout dans les cadavres à la faveur de fermentations, et dont l'existence, comme on le verra ultérieurement, apporte aux méthodes chimiques et physiologiques d'identification de très lourdes objections.

Ces substances de putréfaction, appelées ptomaines par SELMI, méritent que nous nous y arrêtions un instant. La toxicité des humeurs en putréfaction est connue depuis la plus haute antiquité. Il semble même que cette propriété ait été parfois utilisée. On n'oubliera pas que DIOSCORIDE, dans sa liste des substances toxiques, cite le « sang de taureau » probablement putréfié. On se souviendra aussi que, pour préparer leur célèbre poison, les criminels de la famille des Borgia saupoudraient, vraisemblablement d'acide arsénieux, la sérosité sanguinolente contenue dans la cavité abdominale d'un porc abandonné à une putréfaction avancée.

C'est en 1871 que, simultanément, GAUTHIER et SELMI

publièrent à ce sujet des recherches de la plus haute importance.

GAUTHIER démontrait que la putréfaction anaérobie de l'albumine donne naissance à une substance douée de propriétés alcaloïdiques. SELMI, de Bologne, fut chargé d'une contre-expertise dans le procès relatif à la mort du général Gibbone, dans les viscères duquel les premiers experts avaient cru trouver de la delphinine. SELMI reconnut, en effet, l'existence d'un poison présentant certains des caractères de cet alcaloïde, mais en différant toutefois par quelques points. C'est alors qu'il entreprit des expériences méthodiques sur la putréfaction des matières albumineuses qui l'amènèrent à y découvrir la formation de ces corps alcaloïdiques auxquels il a donné le nom de « ptomaïnes ».

Depuis SELMI, de nombreuses recherches ont été entreprises, surtout par BRIEGER, au sujet des ptomaïnes dont le nombre semble être considérable. GUARESHI (1896) en compte soixante-dix. Nous n'avons pas à nous étendre ici sur des considérations chimiques au sujet de ces substances. Nous nous préoccupons seulement quelque peu en détail des cas, déjà nombreux, où certains de ces corps ont présenté des réactions colorantes nettement similaires à celles que donnent des alcaloïdes, en présence de leurs réactifs réputés spécifiques.

Dans leur *Traité de médecine légale et de toxicologie*, PETERSON et HAINES se sont attachés à relever une série d'observations de pareils cas. Nous ne croyons pouvoir mieux faire que de les résumer ici.

*Morphine.* — Dans l'affaire Songzona, à Crémone, les experts avaient extrait une substance qui n'était soluble que dans l'alcool amylique. Elle réduisait l'acide iodique, mais différait, par ses autres réactions chimiques et ses réactions physiologiques, de la morphine.

Dans le même cadavre, ils extrayèrent de la solution alcaline, au moyen de l'éther, une substance qui donna en présence de l'acide chlorhydrique additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique à chaud une réaction rouge tout à fait semblable à celle que donne la codéine avec les mêmes réac-

tifs. SELMI put démontrer clairement qu'il ne s'agissait, dans les deux cas, que de ptomaines.

Dans un autre cas, PETERSON et HAINES isolèrent d'un estomac et d'un foie un résidu soluble dans l'alcool amylique, en milieu alcalin qui donna avec plus ou moins de netteté toutes les réactions colorantes principales de la morphine. Il fut plus tard démontré avec certitude que la victime était morte par suite d'un coup reçu dans la nuque.

Dans l'affaire Buchanan, à New-York, les symptômes relevés par les médecins légistes suggéraient une mort par empoisonnement. Les experts-chimistes affirmèrent la présence de morphine et d'atropine dans le cadavre. Une discussion s'étant élevée avec les contre-experts sur le point de savoir si les réactions colorantes obtenues étaient assez convaincantes, PETERSON fit réagir en présence du tribunal les réactifs colorants de la morphine, d'une part sur une solution contenant de la morphine et, d'autre part, sur une solution d'un produit extractif de putréfaction. Toutes les réactions apparurent identiques dans les deux solutions, au point que les experts, invités à désigner celle des deux solutions qu'ils croyaient contenir de la morphine, choisirent celle qui n'en renfermait point !...

PETERSON affirme que de très nombreux dérivés de l'indol, du scatol, du phénol, peuvent donner des réactions colorantes parfaitement semblables à celles de la morphine. « Telle est la ressemblance, ajoute l'auteur, que le chimiste consciencieux sera extrêmement prudent avant d'avoir la certitude qu'il a extrait des viscères dans un cas médico-légal un corps qu'il peut déclarer être de la morphine. »

*Conicine.* — Au cours d'une affaire jugée au Brunswick en 1874 (l'affaire Brandes-Krebs), les chimistes déclarèrent avoir extrait des viscères de la victime, outre de l'arsenic, un alcaloïde qu'ils affirmèrent être de la conicine. Le célèbre toxicologiste OTTO, appelé à se prononcer, obtint un produit extractif volatil de saveur violemment amère et de réaction nettement alcaline. Son odeur différait cependant de celle de la conicine ou de la nicotine. Cette substance offrait quelques réactions semblables à celles de la nicotine, elle en pré-

sentait d'autres tout à fait différentes. OTTO conclut négativement, mais se déclare incapable d'identifier la substance, fortement toxique, qu'il avait isolée. Le jury, malgré cela, décida, sur la foi des rapports déposés, qu'il s'agissait d'un alcaloïde végétal « puisqu'il était toxique! »

BROUARDEL et BOUTMY isolèrent du corps d'une femme morte après avoir présenté, en même temps que dix autres personnes, des symptômes cholériformes, un corps basique ayant l'odeur et donnant les réactions de la conicine. La même substance fut retrouvée dans la chair de l'oie dont les victimes avaient mangé avant les accidents. Une seule réaction colorante et les réactions physiologiques étaient seules dissemblables d'avec la conicine.

Au cours de ses travaux, SELMI a signalé qu'il avait isolé des tissus d'animaux en décomposition et même de certains cadavres non décomposés une substance présentant de grandes analogies avec la conicine, au point que SELMI conclut à la formation d'une conicine ou d'une méthylconicine aux dépens de certaines ptomaines cadavériques.

Enfin, dans un autre cas encore, OTTO et HUSEMANN déclarèrent avoir isolé une conicine cadavérique qu'ils n'osèrent pas identifier à l'alcaloïde végétal, pour l'unique raison que les symptômes ayant précédé la mort n'étaient pas ceux qu'on attribue généralement à la conicine vraie.

HUSEMANN en conclut — et PETERSON se déclare d'accord avec lui — qu'il est actuellement très difficile, sinon impossible pour le chimiste d'établir avec certitude qu'il a trouvé de la conicine vraie dans des viscères.

*Nicotine.* — WOLCKENHAAR a extrait des intestins décomposés d'un homme mort depuis six semaines une base qui offrait avec la nicotine de nombreuses similitudes d'aspect, d'odeur, de réaction, de solubilité et de goût; elle n'en différait qu'en présence de quelques réactifs.

PETERSON et HAINES rappellent que RÖRSCH, FASSBENDER, SCHWANERT, LIEBERMANN, SELMI et d'autres ont trouvé dans des tissus putréfiés des substances ressemblant par plusieurs de leurs réactions à la nicotine, alors qu'il était impossible qu'il s'agisse de nicotine vraie.

*Strychnine.* — Dans une affaire de meurtre, jugée à Vérone, CIOTTA a extrait du cadavre exhumé mais très peu décomposé, un alcaloïde violemment toxique qui offrit de nombreuses réactions précipitantes et colorantes de la strychnine. SELMI, consulté, n'y voulut point reconnaître cet alcaloïde végétal, mais il ne put baser sa conclusion que sur les seuls faits que l'alcaloïde extrait n'était pas tétanisant, ne semblait pas avoir la forme cristalline de la strychnine et n'était que légèrement amer alors que, diluée au 1 : 40.000<sup>me</sup>, la strychnine est encore intensément amère.

Il ne put déterminer l'identité de la substance, mais déclara avoir déjà extrait d'albumines putréfiées des substances très semblables à la strychnine. Certaines d'entre elles poussaient même la ressemblance jusqu'à présenter, outre les réactions chimiques, les propriétés tétanisantes du poison végétal.

*Atropine.* — Il arrive fréquemment qu'en tentant d'extraire les alcaloïdes de tissus décomposés, on obtienne des substances fortement semblables à l'atropine et à l'hyoscinine. Au cours de plusieurs expertises médico-légales il en a été ainsi. L'une de ces substances, observée par ZUELZER et SONNENSCHNEIN, participaient de propriétés physiologiques et de plusieurs propriétés chimiques parfaitement identiques à celles de l'atropine. SELMI a même extrait une atropine cadavérique (ptomatropine) de poisson, viande, gibier et charcuterie en décomposition exactement semblable à l'atropine végétale au point de vue de ses réactions colorantes mais irrégulièrement toxique.

Les symptômes de mort ou d'intoxication sont identiques point pour point. Plusieurs chimistes affirment que la réaction de Vitali, caractéristique de l'atropine végétale, permet de la reconnaître d'une ptomatropine. PETERSON leur objecte le fait que deux distingués chimistes italiens, GIOTTO et SPICA, ont trouvé des ptomatropines donnant la réaction de Vitali.

*Digitaline.* — PETERSON rapporte que plusieurs chercheurs, parmi lesquels RÖRSCH, FASSBENDER et TRATTARELLI ont trouvé dans des viscères décomposés et entre autres dans une

substance cérébrale à l'exclusion des autres tissus du même corps, une substance ayant de nombreux caractères communs au point de vue chimique avec l'alcaloïde de la digitale.

*Vératrine.* — BROUARDEL et BOUTMY ont extrait d'un corps resté immergé dix-huit mois dans l'eau, et en grande partie atteint par la transformation de l'adipocire, une substance alcaline donnant de nombreuses réactions chimiques de la vératrine. BÉCHAMP a retiré, par la méthode de STAS-OTTO, des produits d'une digestion pancréatique expérimentale, de fibrine, un corps basique donnant nettement avec l'acide sulfurique la belle réaction rouge-carmin de la vératrine. Dans une digestion pepsinique et chlorhydrique de la même substance, l'auteur a obtenu un corps extractif donnant vis-à-vis de l'acide sulfurique la réaction « typique » de la curarine.

*Delphinine.* — C'est à propos de cette substance que l'attention fut pour la première fois attirée sur les causes d'erreurs qu'apportent les nombreux caractères communs aux ptomaines et aux alcaloïdes végétaux. Ainsi que nous l'avons rappelé plus haut, le général Gibbone, Italien de marque, mourut subitement à Rome, en 1870. Sa servante fut accusée de l'avoir empoisonné. Deux chimistes réputés déclarèrent dans leur rapport que de la delphinine se trouvait dans les viscères du défunt. Etant donné qu'il était fort improbable que l'accusée ait eu les connaissances voulues pour utiliser cet alcaloïde ou pour se procurer des préparations faites au moyen des deux ou trois variétés de staphysaigre croissant dans l'Italie méridionale, le produit extrait par les experts fut envoyé à SELMI, à Bologne. Celui-ci reconnut l'identité de plusieurs réactions chimiques avec celles de la delphinine mais en établit d'autres qui furent nettement positives en présence de l'alcaloïde végétal, négatives pour le produit extrait. C'est à la suite de cela que SELMI entreprit ses mémorables recherches qui aboutirent à la découverte du groupe des alcaloïdes cadavériques qu'il nomma ptomaines.

*Colchicine.* — Parmi plusieurs cas médico-légaux où les réactions colorantes de la colchicine furent l'objet de discussions, PETERSON cite celui où BAUMERT, en analysant des

viscères vingt-deux mois après la mort, y trouva une substance, qui présentait la plupart des réactions de la colchicine.

En 1886, ZEISEL proposa une réaction positive pour la colchicine végétale, négative en présence du produit cada-  
vérique. Cette réaction fut confirmée par BAUMERT mais, d'au-  
tre part, BRIEGER et LIEBERMANN étudièrent la constitution  
chimique d'une autre ptomaïne semblable à la colchicine,  
différant par certains caractères, de goût entre autres, de l'ex-  
trait obtenu par BAUMERT. PETERSON ne dit pas si ces auteurs  
y appliquèrent la recherche de ZEISEL.

En présence des nombreuses difficultés existant pour les  
experts de se faire une conviction sur l'identité d'un alcaloïde,  
plusieurs tentatives ont été faites pour séparer les corps  
de putréfaction des alcaloïdes végétaux. La seule d'entre  
elles qui, d'après PETERSON, vaille une mention est celle qu'a  
proposée KIPPENBERGER. Mais en plusieurs points, ajoute  
PETERSON, l'auteur est tout à fait imprécis dans ses indica-  
tions et laisse une large part à l'initiative de celui qui tente  
d'appliquer sa méthode. PETERSON déclare, après expérience  
personnelle : *Aucune méthode ne permet actuellement une  
séparation certaine des corps de putréfaction de la plupart des  
alcaloïdes végétaux et principalement de la morphine.*

Il nous semble que deux autres objections peuvent être  
faites aux méthodes d'identification chimique des alcaloïdes.

La première réside dans la part prépondérante laissée à  
l'évaluation subjective de l'expert dans l'appréciation d'une  
réaction colorante. Ces réactions, empiriquement trouvées  
pour la plupart, n'ont donc que la plus ou moins grande  
netteté que leur attribue l'œil de l'expert ou, tout au moins,  
la comparaison avec une réaction-témoin, fournie par un pro-  
duit purissime de laboratoire.

La seconde objection est basée sur l'inévitable perte de  
substance qu'entraînent ces recherches. Les quantités extraites,  
déjà fort minimes par elles-mêmes, se voient forcément ré-  
duites de beaucoup si le chimiste croit utile de multiplier les  
réactions pour asseoir sa conviction. Et ce qu'il lui restera  
de substance pour d'autres recherches (physiologiques, micro-

cristallographiques, etc.) ou même pour une démonstration d'audience, menace fort d'être insuffisant.

#### IV. — LES TESTS PHYSIOLOGIQUES.

Nous avons vu combien les symptômes cliniques d'un empoisonnement offraient peu de ressources dans la détermination précise du toxique à incriminer. Comme nous l'exprimons, les manifestations les mieux observées peuvent prêter à erreur ; or, dans les cas les plus fréquents, l'empoisonnement se passe dans des circonstances obscures, les signes qui précèdent la mort sont mal relevés ou ne le sont point du tout, et en tous cas ce n'est presque jamais l'expert qui peut observer et apprécier lui-même les symptômes agoniques.

Et pourtant, comme il est incontestable que chaque poison, surtout parmi les alcaloïdes, possède une action plus ou moins caractéristique sur l'un ou l'autre tissu vivant, on a songé à utiliser l'expérimentation physiologique qui place sous les yeux du médecin légiste une symptomatologie directement appréciable et qui lui fournit souvent un document graphique qu'il utilisera pour défendre devant le jury les conclusions de son rapport. Cette expérimentation étudiée par une méthode graphique semblable à celle de MAREY l'action des extraits cadavériques que l'on suppose être de nature alcaloïdique. D'une façon générale, on injecte à un lapin, un cobaye ou une grenouille, une certaine quantité de solution aqueuse de cet extrait et l'on observe les effets produits soit sur le rythme, la fréquence ou l'amplitude des pulsations cardiaques, soit sur l'allure des contractions des muscles striés, soit encore sur la dilatation pupillaire, etc. Et, suivant le cas, on puise dans les résultats obtenus des arguments qui militent en faveur ou en défaveur d'un empoisonnement par la digitale, l'aconit, la strychnine, l'atropine, la brucine, la vératrine ou autres.

Les conclusions de plusieurs affaires, même parmi celles qui sont restées célèbres, ont été essentiellement orientées par l'analyse physiologique.

Nous rappellerons seulement le mémorable procès de Couty de la Pommerais. On sait que, dans cette affaire, l'autopsie de la victime, faite treize jours après la mort, n'avait apporté aucun résultat. Les recherches anatomo-pathologiques et chimiques étaient restées négatives. Seules les données de l'enquête fournissaient de très sérieuses présomptions d'un empoisonnement par la digitaline. TARDIEU et ROUSSIN expérimentèrent sur des lapins, des chiens et des grenouilles l'action du produit extrait de l'estomac et de l'intestin de la victime ainsi que des matières vomies par elle, et ils conclurent des résultats de leur expérimentation que la défunte était morte, empoisonnée par un toxique végétal, non caractérisable par l'anatomie pathologique ou la chimie, mais offrant dans son action physiologique une très grande analogie avec la digitaline. Ils déclarèrent toutefois ne pouvoir affirmer que la mort était due à un empoisonnement par la digitaline. On sait que le docteur la Pommerais fut condamné et rien ne nous permet aujourd'hui d'affirmer qu'il n'y a pas là une erreur judiciaire.

A la fin du siècle dernier, la médecine légale plaçait de grands espoirs dans la méthode physiologique. TARDIEU les exprime avec un certain enthousiasme. Nous puisons dans son « Etude médico-légale et chimique sur l'empoisonnement » les quelques passages suivants :

« ... l'empoisonnement n'est pas prouvé seulement par les caractères physiques et chimiques d'un cadavre. Si de ce corps d'où la vie s'est violemment retirée sous l'influence d'une maladie accidentelle dont les symptômes et les lésions rappellent ceux de l'empoisonnement, la chimie parvient à retirer une substance qui, administrée à des animaux vivants, les fasse périr ou les rende eux-mêmes malades, il sera permis d'affirmer que le cadavre soumis par la justice à l'expertise médico-légale, contenait un poison, et que c'est à ce poison, quelle qu'en soit la nature, qu'est due la mort violente ».

Il écrit plus loin : « Ces expériences physiologiques, outre l'avantage qu'elles présentent de caractériser telle ou telle substance végétale, donnent, lorsque l'animal succombe, la

preuve la plus péremptoire qu'on puisse désirer de la présence d'un poison dans les matières examinées. Alors même que les phénomènes qui précèdent et accompagnent cette mort demeureraient obscurs et sans signification précise, au point de vue de la détermination de la nature du poison, il n'en demeurerait pas moins acquis dans ce cas, et c'est là le principal résultat dont la justice et l'expert doivent se préoccuper, que les organes à analyser renferment une substance étrangère à l'organisme, capable de donner la mort. »

Les données actuelles de la science ont fourni depuis TARDIEU de nombreux éléments qui infirment considérablement cette opinion sur la valeur de la réaction physiologique.

Nous savons, en effet, à présent qu'aucun alcaloïde ne possède absolument en propre une action déterminée sur un tissu vivant. Un défenseur de l'expérimentation physiologique, le chimiste OGIER, écrit dans son *Traité de toxicologie* :

« Ce que l'expérience apprend, c'est qu'on a affaire à un poison du cœur, à un poison tétanisant, à un poison dilatant la pupille, etc., mais rien de plus. »

La formule de TARDIEU contient une autre erreur.

On savait à peine, lorsqu'il l'énonçait, que des alcaloïdes toxiques se forment spontanément dans les corps en putréfaction. Déjà, à propos des similitudes que les ptomaines peuvent avoir au point de vue des réactions chimiques avec les alcaloïdes, nous avons signalé une série d'exemples. Dans un certain nombre de ces cas — ceux de la conicine et de la nicotine — la réaction physiologique peut être considérée comme différente pour l'extrait ptomainique, d'avec celle de l'alcaloïde végétal. Dans les cas concernant la digitaline et la vératrine, les résultats furent absolument incertains. Plusieurs des cas cités, où la strychnine fut mise en cause, furent élucidés par l'absence de propriétés tétanisantes du produit extrait, mais, par contre, PETERSON relate que SELMI et d'autres ont pu extraire de farine de blé avariée, des alcaloïdes dont les uns déclenchent un tétanos musculaire, les autres déterminent des symptômes de narcose et de paralytic, d'autres encore provoquent les manifestations cardiaques et nerveuses généralement attribuées à la nicotine.

Pour ce qui concerne le groupe des atropines cadavériques, ou ptomatropines, nous avons déjà vu qu'un certain nombre d'entre elles étaient fortement toxiques ; or, elles présentent à l'expérimentation physiologique toutes les réactions de la belladone et de l'atropine. HAINES et PETERSON, appelés à examiner un rapport médico-légal qui concluait à la présence d'atropine dans l'estomac d'un homme trouvé mort, constatèrent qu'en effet une goutte de la solution aqueuse de l'extrait dilatait immédiatement la pupille de l'animal en expérience ; mais comme les réactions chimiques étaient différentes et en raison de l'existence de ptomaïnes, les deux chimistes déposèrent des conclusions négatives. Dans le même ordre d'idées, BROUARDEL cite deux cas qui lui sont personnels.

« Chez un noyé, écrit-il, nous avons isolé deux alcaloïdes ; l'un anesthésiant qui, injecté sous la peau d'une grenouille, la plongeait dans une sorte d'ivresse, l'autre convulsivant qui tétanisait la grenouille comme eût fait la strychnine.

Les tracés graphiques donnent des résultats comparables. » Pour montrer avec quelle prudence il faut conclure, BROUARDEL rappelle la fameuse expertise faite à l'occasion de la mort du baron de Reinach et où l'expérimentation physiologique fut largement sollicitée, avec des résultats discordants ne permettant aucune conclusion précise en faveur d'un empoisonnement.

« Cette expertise, ajoute BROUARDEL, fournit la preuve de la possibilité de la formation d'alcaloïdes cadavériques, de la difficulté avec laquelle on élimine cette cause d'erreur et de l'incertitude dans laquelle on se trouve pour conclure d'expériences physiologiques à une certitude ou même à une probabilité. »

OGIER, le collaborateur de BROUARDEL dans cette affaire, précise « qu'il a été amené à découvrir une classe nouvelle de poisons cadavériques normalement produits par la putréfaction, poisons de la famille des glucosides, et dont l'étude, à peine ébauchée, est importante au même titre que celle des ptomaïnes, c'est-à-dire au point de vue des erreurs possibles dans la recherche de certains poisons végétaux.

Nous croyons donc pouvoir conclure que loin de réaliser les promesses qu'elle semblait apporter, il y a quelque cinquante ans, l'épreuve physiologique des extraits cadavériques peut être tout au plus considérée comme une recherche complémentaire destinée à confirmer les présomptions apportées par la clinique, l'autopsie et la chimie, capable parfois d'infirmes les résultats de ces autres modes de recherches mais en tous cas absolument insuffisante pour apporter une indication nouvelle quelconque sur l'identité du poison extrait.

#### V. — RECHERCHES DIVERSES AYANT TENTÉ LA CARACTÉRISATION MÉDICO-LÉGALE DES ALCALOÏDES.

L'évidente insuffisance des méthodes d'identification mises à la disposition des experts a suscité bon nombre de recherches destinées à étudier certaines propriétés des poisons, principalement des alcaloïdes, et à fournir au médecin légiste des éléments délicats et sûrs permettant de caractériser ces corps.

##### A. — *Recherches micro-cristallographiques.*

Les propriétés cristallographiques des alcaloïdes ont vivement attiré l'attention de chercheurs qui ont tenté en général de reconnaître ces poisons soit par leurs aspects de cristallisation propre, soit par ceux qu'ils offrent en présence de réactifs déterminés, soit encore par ceux que prennent d'autres cristallisations en présence d'alcaloïdes.

Une part prépondérante des résultats obtenus dans cet ordre de recherches revient à LECHA-MARZO. Cet auteur a publié en 1908 et 1909 plusieurs mémoires sur la pseudo-germination des cristaux d'alcaloïdes en présence de réactifs. Un premier travail étudie la pseudo-germination des cristaux de cinchonine, de quinine, de morphine, de strychnine et d'aconitine par l'acide phospho-tungstique. Un mémoire ultérieur complète le précédent. LECHA-MARZO y décrit par exemple qu'on obtient avec les cristaux de codéine et l'acide phospho-molybdique des prolongements dont la forme ressemble à des tubercules. Le curare, en présence de l'acide

phospho-tungstique à 1 p. c. donne des cristaux pourvus de larges prolongements de grosseur variable, très bien délimités, les uns rectilignes, les autres plus ou moins flexueux. Les prolongements principaux peuvent donner naissance à d'autres prolongements secondaires qui se terminent librement ou qui entrent dans la tige primitive comme les « vasa aberrantes » des artères. La tige primitive présente des ondulations, et les parties les plus éloignées du centre, ou de l'axe, sont parfois plus grosses que la partie la plus proche. En examinant les préparations à la lumière directe, le curare donne l'illusion de petits grains d'or qui s'insèrent sur les tiges et les prolongements « couleur d'argent ». LECHA-MARZO décrit de la même façon les germinations que la brucine, la morphine et l'héroïne donnent avec les mélanges d'acides phosphomolybdique et phospho-tungstique ou avec l'un de ces acides.

OBREGON (1909) consacre une note à des recherches semblables à celles de LECHA-MARZO au sujet des pseudo-germinations des cristaux de cinchonine, de cantharidine, de santonine, de phénacétine et de phénalgine. Comme LECHA-MARZO, OBREGON reconnaît la beauté des formations décrites, mais, pas plus que lui, il n'insiste sur leur spécificité.

Une confirmation des travaux de LECHA-MARZO est fournie par des recherches de GONZALES-CARASCAL, qui n'a obtenu aucune germination avec de nombreux poisons, autres que les alcaloïdes.

D'autres chercheurs espagnols, HERNANDO et PESET, ont étudié l'allure micro-cristalline des précipités que provoque une solution d'iodure cadmio-potassique en présence des alcaloïdes. Ils ont reconnu de la sorte des formations différentes pour l'aconitine, l'atropine, la brucine, la cinchonine, la cocaïne, la conicine, la strychnine, l'héroïne et la morphine, la nicotine, la papavérine, la pyridine. Malheureusement, plusieurs alcaloïdes peuvent donner des formations cristallines assez semblables d'aspect et les auteurs déclarent eux-mêmes que le réactif doit être préparé avec grande précision, sans quoi le moindre excès d'iodure de potassium dissout les iodocadmiates alcaloïdiques formés.

Une intéressante étude de FRANCISCO CARBONELL Y SOLÈS

se base sur le fait que les formations cristallines du chlorure sodique sont fortement influencées si elles se développent en présence d'une trace d'alcaloïde. L'auteur décrit dans son travail les variétés cristallines qu'il a vues se former sous l'influence de la digitaline, l'aconitine, la veratrine, la calabarine, la cannabine, la strychnine, la cocaïne, l'atropine, la morphine, la codéine, la brucine, etc. Il semble, à la lecture de ce travail, que les aspects obtenus par CARBONELL soient plus typiques que ceux décrits à propos des pseudo-germinations. Et si de telles expériences se confirment et se vérifient, le toxicologue trouvera là un élément de diagnostic de réelle valeur. Il suffirait, en effet, d'examiner les transformations de la cristallisation chloruro-sodique sous le microscope, en présence d'une goutte évaporée d'un liquide suspect, résidu d'une simple macération alcoolique de muqueuse intestinale ou gastrique. Les modifications des cristaux normaux du sel témoin pourraient mettre instantanément sur la voie du diagnostic et faciliteraient singulièrement les recherches ultérieures. Mais là ne sont point encore nos possibilités. Si cette méthode est séduisante, il faut dès l'abord se mettre en garde contre le fait, reconnu par l'auteur lui-même que, d'une part, la cristallisation spontanée du chlorure de sodium est soumise aux plus grandes variations sous l'influence des causes les plus légères (température, courants d'air, trépidations, poussières, etc.), et que, d'autre part, toute modification dans la pureté du sel, de l'alcool de désagrégation, des alcaloïdes eux-mêmes, apporte dans les résultats d'énormes contradictions.

Ces travaux appellent évidemment de nouvelles et nombreuses expériences. Mais rien ne leur permet actuellement d'avoir une consécration pratique.

Une méthode de sublimation microscopique, mise au point par EDER et reprise au point de vue médico-légal par CATTANI (1913), mérite d'être signalée. Elle consiste, après avoir purifié et desséché par un procédé ordinaire, une trace du résidu alcaloïdique, à la placer dans un petit tube de verre étiré aux deux bouts et fermé à l'un d'eux. On chauffe au bain d'acide sulfurique. A certaines températures l'alcaloïde se sublime et

peut être recueilli sur un couvre-objet placé au-dessus de l'effilure ouverte. On peut alors l'identifier au microscope, soit par son aspect cristallin, soit par une réaction microchimique. La spécificité de ce procédé est donc liée à celle des aspects cristallins ou des réactions chimiques auxquels on fait appel, mais la technique de EDER paraît intéressante par sa simplicité, sa délicatesse et la possibilité qu'elle offre de conserver en tube scellé ou sur lame porte-objet, des cristaux sublimés de l'alcaloïde extrait.

#### B. — *Recherches d'ordre biologique.*

Quoiqu'il s'agisse d'études concernant des poisons minéraux, nous ne croyons pas inutile de mentionner brièvement deux constatations intéressantes.

L'une est une méthode de caractérisation de l'arsenic à l'état de traces étudiée par GOSIO, ABEL et BUTTENBERG, qui repose sur la propriété de certains champignons (le *Penicillium brevicaulis* en particulier) de décomposer des combinaisons arsenicales en donnant lieu à un dégagement de substances volatiles à odeur caractéristique.

ZIEMKE, qui s'en est servi pour rechercher la présence d'arsenic dans le corps thyroïde, la glande mammaire et autres organes de l'économie et vérifier de la sorte les assertions de GAUTHIER, déclare que cette méthode ne le cède en rien à aucune des techniques chimiques actuellement connues.

Nous-même avons tenté de caractériser l'arsenic et la morphine par une méthode biologique.

Nous étions parti de l'idée que, puisque l'accoutumance confère aux arsenicophages et aux morphinomanes une immunité relative contre ces poisons, il était permis de faire l'hypothèse que les tissus où se localisent ces poisons, le foie en particulier, subissent dans l'état intime de leurs colloïdes des transformations analogues à celles que subissent les humeurs sous l'influence des toxines microbiennes contre lesquelles elles réagissent. Notre hypothèse nous semblait d'autant plus plausible que BESREDKA a observé un véritable phénomène de phagocytose dans le sang d'animaux ayant

reçu une injection intraveineuse d'une suspension de très fines particules de trisulfure d'arsenic.

Cet auteur a constaté, de plus, que si l'on injecte un sel d'arsenic soluble sous la peau, les phénomènes de phagocytose sont les mêmes, et si l'on sépare les globules blancs de l'animal injecté, du plasma et des hématies, on peut retrouver de l'arsenic dans ces leucocytes alors qu'il n'y en a pas dans les autres éléments du sang.

Enfin, BESREDKA a même mis en évidence une leucocytose consécutive à des injections arsenicales répétées et conférant à l'animal une immunisation telle que la dose mortelle minima a pu être multipliée par cinq.

Le principe de nos expériences fut le suivant :

Nous avons injecté, soit à doses légères et croissantes, soit à doses massives mortelles, de l'anhydride arsénieux ou du chlorhydrate de morphine à des cobayes dont le foie, finement broyé et tamisé, fut injecté à des lapins de façon à développer dans leur sérum des propriétés antagonistes de ce tissu hépatique intoxiqué.

Par la méthode de la fixation de l'alexine de BORDET et GENGOU, nous avons voulu voir si une plus grande quantité d'alexine se fixait sur l'antigène constitué par le foie arsenical ou morphiné, soit en présence de sérum de lapin injecté (sensibilisatrice anti foie-intoxiqué), soit en présence de sérum de lapin neuf. En d'autres termes, nous avons voulu constater si l'état des colloïdes d'un organe intoxiqué était spécifiquement différent de celui de l'organe normal et si, grâce à cette différence, une méthode sérologique précise ne pouvait pas nous fournir un précieux élément de diagnostic.

Nos résultats furent variables. Nous ne savons s'il faut attribuer cette inconstance au fait que telle goutte de notre antigène (suspension de tissu hépatique finement broyé) plus riche en substance fixatrice que telle autre, présentait une affinité quantitativement plus considérable pour la sensibilisatrice, ou bien s'il faut y voir une réponse négative à la question que nous nous posons, c'est-à-dire que l'arsenic ni la morphine n'ont sur les albuminoïdes du foie une action analogue à celle des toxines microbiennes sur les humeurs

de l'organisme. Les difficultés d'expérimentation nous ont fait ajourner de nouvelles recherches.

C. — *Recherches d'ordre physique.*

Celles-ci sont de date toute récente.

Depuis 1915, HELLER a publié quelques mémoires sur une nouvelle méthode optique de recherche des taches de sperme. En 1916, il étendait ses recherches, en utilisant, comme dans le premier travail, la production de fluorescence par les taches, aux dérivés de l'hémoglobine pour l'identification médico-légale des taches de sang. Enfin, dans une troisième publication, il étudie la fluorescence des alcaloïdes.

Ces recherches furent reprises et complétées par GOLONSKO. Dans la partie de sa thèse qu'il consacre aux alcaloïdes, cet auteur reconnaît la grande insuffisance de la clinique et de l'anatomie pathologique. D'une façon générale il reproche aux réactions colorantes d'identification leur facteur subjectif, leur altérabilité et la consommation inévitable du produit extrait.

Comme HELLER, GOLONSKO utilise les propriétés de fluorescence manifestées par les alcaloïdes, soit en solutions, soit en dépôts micro-cristallins après sublimation, pour les reconnaître d'après la force ou la coloration du phénomène lumineux. Sa technique consiste donc, d'une façon générale, à faire incider un faisceau de rayons ultra-violet sur la surface de la substance qu'il examine, de façon à y éveiller le phénomène lumineux spécial connu sous le nom de fluorescence ou luminescence. Il a constaté de cette façon que les alcaloïdes, même en quantité infinitésimale, ont des propriétés fluorescentes qui les différencient nettement les uns des autres.

Il divise les alcaloïdes qu'il a examinés en quatre groupes. Dans le premier groupe se trouvent des poisons solubles dans l'éther en solution acide. Nous y trouvons la colchicine, la caféine, la théobromine présentant une forte fluorescence vert pâle, pour le premier, bleu très pâle pour le second, bleu clair pour le troisième. Dans le second groupe sont classés des poisons solubles dans l'éther en solution alcaline. On y

voit, fortement fluorescents : l'aconitine, en blanc bleuté ; la delphinine, en vert très pâle ; modérément fluorescents : l'atropine, en bleu très pâle ; la cocaïne, en blanc tacheté de bleu verdâtre ; la quinine, en blanc bleuâtre ; l'émétine, en jaune ; la physostigmine, en bleu violet ; la brucine, en gris bleuté ; la strychnine, en gris bleu ; la pilocarpine, en bleu très pâle ; la narcotine, en gris verdâtre ; l'hyosciamine, en blanc tacheté de gris ; avec faible fluorescence : la codéine, en gris ; la papavérine, en violet bleuté ; la thébaïne, en gris bleuté.

Le troisième groupe est celui de poisons solubles dans l'éther ou l'alcool amylique en solution ammoniacale.

C'est l'apomorphine qui présente une fluorescence moyenne en bleu clair, la narcéine, de fluorescence moyenne en vert très pâle, et la morphine, de faible fluorescence, en bleu très pâle.

Seule, dans le quatrième groupe se trouve la berbérine, fortement fluorescente en jaune clair.

Il est à peine nécessaire de souligner que la part faite à l'appréciation du chercheur semble plus considérable dans cette méthode que dans aucune autre. Un autre inconvénient grave est signalé par l'auteur lui-même dans ses conclusions : « Nous ne devons faire à ce sujet qu'une seule réserve, c'est que les plus légères impuretés influencent fortement la luminescence ».

La méthode nouvelle de HELLER et de GOLONSKO nous semble cependant intéressante. Elle offre en tous cas ce sérieux avantage de ne détruire aucune quantité de la substance examinée et de n'empêcher ainsi en rien d'autres recherches d'identification. De plus, rendue plus rigoureuse par l'inscription et l'évaluation photographique ou spectrographique des fluorescences manifestées, elle pourrait peut-être fournir à l'expert un élément nouveau et prendre place d'une façon pratique en toxicologie médico-légale.

\* \* \*

De l'ensemble des faits que nous venons de passer en revue nous pouvons, semble-t-il, conclure que si l'analyse toxico-

logique dispose d'assez nombreuses méthodes de recherche, elle n'en possède aucune qui soit, dans la caractérisation des alcaloïdes, en même temps rigoureuse et délicate.

La première de ces deux qualités est ici particulièrement indispensable, car il faut que l'expert possède des éléments suffisamment probants pour établir des conclusions affirmatives. Faute de cette certitude, ou bien sur la foi des résultats de ces recherches, il commettra l'erreur capitale d'affirmer la présence d'un alcaloïde qui n'existe pas, ou bien, justement conscient de la faiblesse des preuves dont il semble disposer, il ne voudra pas conclure à l'existence certaine du poison qu'il a cependant réellement isolé. C'est pourquoi, avant de rédiger son rapport dans un cas douteux, le médecin légiste a le devoir de recourir à tous les modes d'identification dont la pratique a consacré l'usage et la valeur.

Souvent de l'ensemble concordant des résultats se dégagent assez de présomptions pour fournir une preuve, mais, par contre, bien des fois l'inconstance des données des expériences obscurcit encore la solution.

« Comme il n'existe pas, en général, écrit BROUARDEL, de caractère fournissant à lui seul la preuve qu'il y a eu empoisonnement, je ne saurais trop répéter que tous les résultats fournis par l'expertise doivent concorder d'une façon absolue pour que la conclusion soit formelle. Quand un des résultats est en contradiction avec les autres, il faut bien se garder d'être affirmatif, et l'expert signalera dans son rapport le fait qui empêche de formuler une conclusion affirmative. NÉLATON disait : « En clinique, quand un seul symptôme est contraire à votre diagnostic, dites-vous : « Je fais une erreur » de diagnostic. » Nous devons appliquer cette formule à la médecine légale. »

---

# ETUDE DE L'ABSORPTION DES RAYONS ULTRA-VIOLETS PAR LES SOLUTIONS D'ALCALOÏDES.

---

## A. — PRINCIPES GÉNÉRAUX.

### 1. *L'analyse spectrale.*

Lorsqu'un faisceau lumineux, émis par une source quelconque, l'arc électrique par exemple, passe d'un milieu tel que l'air, au travers d'un autre milieu tel que le verre ou le quartz, les diverses radiations qui le composent prennent chacune une direction différente. L'angle que fait la ligne de propagation de chacune de ces radiations en passant d'un milieu déterminé dans un autre milieu déterminé (de l'air dans le quartz, par exemple) est mathématiquement constant et rigoureusement caractéristique pour chaque espèce de radiation.

Or, on reconnaît chaque radiation, composante d'un rayon de lumière, par la longueur de ses périodes oscillatoires, ou ondes, c'est-à-dire par le nombre d'oscillations qu'elle effectue pendant un temps donné.

Les rayons dont la longueur d'onde est la plus longue sont ceux qui se réfractent le moins en passant d'un milieu dans un autre. Leur angle de réfraction est donc le plus ouvert. Au fur et à mesure que la longueur d'onde des radiations lumineuses diminue, leur angle de réfraction diminue également. De telle sorte que si l'on reçoit sur un écran ou sur une plaque photographique le produit de la dispersion d'un faisceau lumineux par un prisme de verre ou de quartz, on enregistre par le même fait une analyse qui juxtapose les divers élé-

ments de ce faisceau, rangés côte à côte par ordre de longueurs d'ondes.

Cette analyse, c'est le spectre.

Constitué en partie de radiations capables d'impressionner notre rétine, le spectre comprend surtout, en deçà et au delà de cette zone visible, de très importantes zones de radiations invisibles. La partie la moins réfrangible du spectre visible ayant la teinte rouge, et la partie la plus réfrangible, la teinte violette, on a donné à ces zones invisibles le nom d'infra-rouge et d'ultra-violet.

En vertu de ce que nous disions plus haut, les radiations qui composent ces zones invisibles et visibles ont des longueurs d'ondes qui leur sont rigoureusement propres; de telle sorte qu'on peut, par la connaissance de ces longueurs d'ondes, caractériser ces régions. La mesure utilisée pour évaluer ces longueurs est le dix-millionième de millimètre, ou unité d'ANGSTRÖM ( $\text{\AA}$ ), ou encore le millionième de millimètre ( $\mu\text{m}$ ).

Les rayons ultra-violets ont une longueur d'onde inférieure à environ 3934  $\text{\AA}$ ; le violet s'étend entre 3934 et 4240; l'indigo entre 4240 et 4550; le bleu, entre 4550 et 4920; le vert, entre 4920 et 5750; le jaune, entre 5750 et 5850; l'orangé, entre 5850 et 6470; le rouge, entre 6470 et 7320; l'extrême-rouge, entre 7320 et 7950; les rayons infra-rouges ont des longueurs d'ondes supérieures. On sait que les ondes hertziennes, vraisemblablement du même ordre que les ondes lumineuses, ont entre 1 millimètre et plusieurs kilomètres de longueur et prennent donc probablement place dans l'échelle spectrale, à la suite de l'infra-rouge.

L'ultra-violet qui nous occupera seulement ici a une étendue encore actuellement indéterminée. Ces rayons sont, en effet, extrêmement absorbables par les milieux qu'ils traversent. C'est ainsi que le verre n'en laisse passer presque aucun, le quartz laisse passer jusqu'à environ 2000  $\text{\AA}$ ; quant à l'air il perd à cet égard toute transparence pour les radiations voisines de 1000  $\text{\AA}$  (rayons de SHUMANN).

En traversant un corps transparent, solide, liquide ou gazeux, un faisceau de lumière est toujours plus ou moins

affaibli. En d'autres termes, certaines des radiations qui le composent sont, ou bien affaiblies ou bien complètement arrêtées. On sait aujourd'hui de façon certaine que la manière dont les corps absorbent ainsi les radiations lumineuses dépend de leur structure intime, c'est-à-dire de leur constitution moléculaire, et que, par conséquent, chaque corps absorbe d'une façon rigoureusement constante, qui lui est essentiellement propre, tel ou tel groupe de radiations d'un rayon lumineux passant dans son sein.

Le spectre d'un semblable rayon, c'est-à-dire sa dispersion analytique après son passage à travers un corps translucide, est par conséquent privé par endroits, et d'une façon plus ou moins complète, de radiations. Ces lacunes découvertes et étudiées d'abord dans le spectre visible, qui y apparaissent sous l'aspect de bandes obscures, reçurent le nom de « bandes d'absorption ». Dans la partie invisible du spectre, des bandes d'absorption peuvent exister de la même façon ; mais pour reconnaître leur existence, l'usage de la photographie, substituant la sensibilité du bromure d'argent aux rayons ultraviolets à l'insensibilité de notre rétine, est indispensable.

La médecine légale, comme la chimie, utilise couramment l'analyse spectrale pour caractériser les divers composés de l'hémoglobine dans l'identification des taches de sang. En toxicologie, ce mode de recherche permet de reconnaître facilement la carboxyhémoglobine et de déceler ainsi la présence d'oxyde de carbone dans le sang.

Ces méthodes sont classiques.

Elles ont reçu, au cours de ces dernières années, quelques perfectionnements techniques destinés essentiellement à les rendre plus sensibles. Les chercheurs parmi lesquels **BUERKER**, **ROST**, **LEWIN**, **MIRTO**, **ZIEMKE**, etc., se basant sur le principe de la plus grande faculté d'absorption des rayons violets et ultra-violets, se sont attachés à rechercher dans la région la plus réfrangible du spectre, par le moyen de la photographie, des bandes d'absorption produites par des solutions extrêmement diluées de sang. Les résultats qu'ils ont obtenus sont réellement intéressants. La pratique en a consacré la valeur.

## 2. *Etude graphique de l'absorption.*

L'examen des bandes d'absorption ne fournit que des indications dont la valeur, dans certains cas, peut n'avoir que celle d'une approximation. Photographiées et surtout vues à l'œil nu, ces bandes ont des bords flous et il est de cette façon souvent malaisé d'en déterminer la situation et la valeur exactes. De plus, suivant que la couche absorbante est plus ou moins épaisse ou concentrée, certaines bandes d'absorption peuvent s'élargir jusqu'à confluer, ou bien s'atténuer jusqu'à disparaître.

L'emploi d'une autre méthode, réunissant le double avantage d'être plus rigoureuse et de fournir des documents graphiques, est donc indispensable.

C'est GLADSTONE qui en a donné le principe.

Cette méthode, extrêmement ingénieuse, permet d'obtenir, même avec les spectres de bandes diffuses, des images spectrales réellement caractéristiques. Elle consistait primitivement à placer devant la fente du spectroscopie un prisme creux rempli de substance absorbante et orienté de telle sorte que les arêtes du prisme soient perpendiculaires à la fente. Cette cuve est traversée par un faisceau de lumière blanche pouvant donner un spectre continu. Les rayons de la source ont à traverser de la sorte des épaisseurs régulièrement croissantes de liquide. L'absorption croît progressivement depuis le voisinage de l'arête, où elle est sensiblement nulle, jusqu'à la base où elle atteint un maximum. Les figures spectrales ainsi obtenues par GLADSTONE dans le spectre visible sont sillonnées de bandes verticales de longueur et de largeur variables et qui confluent plus ou moins tôt, donnant ainsi à l'ensemble de l'image une allure vraiment typique.

Les perfectionnements apportés ultérieurement au dispositif de GLADSTONE n'ont eu pour objet que de situer d'une façon plus précise les bandes d'absorption et d'obtenir en outre une plus grande sensibilité en utilisant les propriétés absorbantes des solutions pour les rayons ultra-violet.

Les expériences du genre de celles de GLADSTONE montrent que l'absorption d'une radiation du spectre augmente en raison géométrique de l'épaisseur de la couche traversée.

C'est LAMBERT qui a défini cette loi. Elle s'exprime plus simplement et plus complètement par une formule.

$$I_e = I_0 \alpha^e$$

$I_0$  étant l'intensité maximale de la radiation, qui n'a donc traversé aucune couche absorbante;  $I_e$  étant l'intensité de cette même radiation après le passage au travers d'une couche d'épaisseur  $e$ . Quant à  $\alpha$ , c'est un facteur qui varie suivant la nature du corps traversé. On l'a appelé coefficient d'absorption ou de transmission.

Dans un rapport tout à fait identique, DE BEER a constaté que, à épaisseur constante, l'absorption croît en raison géométrique de la concentration de la couche absorbante, c'est-à-dire que pour une solution de concentration  $c$ , on peut écrire :

$$I_e = I_0 \beta^c$$

Comme dans la première équation il y a ici un facteur spécial  $\beta$  représentant identiquement au point de vue concentration ce que le coefficient  $\alpha$  représentait pour l'épaisseur.

L'interprétation théorique de ces deux lois est donc des plus simples. Si l'on double l'épaisseur de la couche absorbante (la concentration restant la même), ou si l'on double la concentration (l'épaisseur étant invariée) on absorbe dans les deux cas une même quantité de lumière, qui sera dans le second cas le carré de la quantité absorbée pour la première épaisseur ou concentration. On est donc forcé d'admettre que l'absorption est fonction de la richesse moléculaire de la couche absorbante, puisque c'est en tous cas en raison du nombre de molécules qu'elle a rencontrées qu'une radiation perd son intensité.

\* \* \*

L'ensemble des principes étudiés jusqu'ici ont fourni les éléments d'une méthode d'analyse qualitative et, dans une certaine mesure quantitative dont un chimiste, HARTLEY a signalé la réelle valeur au cours de longs travaux. D'une

façon générale, la technique de HARTLEY consiste à émettre des radiations de longueurs d'ondes bien connues au moyen de l'étincelle électrique jaillissant entre deux électrodes d'un métal déterminé. Sur le trajet de ces radiations, HARTLEY interpose la solution à examiner. Au moyen d'un spectrographe, il recueille photographiquement les raies transmises ainsi que les bandes d'absorption. La situation de celles-ci est très exactement déterminable dans l'échelle des longueurs d'ondes grâce aux repères fournis par les raies d'émissions de la source lumineuse.

Si l'on enregistre successivement les spectres d'absorption pour des épaisseurs ou des concentrations croissantes, et si l'on porte sur un graphique, en abscisses, une fonction des longueurs d'ondes et en ordonnées une fonction des épaisseurs ou des concentrations de la substance examinée, on peut y pointer exactement la position des raies atténuées, disparues ou intactes, pour chacune de ces épaisseurs ou de ces concentrations. Si l'on réunit alors ces points par une ligne, on obtient une courbe dont l'allure rappelle les figures de GLADSTONE. Mais ces courbes ont sur ces dernières images des avantages d'exactitude indiscutables.

HARTLEY a étudié de cette façon, uniquement au point de vue chimique et physico-chimique, un très grand nombre de corps liquides ou en solutions, parmi lesquels plusieurs alcaloïdes. Il a tiré de ses recherches d'intéressantes conclusions sur la constitution atomique des corps examinés.

Il n'y a pas lieu ici d'entrer dans les détails de ces notions. Nous signalerons seulement que, d'une façon générale, HARTLEY a pu établir que les corps dont la constitution moléculaire est semblable, ont des courbes de même allure ; tandis que si les structures moléculaires sont différentes, alors que les formules d'ensemble paraissent homologues, les courbes d'absorption n'offrent aucun caractère commun. HARTLEY a aussi établi ce fait particulièrement intéressant pour nous que des solutions extrêmement diluées donnent dans l'ultra-violet des bandes d'absorption parfaitement caractéristiques qui permettent, par le procédé général décrit plus haut, la construction de leur courbe d'ensemble.

Enfin, appliquant les lois de LAMBERT et de DE BEER, HARTLEY a utilisé les courbes d'absorption pour évaluer quantitativement la concentration des solutions examinées. On conçoit, en effet, théoriquement que si l'absorption croît dans la même mesure avec l'augmentation de la concentration ou de l'épaisseur, telle raie, donnée par une solution de concentration 1, ayant son point d'apparition pour une épaisseur de 4 centimètres, donnera l'indice que la concentration est 4 fois plus grande dans une autre solution, si elle apparaît dans la courbe de celle-ci pour 1 centimètre d'épaisseur.

D'autres repères sont fournis par les points de confluence des raies.

En d'autres termes, il suffirait, si l'on appliquait à la lettre les lois de LAMBERT et de DE BEER, de comparer la hauteur de toutes les raies qui composent une courbe d'absorption, à la hauteur de ces mêmes raies produites par une solution de concentration connue pour évaluer par ce simple rapport la teneur de la première solution. Nous étudierons dans la partie descriptive de notre travail le point de savoir la valeur qu'il y a lieu d'attribuer à cette méthode quantitative.

Depuis HARTLEY plusieurs chimistes ont étudié soit par leur spectre d'émission, soit par leur spectre d'absorption un grand nombre de corps. Il n'est plus possible, après l'ensemble de ces recherches, d'émettre le moindre doute sur la rigoureuse constance des phénomènes produits et sur l'invariable exactitude des résultats fournis par l'analyse spectrale, dans les conditions que nous avons décrites.

Or, nous l'avons vu, c'est précisément de ces qualités-là que les méthodes d'identification des alcaloïdes manquent en toxicologie médico-légale.

Nous nous sommes, dans nos recherches, attaché tout d'abord à caractériser les principaux alcaloïdes en établissant le plus exactement possible leur courbe d'absorption, à vérifier ensuite, d'une façon générale, dans quelle mesure cette méthode est quantitative et à contrôler enfin, si, au cours des manipulations nécessaires pour l'extraire, l'alcaloïde conserve une intégrité moléculaire suffisante pour que sa courbe d'absorption reste caractérisable.

Avant de passer à la description des résultats de nos recherches, il nous reste l'agréable devoir d'exprimer notre vive gratitude à MM. les professeurs HÉGER-GILBERT et ERCULISSE pour les précieux conseils dont ils nous ont honoré.

**B. — RECHERCHE DES COURBES D'ABSORPTION  
DES SOLUTIONS D'ALCALOÏDES.**

**1. Technique.**

Il résulte des principes généraux que nous venons d'énoncer que l'instrumentation nécessaire pour l'étude d'une courbe d'absorption est composée essentiellement d'une source lumineuse riche en radiations ultra-violettes de longueur d'onde bien connue, d'un récipient à parois d'écartement variable destiné à recevoir le liquide étudié et d'un spectrographe.

Nous avons utilisé comme source lumineuse l'arc électrique jailli entre deux forts clous de charpentier montés à la place des charbons dans le bâti de la lampe à arc d'un appareil à projections. Un courant de 5 ampères alimente notre arc.

Le spectre d'émission du fer est, en effet, extrêmement riche en raies. L'étude qu'en ont fait EXNER et HASCHEK a permis d'en compter 2392, de longueur d'onde exactement connue. L'ultra-violet seul, entre  $222,7\mu$  et  $393,4\mu$  en compte 1309. De plus, ces raies sont d'intensité assez sensiblement uniforme, c'est-à-dire que si l'on représente par 1, l'intensité des plus faibles d'entre elles, on peut dire que l'immense majorité des raies d'émission du fer varie entre 1 et 3.

La facilité, enfin, avec laquelle on se procure ce métal, ajoute aux deux précédents un avantage pratique appréciable.

Le but que nous poursuivons n'impose pas l'usage d'un métal rigoureusement exempt d'impuretés. Celles-ci — traces de cuivre et de manganèse en général — ne peuvent qu'ajouter par-ci par-là une faible raie dont l'existence même, dans le spectre du fer, n'est décelable que par des moyens de mensuration dont disposent seuls les laboratoires de physique outillés pour ces recherches. Aucun inconvénient ne peut, par conséquent, résulter de ces traces d'impuretés et l'usage

de clous de charpentier tels qu'en livre le commerce ne rencontre pas d'objection.

Entre l'arc et le récipient de liquide absorbant, nous interposons d'abord une lentille biconvexe en quartz, destinée à concentrer en un faisceau convergent les radiations émises. Ensuite, nous plaçons un obturateur photographique pouvant donner des poses d'un cinquième, d'une demi et d'une seconde.

Le récipient contenant la solution à examiner est orienté de façon que son centre soit traversé par l'axe du faisceau lumineux.

Nous avons fait construire, pour les besoins de nos recherches, un appareil de verre et de quartz permettant d'interposer sur le trajet des rayons lumineux des épaisseurs variables, bien connues, de la solution à étudier. Comme le montre le dessin ci-dessous, cet appareil est construit au moyen d'une

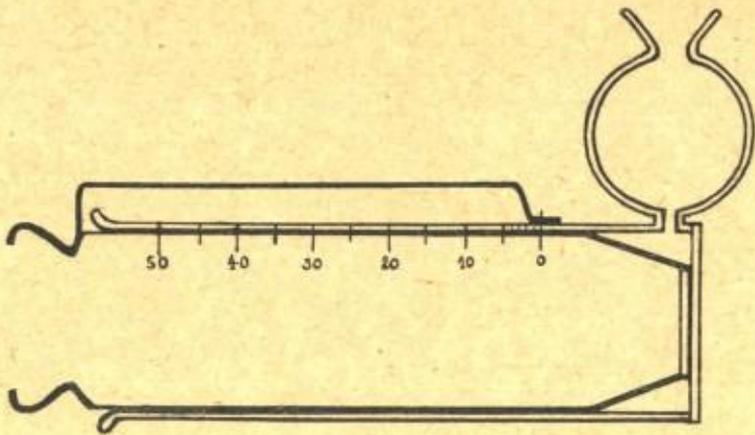


Figure 1.

seringue en verre, du type LUER de 20 centimètres cubes. La partie antérieure du corps de la seringue avec son embout, ainsi que celle du piston ont été enlevées et remplacées par des lames de quartz collées au baume de Canada. Le piston — qui est creux — est, de plus, ouvert à son extrémité postérieure, de telle sorte que la lumière puisse le traverser suivant son axe. Afin d'éviter des réflexions de lumière, la face interne

du piston est noireie. Sur l'extrémité antérieure du corps de la seringue nous avons fait souder un petit réservoir à boule. Une échelle millimétrée est collée sur la face externe du corps de la seringue et une tige métallique, attachée au piston et dont l'extrémité porte un trait de repère situé en regard du 0 de l'échelle lorsque les deux fenêtres de quartz sont accolées, nous permet de lire de combien de millimètres ces dernières sont écartées par le recul du piston. Au fur et à mesure que ce dernier est retiré, le liquide contenu dans le réservoir à boule entre dans l'espace clos qui sépare les deux fenêtres de quartz et dont l'épaisseur est indiquée sur l'échelle par le repère de la tige.

Notre chambre d'absorption permet d'examiner les solutions à des épaisseurs de 1 à 50 millimètres. Sa contenance est, dans ce dernier cas, de 15 centimètres cubes environ.

Pour la recherche des bandes d'absorption, nous avons utilisé un spectrographe de HILGER et des plaques photographiques spéciales de WRATTEN and WAINWRIGHT.

Nous obtenons ainsi des spectrogrammes très nets, de 45 millimètres environ de longueur et de 2 millimètres de hauteur.

On peut superposer de cette manière, sur une même plaque photographique, 20 à 25 spectrogrammes, c'est-à-dire réunir assez de documents pour tracer une courbe caractéristique.

Le spectrographe est placé de façon que l'axe de son tube récepteur coïncide exactement avec celui du faisceau lumineux et que son collimateur soit situé au foyer de la lentille de quartz de manière que le maximum de lumière soit condensé sur un minimum de surface. Il y a, en effet, avantage à rendre la fente du collimateur aussi étroite que possible, afin que les raies enregistrées par la plaque photographique aient leur maximum de netteté.

Dans l'image de l'étincelle de l'arc qui se projette sur le collimateur, on distingue deux zones, l'une, elliptique et centrale, est de coloration bleu-pâle très intense, l'autre, irrégulière et périphérique, est rougeâtre. On doit avoir soin de s'assurer avant la prise de chaque spectrogramme que c'est la zone bleue qui est projetée sur la fente du collimateur ;

c'est, en effet, cette partie de l'étincelle qui est la plus riche et la plus constante en radiations ultra-violettes.

Le faisceau lumineux émis par l'arc électrique traverse donc successivement, dans le dispositif que nous avons décrit : la lentille, puis la lame du piston de l'appareil à absorption, ensuite la couche de solution à étudier, enfin la lame du corps de l'appareil avant d'atteindre, par la fente du collimateur, le prisme du spectrographe. Nous rappellerons que grâce au fait que la lentille ainsi que les deux lames de l'appareil d'absorption et le prisme sont en quartz, toutes les radiations ultra-violettes de plus de  $200 \mu$  sont transmises jusqu'à la plaque photographique.

Afin de pouvoir rechercher avec certitude l'atténuation et surtout l'absence des raies, nous avons toujours juxtaposé immédiatement un spectre de fer complet, — l'appareil d'absorption étant au  $\sigma$  — à un ou deux spectres d'absorption. Tous les spectres juxtaposés sont enregistrés à des temps de pose identiques, une demi-seconde en général.

Une fois impressionnées, les plaques sont développées et fixées par les procédés photographiques courants.

Il reste, dès lors, à rechercher les bandes d'absorption, à les repérer et à tracer la courbe.

Il est indispensable de toujours examiner les clichés eux-mêmes; aucune reproduction sur papier ne peut, en effet, donner l'image de toutes les raies avec leur valeur.

Pour l'examen des plaques on peut se servir d'appareils existant dans le commerce et consistant essentiellement en un microscope porté par un chariot mobile qui lui permet de se déplacer latéralement, d'une quantité très exactement connue, sur une large platine où l'on pose le cliché.

Nous avons utilisé un autre dispositif combiné au moyen d'appareils d'usage plus courant en médecine. Nous n'employons qu'un microscope pourvu d'un objectif à faible grossissement (15 à 20 diamètres) et d'un chariot ordinaire. De cette façon, c'est le cliché qui se déplace sous l'objectif d'une quantité appréciable au dixième de millimètre, grâce au vernier du chariot.

Un premier document à établir avec précision est un spec-

trogramme de fer dont les raies sont repérées, par exemple de 10 en 10  $\mu$  de longueur d'onde. On part, pour cette recherche, du repère fourni par l'image caractéristique donnée par la raie 310. Cette raie, très nette, est d'une intensité 10; elle est immédiatement reconnaissable à l'œil. On examine alors une à une les raies situées de part et d'autre de la 310, et on cherche leur longueur d'onde sur des tables comme celles que publièrent EXNER et HASCHECK. On marque d'un trait dans la gélatine du cliché la position des raies de 10 en 10  $\mu$ . Ce document une fois établi servira de comparaison pour le repérage des spectrogrammes pris ultérieurement avec le même spectrographe dont la mise au point n'aura pas été changée (1).

Le repérage de 10 en 10  $\mu$  n'est, en réalité, pas suffisant, puisqu'il faut pouvoir établir, au  $\mu$  près, la longueur d'onde des raies situées entre ces repères. On ne peut établir de rapport simple entre l'écartement des raies et celui des repères. Celui-ci, en effet, est variable et augmente au fur et à mesure que l'on a affaire à des radiations plus réfractées dont la projection sur la plaque est, comme on sait, de plus en plus oblique. Nous avons donc construit une courbe qui permet de retrouver immédiatement cette longueur par rapport aux divisions de notre vernier. Pour l'établir nous avons cherché à quelles divisions de ce vernier correspondait chacune des raies prises comme repères dans le spectrogramme de fer en prenant comme point de départ la raie 310.

Nous avons marqué ces positions sur un papier millimétré dont les abscisses portent la notation des longueurs d'ondes, et les ordonnées celle des divisions du vernier en dixièmes de millimètres. La réunion des points ainsi marqués donne une courbe grâce à laquelle rien n'est plus aisé que de savoir la longueur d'onde d'une raie, c'est-à-dire sa position dans le spectre, connaissant sa place au vernier.

Bien entendu, on aura toujours soin de ramener la raie 310 à la place qu'elle occupe dans la courbe, soit par la disposition du cliché, soit par une correction arithmétique.

La recherche des bandes d'absorption ne rencontre aucune

(1) Nous avons eu l'heureuse fortune de disposer d'un spectrogramme des raies du fer, repéré de cette façon par M. le professeur Éreulisse.

difficulté si l'on a, comme nous l'avons décrit, juxtaposé à un ou deux spectrogrammes filtrés, un autre intact. Il suffit de passer en revue toutes les raies et de noter celles qui sont totalement effacées.

Nous tenons à souligner, à présent, ce point très important, que nous n'avons construit nos courbes qu'au moyen des extinctions complètes des raies du fer. La plupart des raies commencent, en effet, par être atténuées plus ou moins fortement avant d'être totalement absorbées, mais le point de savoir le moment exact où l'atténuation débute dépend de facteurs subjectifs très considérables, tandis que celui de décider de l'existence d'une raie, même très atténuée, ou de son inexistence, est infiniment plus sûr. L'extinction d'une raie est un phénomène absolu dont le seuil est déterminable avec beaucoup de précision. Or, cette détermination, comme on le verra plus loin, est d'importance primordiale.

Le procédé que nous avons expérimenté comporte encore, au point de vue médico-légal, un autre avantage.

Si nous nous étions proposé, en effet, d'étudier à un point de vue physico-chimique l'allure du phénomène d'absorption de la lumière ultra-violette par diverses solutions d'alcaloïdes, ce n'est pas un arc de fer que nous eussions dû utiliser comme source d'émission, mais un arc donnant une série de bandes larges et d'intensité sensiblement égale, c'est-à-dire un spectre dit « continu ». Le spectre du fer, quoique assez uniforme, a cependant des raies ou des groupements de raies plus intenses à certains endroits. Il se conçoit aisément que ces radiations intenses sont plus persistantes, dans une bande d'absorption que leurs voisines et que, par conséquent, telle bande, unique en réalité, peut être subdivisée par un groupe de raies intenses sur le territoire duquel elle se trouve. La courbe tracée sur les données d'un spectrogramme ainsi obtenu représentera donc le phénomène d'absorption d'un arc de fer et différera dans son allure d'une courbe étudiée autrement.

Par l'utilisation de la spectrophotométrie il eût été possible d'évaluer le degré d'extinction de chaque raie et de déterminer ainsi les courbes d'absorption vraies, correspondant uniquement au phénomène moléculaire dont nous avons décrit les principes, mais nous avons au contraire tenu essen-

tiellement à établir une technique rendant aussi spécifique que possible l'allure de nos courbes. Grâce au spectre du fer, dont la constance est absolue, cet avantage est réalisé.

*Nous soulignerons donc ce fait que la multiplicité des bandes d'absorption de nos courbes ne dépend pas seulement des propriétés moléculaires des corps examinés, mais aussi du fait que ces propriétés se sont manifestées sur les radiations émises par l'arc de fer.*

La construction de la courbe d'absorption peut se faire de deux manières. L'une consiste à inscrire en abscisses une fonction des longueurs d'onde et en ordonnées une fonction des épaisseurs de la couche absorbante ; l'autre, à mettre en ordonnées une fonction logarithmique de ces épaisseurs. Partant, en effet, de la notion que l'absorption croît en raison géométrique de l'épaisseur, alors que les notations de ces épaisseurs se font en progression arithmétique, les physiciens qui se sont occupés de l'étude des phénomènes d'absorption ont estimé avec raison que, pour rétablir le rapport exact, il y avait avantage à substituer à la valeur des épaisseurs celle de leurs logarithmes.

Dans une identification médico-légale d'alcaloïdes rien n'empêche de s'en tenir au premier procédé qui supprime une recherche, sans utilité à notre point de vue ; c'est un gain de temps, élément toujours appréciable en matière de médecine légale. Du reste, partant d'une courbe ainsi construite, il reste toujours facile d'en faire l'équivalente en raison logarithmique des épaisseurs.

Pour chaque épaisseur examinée, on note les points de disparition et de réapparition des raies du fer ; on réunit ces points par une ligne.

La courbe d'absorption est construite.

Les caractéristiques essentielles seront fournies par le nombre, la situation et la hauteur des bandes d'absorption qui la constituent.

Comme il n'est pas possible de préciser suffisamment sur les graphiques la place des bandes, nous donnerons, pour chacune des solutions examinées, le tableau de ces phénomènes exactement situés.

2. — *Courbes d'absorption de solutions aqueuses d'alcaloïdes ou de sels d'alcaloïdes.*

**Chlorhydrate de morphine** (fig. 2).

Formule d'ensemble :  $C^{17} H^{19} NO^3 HCl + 3 H^2O$  (\*).

Poids moléculaire : 375,5.

Solution à  $\frac{1}{1000}$  de molécule-gramme par litre  
(= 0,37 milligr. par cm. c.).

Epaisseur en millim.	Phénomène produit.	de $\mu\mu$	à $\mu\mu$	Epaisseur en millim.	Phénomène produit.	de $\mu\mu$	à $\mu\mu$
1	Extinction . . . . .		220	25	Extinction . . . . .		254
2	Idem . . . . .		225		Idem . . . . .	270	293
3	Idem . . . . .		232	30	Idem . . . . .		256
4	Idem . . . . .		233		Idem . . . . .	264	293
5	Idem . . . . .		234		Avec persistance faible en 267.		
10	Idem . . . . .		249		Extinction . . . . .		256
	Atténuation très forte, avec extinction. . . . .	276	299	35	Idem . . . . .	263	295
		285	288		Idem . . . . .		256
15	Extinction . . . . .		253	40	Idem . . . . .		263
	Idem . . . . .	277	286		Idem . . . . .	263	295
20	Idem . . . . .		254	50	Idem . . . . .		259
	Idem . . . . .	275	291		Idem . . . . .	263	296

**Vératrine** (fig. 3).

Formule d'ensemble :  $C^{32} H^{52}. N^2O^8$ .

Poids moléculaire : 592,6.

Solution à  $\frac{1}{4000}$  de molécule-gramme par litre  
(= 0,15 milligr. par cm. c.).

Epaisseur en millim.	Phénomène produit.	de $\mu\mu$	à $\mu\mu$	Epaisseur en millim.	Phénomène produit.	de $\mu\mu$	à $\mu\mu$
1	Extinction . . . . .		225	20	Extinction . . . . .		233
2	Idem . . . . .		225		Idem . . . . .	255	256
3	Idem . . . . .		225		Idem . . . . .	263	270
5	Idem . . . . .		232	30	Idem . . . . .		239
	Raies éteintes en 256, 265 et 267.				Atténuation très forte . . . . .	239	241
10	Extinction . . . . .		232		Extinction . . . . .	241	272
	Idem . . . . .	255	256		Raies éteintes en 288.		
	Idem . . . . .	263	266	40	Extinction . . . . .		274
	Idem . . . . .	267	268		Atténuation très forte . . . . .	274	278
15	Idem . . . . .		232	50	Extinction . . . . .	278	295
	Idem . . . . .	255	256		Idem . . . . .		299
	Idem . . . . .	263	266		Persistance à peine visible en 276.		
	Persistance très faible en 267.						
	Extinction . . . . .	267,5	268				

(\*) Formules d'ensemble et poids moléculaires ont été puisés dans HALLER et GIRARD, *Memento du chimiste*, 1913.

**Sulfate de quinine** (fig. 4).

Formule d'ensemble :  $C^{20} H^{24} N^2 O^2 SO^4 H^2 + 7 H^2 O$ .

Poids moléculaire : 548.

Solution à  $\frac{1}{1000}$  de molécule-gramme par litre  
(=0,55 milligr. par cm. c.).

Epaisseur en millim.	Phénomène produit.	de $\mu\mu$	à $\mu\mu$	Epaisseur en millim.	Phénomène produit.	de $\mu\mu$	à $\mu\mu$
1	Extinction . . . . .		230	5	Atténuation . . . . .	291	312
2	Idem . . . . .		248		Extinction . . . . .	312	318
	Atténuation forte . . . . .	252	268		Atténuation très forte . . . . .	318	322
3	Extinction . . . . .		251		Extinction . . . . .	322	337
	Atténuation forte . . . . .	261	264		Atténuation . . . . .	337	346
	Extinction . . . . .	264	266	10	Extinction . . . . .		345,5
	Idem . . . . .	267	268		Atténuation . . . . .	345	355
	Atténuation forte . . . . .	309	332	15	Extinction . . . . .		346
	Extinction . . . . .	332	334	20	Idem . . . . .		349
	Atténuation forte . . . . .	334	342	30	Idem . . . . .		349,8
5	Extinction . . . . .		252,9	40	Idem . . . . .		351
	Atténuation forte . . . . .	252	263				
	Extinction . . . . .	263	271				
	Atténuation forte . . . . .	271	276				
	Extinction . . . . .	276	291				

Solution à  $\frac{1}{1000}$  de molécule-gramme par litre  
(=0,13 milligr. par cm. c.).

Epaisseur en millim.	Phénomène produit.	de $\mu\mu$	à $\mu\mu$	Epaisseur en millim.	Phénomène produit.	de $\mu\mu$	à $\mu\mu$
1	Aucune absorption			20	Extinction . . . . .		252
2	enregistrée au				Idem . . . . .	263	271
3	spectrographe.				Idem . . . . .	276	291
5	Extinction . . . . .		245		Idem . . . . .	312	318
10	Idem . . . . .		250		Idem . . . . .	322	337
	Idem . . . . .	265	266	30	Idem . . . . .		254
15	Idem . . . . .		251		Idem . . . . .	262	275
	Idem . . . . .	264	266		Idem . . . . .	276	299
	Idem . . . . .	267	268,9		Idem . . . . .	311	342
	Atténuation forte,	278	292	40	Raies très faibles en . . . . .	265	
	avec extinction . . . . .	288	289		Extinction . . . . .		346
	Atténuation . . . . .	312	331				
	avec extinction en . . . . .	312					
	Idem . . . . .	331	337				

**Caféine** (fig. 5).

Formule d'ensemble :  $C^8 H^{10} N^4 O^2 + 1 H^2 O$ .

Poids moléculaire : 212,3.

a) Solution à  $\frac{1}{1000}$  de molécule-gramme par litre  
(=0,21 milligr. par cm. c.).

Epaisseur en millim.	Phénomène produit.	de $\mu\mu$	à $\mu\mu$	Epaisseur en millim.	Phénomène produit.	de $\mu\mu$	à $\mu\mu$
1	Extinction . . . . .		233	5	Raies éteintes en . . . . .	250	
	Idem . . . . .	263,9	265		Extinction . . . . .		292
2	Idem . . . . .		234	10	Idem . . . . .		294
	Idem . . . . .	264	285	20	Idem . . . . .		295
3	Idem . . . . .		241	30	Idem . . . . .		296
	Idem . . . . .	261	289,8	40	Idem . . . . .		297

b) Solution à  $\frac{1}{2000}$  de molécule-gramme par litre  
(=0,16 milligr. par cm. c.).

Epaisseur en millim.	Phénomène produit.	de $\mu\mu$	à $\mu\mu$	Epaisseur en millim.	Phénomène produit.	de $\mu\mu$	à $\mu\mu$
1	Extinction . . . . .		233	5	Extinction . . . . .		234
2	Idem . . . . .		233		Idem . . . . .	263	289
	Idem . . . . .	263	265	10	Idem . . . . .		249
	Atténuation . . . . .	265	296		Atténuation très forte . . . . .	249	250
3	Extinction . . . . .		234		Extinction . . . . .	250,2	292
	Idem . . . . .	263	271	15	Idem . . . . .		294
	Atténuation forte . . . . .	271	278	20	Idem . . . . .		294
	Extinction en. . . . .	280		30 et 40	Idem . . . . .		295
				50	Idem . . . . .		296

**Chlorhydrate de cocaïne (fig. 6).**

Formule d'ensemble :  $C^{17} H^{21} NO^3. H Cl.$

Poids moléculaire : 339,5.

a) Solution à  $\frac{1}{1000}$  de molécule-gramme par litre  
(=0,34 milligr. par cm. c.)

Epais- seur en millim.	Phénomène produit.	de $\mu\mu$	à $\mu\mu$	Epais- seur en millim.	Phénomène produit.	de $\mu\mu$	à $\mu\mu$
1	Extinction . . . . .		220	20	Extinction . . . . .		257
	Raies éteintes. . . . .	241	242		Idem . . . . .	263	271
2	Extinction . . . . .		246	30	Idem . . . . .	276	284
3	Idem . . . . .		250		Idem . . . . .		288
5	Idem . . . . .		251	40	Idem . . . . .	263	285
10	Idem . . . . .		253		Idem . . . . .		288
	Idem . . . . .	264	265	50	Idem . . . . .		288
15	Idem . . . . .		255				
	Idem . . . . .	264	266				

b) Solution à  $\frac{1}{3000}$  de molécule-gramme par litre  
(=0,17 milligr. par cm. c.)

Epais- seur en millim.	Phénomène produit.	de $\mu\mu$	à $\mu\mu$	Epais- seur en millim.	Phénomène produit.	de $\mu\mu$	à $\mu\mu$
2	Extinction . . . . .		220	30	Extinction . . . . .		255
	Atténuation forte . . . . .	220	247		Idem . . . . .	264	266
3	Extinction . . . . .		234	40	Idem . . . . .		257
5	Idem . . . . .		246		Idem . . . . .	263	271
10	Idem . . . . .		251	50	Idem . . . . .	276	284
15	Idem . . . . .		252		Idem . . . . .		258
	20	Idem . . . . .		253	Idem . . . . .	263	273
Idem . . . . .		264	265	Idem . . . . .	275	284	

**Sulfate de strychnine** (fig. 7).

Formule d'ensemble :  $(C^{21} H^{22} N^2 O^2)^2 SO^4 H^2 + 5H^2 O$ .

Poids moléculaire : 856.

Solution à  $\frac{1}{1000}$  de molécule-gramme par litre  
(=0,85 milligr. par cm. c.)

Epaisseur en millim.	Phénomène produit.	de $\mu\mu$	à $\mu\mu$	Epaisseur en millim.	Phénomène produit	de $\mu\mu$	à $\mu\mu$
1/2	Extinction . . . . .		231	4	Extinction . . . . .		290
1	Idem . . . . .		233	5	Idem . . . . .		292
	Idem . . . . .	241	260	10	Idem . . . . .		293
2	Raies atténuées . . . . .	260	263	15	Idem . . . . .		295
	Extinction . . . . .	263	269	20	Idem . . . . .		296
	Idem . . . . .		273	25	Idem . . . . .		297
	Raies atténuées . . . . .	272	290	30	Idem . . . . .		298
	Extinction . . . . .	277	281	35	Idem . . . . .		299
3	Idem . . . . .	288	290	40	Idem . . . . .		299,5
	Idem . . . . .		274	50	Idem . . . . .		299,5
	Raies atténuées . . . . .	274	276				
	Extinction . . . . .	276	284				
	Raies atténuées . . . . .	284	286				
	Extinction . . . . .	286	290				

Solution à  $\frac{1}{5000}$  de molécule-gramme par litre  
(=0,17 milligr. par cm. c.)

Epaisseur en millim.	Phénomène produit.	de $\mu\mu$	à $\mu\mu$	Epaisseur en millim.	Phénomène produit	de $\mu\mu$	à $\mu\mu$
1/2	Extinction . . . . .		231	6	Extinction . . . . .		232
1	Idem . . . . .		232		Raies très faibles . . . . .	232	241
	Raies éteintes en . . . . .	258			Extinction . . . . .	241	269
2	Extinction . . . . .	265	265,5		Persistance très faible de	263	
	Idem . . . . .		232	7	Extinction . . . . .		271
	Idem . . . . .	242	244		Raies éteintes en . . . . .	275	
	Raies très atténuées . . . . .	244	244,2	8	Extinction . . . . .		272
	Extinction . . . . .	244,2	250		Idem . . . . .	277	281
3	Persistance d'une raie en		250		Raies éteintes en . . . . .	290	
	Extinction . . . . .	250	253	10	Extinction . . . . .		273
	Raies atténuées . . . . .	253	260		Idem . . . . .	277	281
	Extinction . . . . .	263	267		Idem . . . . .	287	290
	Idem . . . . .	267,2	268	20	Idem . . . . .		290
5	Idem . . . . .		232	30	Idem . . . . .		292
	Raies très atténuées . . . . .	232	241				
	Extinction . . . . .	241	260				
	Raies très atténuées . . . . .	260	263				
	Extinction . . . . .	263	269				
	Persistance de la raie . . . . .	267					

**Sulfate d'atropine** (fig. 8).

Formule d'ensemble :  $(C^{17} H^{23} NO^3)^2 H^2SO^4 + H^2O$ .

Poids moléculaire : 694.

Solution à  $\frac{1}{1000}$  de molécule-gramme, par litre  
(= 0,69 milligr. par cm. c.).

Epaisseur en millim.	Phénomène produit.	de $\mu\mu$	à $\mu\mu$	Epaisseur en millim.	Phénomène produit.	de $\mu\mu$	à $\mu\mu$
1	Extinction . . . . .		233	40	Extinction . . . . .		238
2	Idem . . . . .		233		Idem . . . . .	242	243
3	Idem . . . . .		233		Idem . . . . .	257	257,5
5	Idem . . . . .		233		Idem . . . . .	264	266
10	Idem . . . . .		233		Idem . . . . .	267	268
15	Idem . . . . .		233	50	Idem . . . . .		240
	Idem . . . . .		264,5		Raies très faibles . . . . .	240	242
20	Idem . . . . .		234		Extinction . . . . .	242	247
	Idem . . . . .	234,5	236		Raies très faibles . . . . .	247	257
	Idem . . . . .	264	265		Extinction . . . . .	257	259,5
	Idem . . . . .		267		Idem . . . . .	264	266
30	Idem . . . . .		236		Idem . . . . .	266,5	268
	Idem . . . . .	242	243				
	Idem . . . . .	264	265				
	Idem . . . . .	267	267,5				

**Nitrate d'aconitine** (fig. 9).

Formule d'ensemble :  $C^{34} H^{47} NO^{11} \cdot NO^3H$ .

Poids moléculaire : 708.

Solution à  $\frac{1}{1000}$  de molécule-gramme par litre  
(= 0,7 milligr. par cm. c.).

Epaisseur en millim.	Phénomène produit.	de $\mu\mu$	à $\mu\mu$	Epaisseur en millim.	Phénomène produit.	de $\mu\mu$	à $\mu\mu$
1/2	Extinction . . . . .		230	35	Extinction . . . . .		257
1	Idem . . . . .		230		Idem . . . . .	264	267
2	Idem . . . . .		235		Persistence faible en . . . . .		267
3	Idem . . . . .		244		Extinction . . . . .	267	272
4	Idem . . . . .		246		Idem . . . . .	278	286
5	Idem . . . . .		247	40	Raies très faibles . . . . .	257	264
10	Idem . . . . .		249		Extinction . . . . .	264	267
15	Idem . . . . .		251		Persistence très faible en . . . . .		267
20	Idem . . . . .		254		Extinction . . . . .	267	272
	Idem . . . . .		264		Idem . . . . .	278	285
25	Idem . . . . .		255	50	Raies à peine visibles . . . . .	260	264
	Idem . . . . .	264	265		Extinction . . . . .	264	289
30	Idem . . . . .		256				
	Idem . . . . .	264	266				
	Idem . . . . .	266,5	268				
	Raies faibles . . . . .	277	287				

**Digitaline** (fig. 40).

Formule d'ensemble :  $C^{31} H^{50} O^{10}$ .

Poids moléculaire : 582.

Solution à  $\frac{1}{1000}$  de molécule-gramme par litre  
(= 0,58 milligr. par cm. c.)

Epaisseur en millim.	Phénomène produit.	de $\mu\mu$	à $\mu\mu$	Epaisseur en millim.	Phénomène produit.	de $\mu\mu$	à $\mu\mu$
1 à 3	Aucune absorption en dessous de 230 . . . .			20	Extinction. . . . .		249
3	Extinction. . . . .		232		Idem. . . . .	264	266
5	Idem. . . . .		232		Idem. . . . .	266,5	267,5
10	Idem. . . . .		235		Raies à peine visibles. . . .	280	284
	Extinction presque complète . . . . .	235	238		Extinction. . . . .	284	289
	Extinction. . . . .	241	243		Idem. . . . .	310	319
	Idem. . . . .	264,5	266		Quelques raies très faibles . . . . .	319	330
	Idem. . . . .	266,5	267	30	Extinction. . . . .	330	338
	Idem. . . . .	287	289		Idem. . . . .		253
	Idem. . . . .	310	318		Idem. . . . .	263	270
	Persistence très faible. . . .	318	330		Idem. . . . .	276	302
	Extinction. . . . .	330	336	40	Idem. . . . .	302	341
15	Idem. . . . .		243		Idem. . . . .		257
	Idem. . . . .	264	266		Idem. . . . .	263	274
	Idem. . . . .	266,5	267,5	50	Idem. . . . .	276	342
	Idem. . . . .	285	289		Idem. . . . .		350
	Idem. . . . .	310	318				
	Raies à peine visibles. . . . .		318				
	Extinction. . . . .	330	336				

Solution à  $\frac{1}{5000}$  de molécule-gramme par litre  
(= 0,11 milligr. par cm. c.).

Epaisseur en millim.	Phénomène produit.	de $\mu\mu$	à $\mu\mu$	Epaisseur en millim.	Phénomène produit.	de $\mu\mu$	à $\mu\mu$
1 à 10	Aucune absorption en dessous de 230 . . . .			40	Extinction. . . . .		235
15	Extinction. . . . .		232		Idem. . . . .	264	266
20	Idem. . . . .		233		Idem. . . . .	288	289
30	Idem. . . . .		234				
	Idem. . . . .	242	243				

**Colchicine** (fig. 11).

Formule d'ensemble :  $C^{23} H^{25} NO^6$ .

Poids moléculaire : 399.

Solution à  $\frac{1}{4000}$  de molécule-gramme par litre  
(= 0,1 milligr. par cm. c.).

Epaisseur en millim.	Phénomène produit.	de $\mu\mu$	à $\mu\mu$	Epaisseur en millim.	Phénomène produit.	de $\mu\mu$	à $\mu\mu$
1	Extinction. . . . .		234	10	Extinction. . . . .		274
	Idem. . . . .	243	249		Raies faibles . . . . .	274	310
2	Idem. . . . .		256		Raies à peine visibles . . . . .	310	323
	Idem. . . . .	264,5	266		Extinction. . . . .	323	<small>vers 300</small>
3	Idem. . . . .		257	15	Raies très faibles . . . . .		276
	Idem. . . . .	264	267		Extinction. . . . .	276,5	296
5	Idem. . . . .		261		Raies très faibles . . . . .	296	310
	Idem. . . . .	263	270		Extinction. . . . .	310	<small>vers 300</small>
	Idem. . . . .	330	341	20	Extinction jusqu'aux confins du spectre visible.		
	Idem. . . . .	347	353	30			
				40			

Solution à  $\frac{1}{10000}$  de molécule-gramme par litre  
(= 0,025 milligr. par cm. c.).

Epaisseur en millim.	Phénomène produit.	de $\mu\mu$	à $\mu\mu$	Epaisseur en millim.	Phénomène produit.	de $\mu\mu$	à $\mu\mu$
1	Extinction. . . . .		232	20	Extinction. . . . .		262
3	Idem. . . . .		233		Idem. . . . .	263	270
5	Idem. . . . .		234		Idem. . . . .	329	336
	Idem. . . . .	242	249		Raies faibles . . . . .	336	347
10	Idem. . . . .		257		Extinction. . . . .	347	353
	Idem. . . . .	264	266	25	Idem. . . . .		271
12	Idem. . . . .		257		Raies faibles . . . . .	323	329
	Idem. . . . .	264	267,5		Extinction. . . . .	329	<small>vers 300</small>
15	Idem. . . . .		259	28	Idem. . . . .		272
	Idem. . . . .	264	267,5		Idem. . . . .	323	<small>vers 300</small>
	Raies faibles en.	267		30	Idem. . . . .		272
	Raies atténuées. . . . .	331	335		Idem. . . . .	323	<small>vers 300</small>
18	Extinction. . . . .		260	40	Idem. . . . .		273
	Idem. . . . .	264	266,5		Raies faibles . . . . .	310	323
	Idem. . . . .	267	267,5		Extinction. . . . .	323	<small>vers 300</small>
	Idem. . . . .	331	334	50	Idem. . . . .		274
					Idem. . . . .	276	283
					Idem. . . . .	310	<small>vers 300</small>

*Spécificité des courbes d'absorption.*

L'allure caractéristique des courbes que nous venons d'étudier s'impose au premier coup d'œil et se précise par la position des bandes d'extinction. De plus, si l'on tient compte du fait que chaque élément de ces courbes représente un phénomène rigoureusement lié à l'intime structure du corps examiné, il n'est besoin d'aucune autre argumentation pour en démontrer toute la valeur analytique.

Nous avons étudié au cours de ce travail, destiné à établir les principes de la méthode, un type de chacun des groupes principaux parmi les alcaloïdes végétaux toxiques : la morphine pour le groupe de l'opium, la quinine pour celui des quinquinas, l'atropine pour celui de la belladone, la colchicine et la vératrine pour celui des colchicacées (*colchicum* et *veratrum*), la cocaïne pour celui du coca, une aconitine pour celui de l'aconit, la strychnine pour celui des strychnées, la caféine et la digitaline pour le groupe du café et de la digitale.

Les méthodes d'extraction actuellement en usage, telles que celle de STAS-OTTO, soigneusement appliquées, permettent d'extraire ces alcaloïdes d'une manière généralement satisfaisante. Seules, parfois, des traces de matières grasses, entraînées par les dissolvants, se trouvent mêlées au résidu final. C'est pourquoi, choisissant l'eau distillée comme dissolvant final, nous avons établi les courbes de solutions aqueuses ; car la reprise soigneuse et répétée du résidu final d'une extraction, par l'eau distillée, n'entraînant pas les graisses, permettra de présenter à l'examen spectrographique une solution pratiquement pure de l'alcaloïde extrait.

L'action de l'acide tartrique sur ce dernier, au cours de la première phase de l'extraction (par l'alcool acidulé) n'altère en rien les propriétés absorbantes de l'alcaloïde. La structure moléculaire n'est, en effet, nullement modifiée.

Le contact avec des matières organiques en putréfaction semble n'avoir non plus, dans de larges limites de temps, aucune influence perturbatrice sur l'allure de nos courbes.

Nous avons expérimentalement vérifié ces faits sur la mor-

phine et l'aconitine. Ces alcaloïdes, dissous dans du sérum sanguin humain abandonné à la putréfaction pendant six mois, ont pu être facilement extraits (1) et identifiés par leur courbe d'absorption. Du reste, il ressort des travaux de DRÉ que la résistance des alcaloïdes à la putréfaction est, en général, considérable. Après quatre ans de séjour dans du bouillon de bœuf corrompu, la strychnine, la vératrine, la brucine, la codéine, la narcotine y ont été retrouvées, la colchicine, la digitaline, après deux ans, l'atropine après un an.

#### *Valeur quantitative de la méthode.*

Ce point de vue paraîtra évidemment assez secondaire dans une étude médico-légale. Il importe peu, en effet, lorsqu'il s'agit d'alcaloïdes végétaux toxiques bien identifiés, de savoir quelle dose exacte a été extraite des viscères soumis à l'examen. A l'exception de cas spéciaux de toxicomanie grave (morphinisme, cocaïnisme) dans lesquels, du reste, toute base d'appréciation de dose mortelle est supprimée, on pourra toujours conclure de l'extraction d'un alcaloïde végétal d'un cadavre, à l'empoisonnement par cet alcaloïde.

Cependant, puisque nous possédions les éléments nécessaires pour vérifier l'exactitude des lois de LAMBERT et de DE BEER, et la relation qui les unit, nous avons étudié la courbe d'absorption de plusieurs solutions d'alcaloïdes à des concentrations diverses.

Comme le montrent les tableaux que nous avons publiés, et qui concernent des dilutions variant de 2 à 16, l'absorption se fait bien en raison directe de la concentration.

C'est ainsi que les bandes d'absorption sont identiques, pour une solution millinormale de sulfate de quinine, aux épaisseurs de 20 et 40 millimètres, à celles d'une solution quatre fois plus faible, respectivement sous 5 et 10 millimètres d'épaisseur. Même constatation pour la caféine en solution millinormale aux épaisseurs de 2, 10, 20 et 40 millimètres et sous 1, 5, 10 et 20 millimètres de la solution deux fois

(1) Par une méthode basée sur le phénomène de diffusion en milieu alcoolique. Nous ne croyons pas utile d'en donner une description détaillée avant qu'elle soit mise au point.

plus faible. La comparaison des chiffres dans nos tableaux montrera des cas semblables pour la cocaïne, la strychnine, la colchicine et la digitaline.

Il n'en faudrait pas conclure, cependant, que de la comparaison pure et simple de deux courbes d'absorption d'un même corps à des concentrations différentes, on puisse, par le calcul, déterminer l'exacte teneur de chacune d'elles.

Un important facteur doit, en effet, être signalé ici.

Le point initial précis auquel une bande d'absorption apparaît n'est pas toujours aisé à établir, surtout si l'on a affaire à une bande longue et étroite dans laquelle l'extinction des raies est précédée d'une longue période d'atténuation progressive lente. De légères variations dans le degré de sensibilité des plaques, dans la force du révélateur ou la durée du développement, dans l'arc d'émission lui-même, peuvent déplacer ce point. Pour des raisons exactement pareilles, on ne peut repérer très exactement certains points de confluence de deux bandes voisines. Et enfin, il y a lieu de tenir compte de l'existence de certaines raies auxquelles les physiiciens ont donné le nom de « raies ultimes » qui persistent parfois longtemps au delà des limites assignées par les lois de LAMBERT et de DE BEER.

Si donc nos recherches permettent de confirmer la valeur théorique de ces deux lois, nous sommes forcé, en pratique, de n'admettre qu'avec des réserves la valeur quantitative des courbes d'absorption. Mais il reste acquis que la recherche d'une courbe d'absorption fournira toujours une appréciation approximative de la teneur de la solution étudiée, par comparaison avec la courbe d'une solution connue.

Nous ne ferons que signaler les tentatives qui ont été faites pour établir des méthodes plus précises de dosage par les spectres d'absorption.

Ces procédés se basent sur le principe que l'on peut évaluer assez exactement le degré d'atténuation d'une raie absorbée en la comparant à cette même raie d'un spectre juxtaposé entièrement atténué dans une mesure connue. On réalise la recherche en photographiant au spectrographe une série de

spectres de deux faisceaux de la même source de lumière ; l'un des faisceaux traverse une épaisseur constante et connue, prise comme unité, de substance absorbante et son temps d'exposition est également constant ; l'autre, qui ne traverse aucune substance absorbante, est projeté tel quel à côté du précédent, pendant des temps de pose décroissants. Si l'on recherche sur le cliché les raies de même longueur d'onde qui ont la même intensité dans chaque couple de spectrogrammes, on déterminera, pour chaque temps de pose, des points où le degré d'intensité de certaines raies atténuées est connu puisque l'expérience a démontré que deux raies de même longueur d'onde ont des intensités sensiblement proportionnelles à leurs temps de pose.

$$\frac{I}{I'} = \left(\frac{t}{t'}\right)^n.$$

L'exposant  $n$  est un facteur dépendant du genre de plaques utilisé et que l'on évaluera une fois pour toutes par quelques épreuves préliminaires. Or, le rapport  $\frac{t}{t'}$  étant connu, la valeur de  $\frac{I}{I'}$  sera immédiatement déterminée.

De cette façon, on pourra construire des courbes d'absorption, par le même procédé que celui que nous avons décrit, avec cette différence que les ordonnées seront occupées, non plus par des fonctions d'épaisseurs absorbantes, mais par les valeurs du rapport  $\frac{I}{I'}$ , c'est-à-dire par les coefficients d'extinction.

Le tracé d'une première courbe au moyen d'une solution de concentration connue ( $c_1$ ) fournira donc toutes les valeurs des symboles de la formule déjà étudiée :  $I_{c_1} = I_0 \alpha^{ec_1}$ , ou  $\log \frac{I_{c_1}}{I_0} = ec_1 \log \alpha$ .

La teneur d'une seconde solution de concentration  $c_2$ , inconnue, sera calculée de la manière la plus simple si l'on prend le titre et l'épaisseur de la première comme unités :  $e_1$  et  $c_1 = 1$ .

Nous aurons donc, pour connaître la concentration de la solution de teneur  $c_2$ , à écrire l'équation :

$$I_{c_2} = I_0 \alpha^{ec_2}, \text{ ou } \log \frac{I_{c_2}}{I_0} = ec_2 \log \alpha.$$

dans laquelle  $\alpha$  et  $e$  sont restés constants et peuvent être donc négligés ; et comme, encore une fois, le rapport  $\log \frac{I_0}{I_{c_1}}$  est donné par la recherche, nous trouverons que les deux concentrations sont dans le même rapport que les coefficients d'extinction.

Posons, en effet, les rapports  $\log \frac{I_{c_1}}{I_0} = E_1$  et  $\log \frac{I_{c_2}}{I_0} = E_2$ , nous aurons

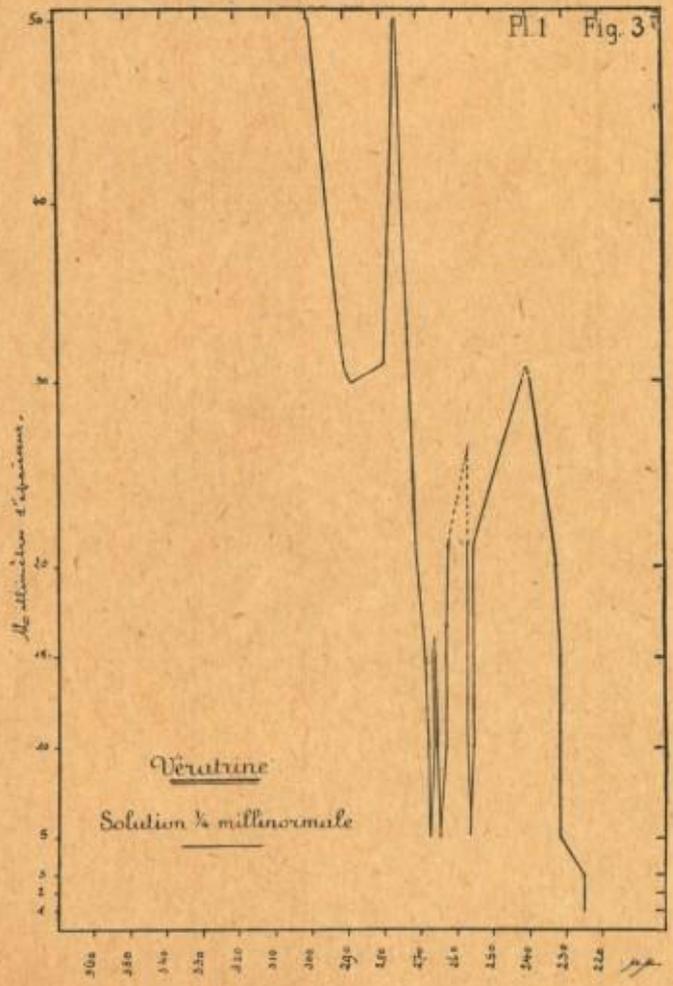
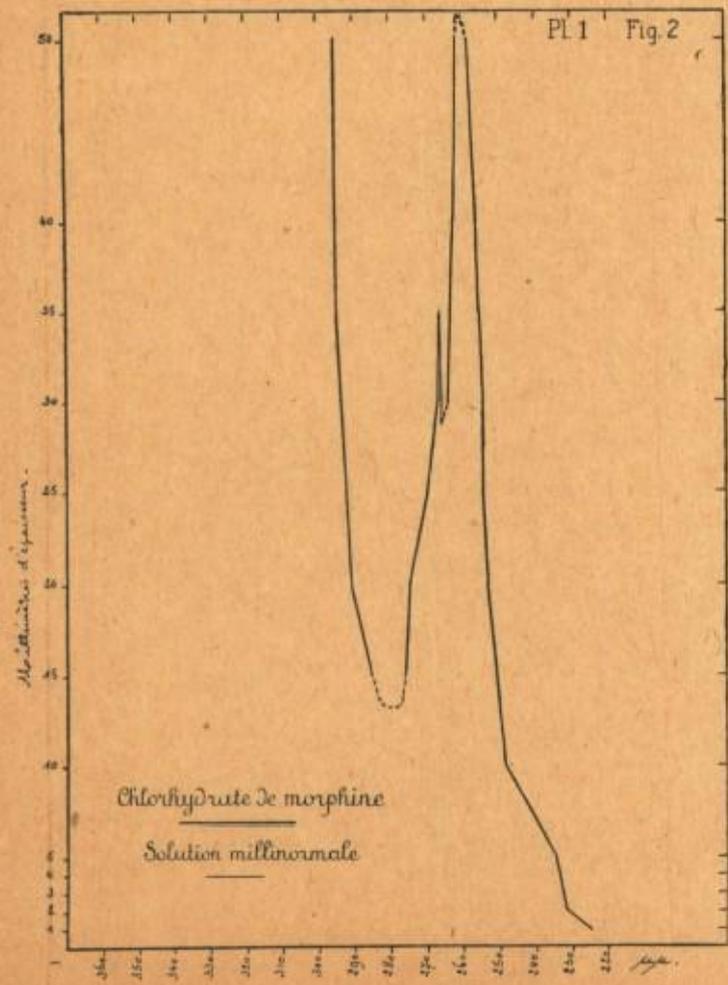
$$\frac{E_1}{E_2} = \frac{ec_1 \log \alpha}{ec_2 \log \alpha}, \text{ c'est-à-dire, si } c_1 = 1, \frac{E_1}{E_2} = \frac{1}{c_2}. \text{ D'où } c_2 = \frac{E_2}{E_1}.$$

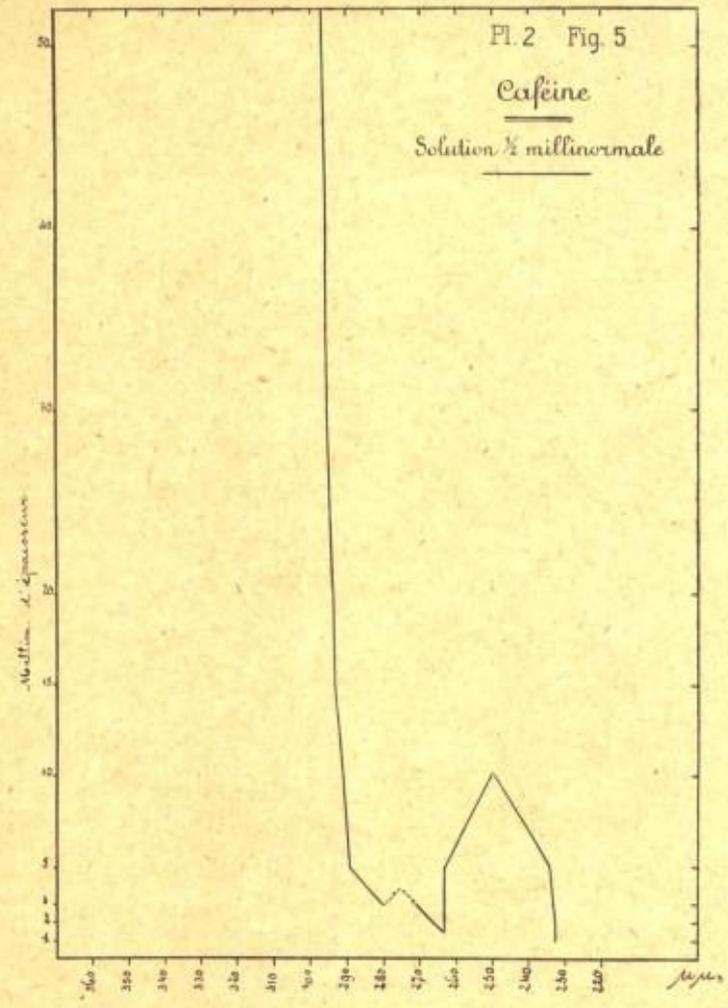
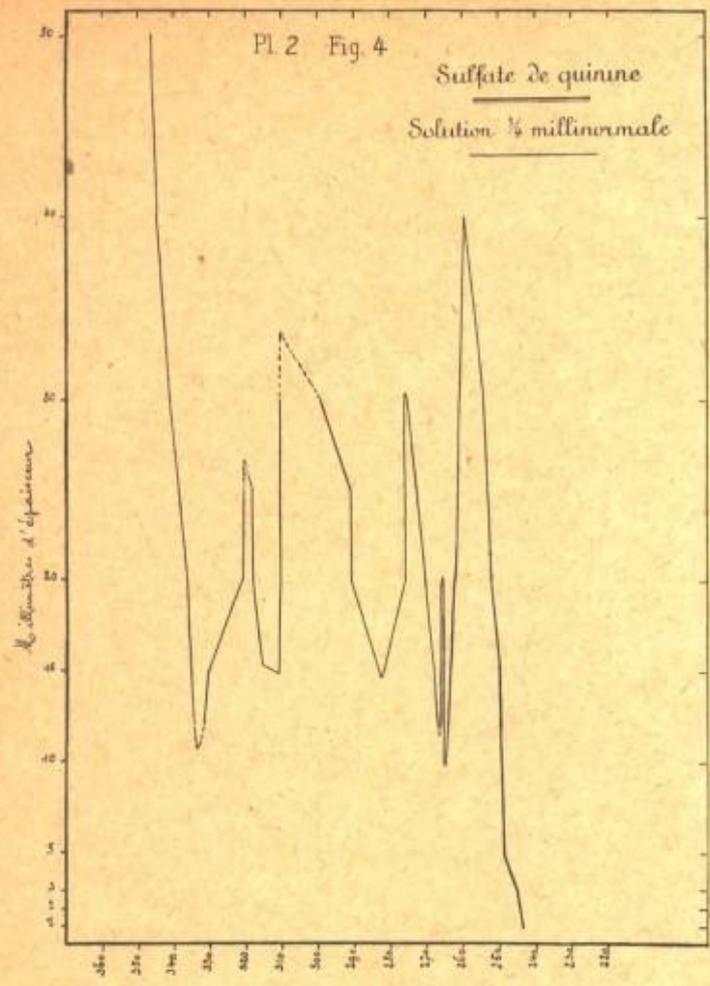
La recherche des coefficients d'extinction peut se faire, de façon pratique, par le spectrophotomètre de HILGER dans lequel un obturateur tournant à ouverture variable donne sans autre calcul la valeur  $\log \frac{I}{I_c}$ .

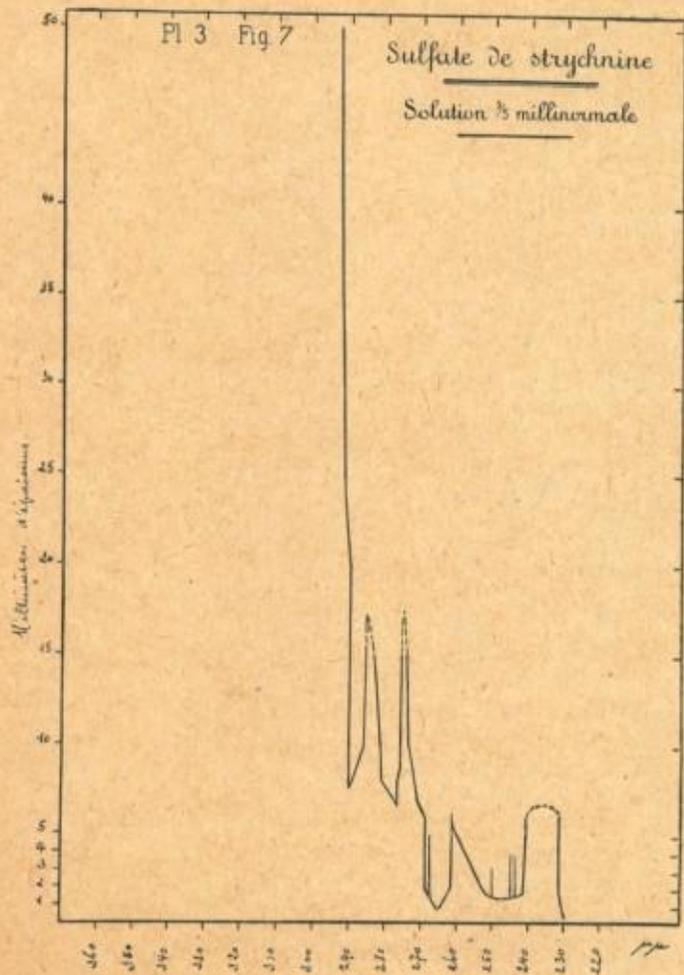
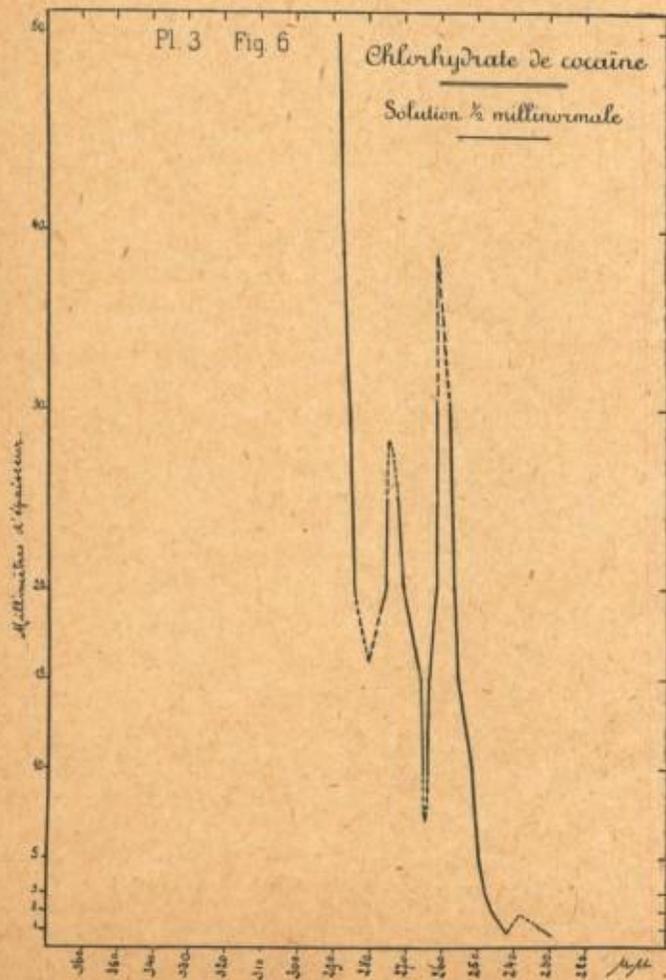
Une méthode analogue, étudiée par V. HENRI et ses collaborateurs, recherche quel allongement du temps de pose il faut donner à une raie absorbée pour qu'elle retrouve l'intensité qu'elle possède dans un spectrogramme non filtré pour une unité de temps de pose.

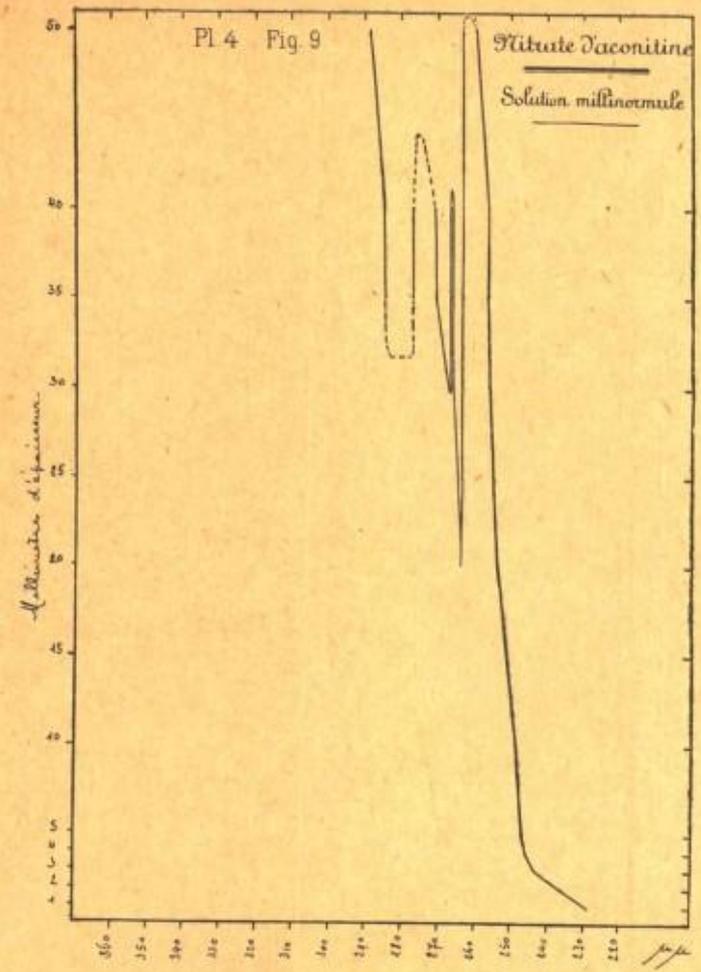
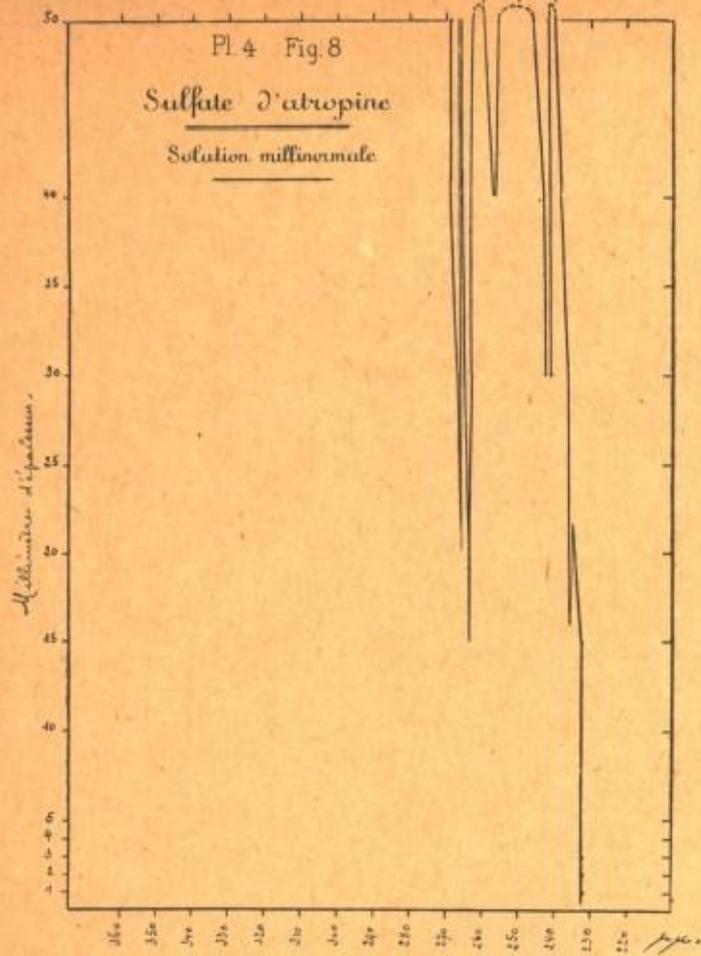
Des deux méthodes, celle de HILGER nous paraît la plus rigoureuse, surtout par ce fait que les deux spectrogrammes destinés à être comparés sont émis avec complète simultanéité.

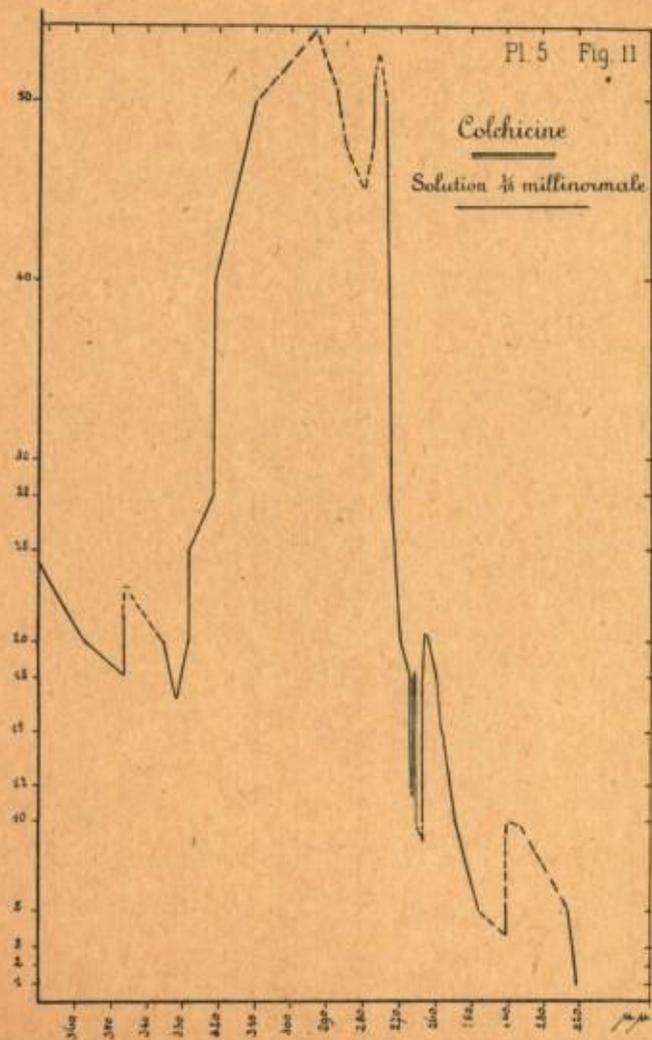
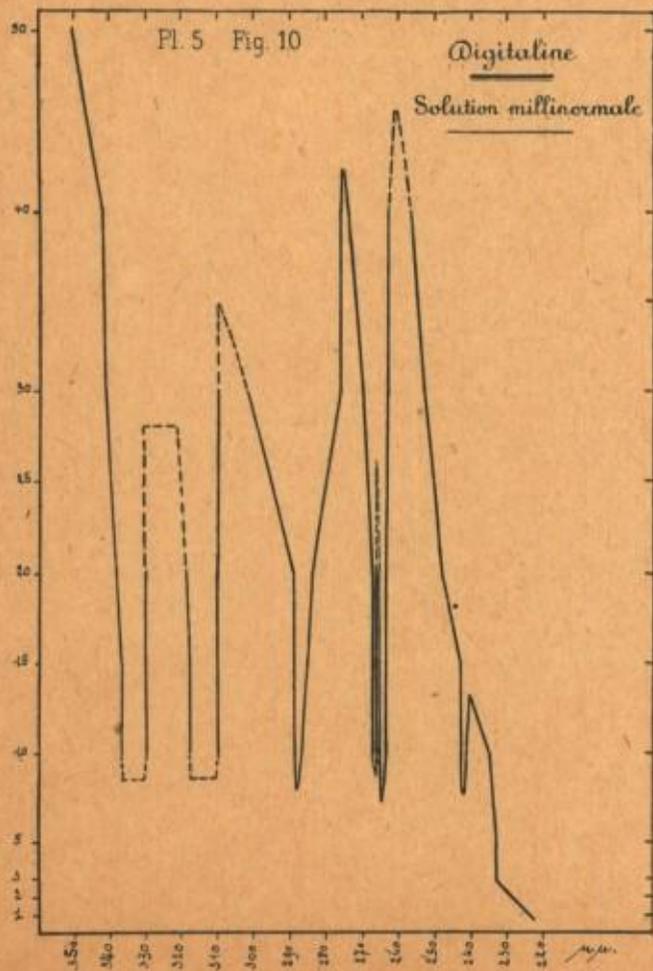
Mais nous reprocherons à toutes les deux l'élément subjectif qu'elles comportent : l'évaluation de l'égalité de teinte de deux raies juxtaposées. Du reste, V. HENRI reconnaît lui-même que sa méthode est sujette à un faible pourcentage d'erreur.











## CONCLUSIONS

---

1° L'expertise toxicologique médico-légale manquait d'une méthode rigoureuse pour identifier avec certitude des quantités infinitésimales d'alcaloïdes.

Nous croyons avoir démontré que la recherche des courbes d'absorption offre à cet égard toutes les garanties.

2° La sensibilité de cette recherche est considérable, puisque nos courbes sont établies au moyen de solutions extrêmement diluées.

De ce côté, des perfectionnements techniques pourront encore être apportés, puisqu'il suffira de réaliser la construction d'une chambre étanche à parois mobiles, d'un plus faible volume que la nôtre et qui permettrait l'examen d'épaisseurs quatre à cinq fois plus grandes. Nous avons espéré pouvoir en posséder une semblable, mais les difficultés matérielles actuelles ont empêché les divers constructeurs auxquels nous nous sommes adressés de nous la fournir ;

3° La solution de l'alcaloïde extrait ne subit au cours de l'identification spectrographique aucune perte ni aucune altération ; elle peut encore être soumise à toutes les autres épreuves, ou bien constituer une pièce à conviction d'une importance capitale pour l'édification des jurés et des juges ;

4° Il est toujours d'une importance considérable pour un expert de pouvoir baser les conclusions de son rapport sur une preuve tangible. La photographie des spectrogrammes et la courbe construite au moyen de leurs données, ainsi que la présentation de l'alcaloïde lui-même, seront des arguments dont la valeur démonstrative ne laissera de place ni à l'interprétation ni au doute.

C'est là un élément appréciable, plus encore peut-être en matière d'empoisonnements que dans n'importe quel autre domaine de la médecine légale.

---

## BIBLIOGRAPHIE

- BESREDKA, « Immunité vis-à-vis des poisons arsenicaux », *Annales de l'Institut Pasteur de Paris*, 1899 (cit. d'après BROUARDEL, *Intoxications*).
- BROUARDEL, G., *Les empoisonnements*. — Paris, J.-B. Baillière, 1902.
- ID., *Les intoxications*. — Paris, J.-B. Baillière, 1903.
- CARBONELL Y SOLÈS, FR., « Recherche cristallographique d'alcaloïdes », *Arch. d'anthropol. crimin.*, 1904, p. 802.
- CATTANI, P., « Ueber den Nachweis von Alkaloïden in der gerichtlichen Medizin », *Correspondenzblatt f. Schweizer Aerzte*, 1913, n° 14.
- DE BOECK, J. et HÉGER-GILBERT, F. (d'après SCHLOCKOW, ROTH et LEPPMANN), *Traité de médecine légale*. — Lamertin, Bruxelles, 1908.
- DIÉ, J., « Résistance des alcaloïdes à la putréfaction » (Travaux du laboratoire de toxicologie de la Préfecture de police). — Paris (cit. d'après OGIER, *Chimie toxicologique*).
- EDER, « Ueber die Mikrosublimation der Alkaloïde im Luftverdünnten-Raum », *Viertelj. d. naturforsch. Ges.* — Zurich, 57, 1902.
- FODÉRÉ, *Traité de médecine légale et d'hygiène publique*. — Paris, 1831 (cit. d'après OGIER, *loc. cit.*).
- GOLONSKO, R., « Die Bedeutung der Fluoreszenzerscheinungen für Spuren. — Untersuchungen in der gerichtlichen Medizin ». Inaug. dissert., Zurich, 1916.
- GUARESHI et MOSSO, « Etude sur les ptomaines », *Arch. ital. de biologie*, 1887 (cit. d'après PETERSON et HAINES, *loc. cit.*).
- HALLER, A. et GIRARD, CH., *Memento du Chimiste*. — Paris, 1913. Dunod et Pinat.
- HARTLEY, W. N., « Researches of the action of organic substances on the ultra-violet rays of the spectrum », *Phil. trans.*, 1879, pp. 257-274.
- ID., « Photographs on the spark spectra of twenty-one elementary substances », *Dublin transactions*, 1883, p. 231.
- HARTLEY, W., and HUNTINGTON, A., *Philosophical transactions of the Royal Society of London*, 1885.
- ID., *Chemical Society Transactions*, 1902, pp. 81 et 929.
- HÉGER, PAUL, *Expérience sur la circulation du sang dans des organes isolés*. Bruxelles, Manceaux, 1873.

- ID., « Notice sur l'absorption des alcaloïdes dans le foie, les poumons et les muscles », *Journ. de méd., chir. et pharmacol.* 1<sup>er</sup> octobre 1877.
- HELLER, R., « Die Fluoreszenz der Alkaloïde und ihre Bedeutung bei toxicologischen Untersuchungen », *Intern. Zeitschrift f. phy.-chem. Biologie*, 1916.
- HENRI, V., « Etude quantitative de l'absorption de diverses radiations ultra-violettes par différents écrans », *Comptes rendus de la Soc. de Biol. de Paris*, 15 juin 1912.
- HENRI, V. et WURMSER, R., « Etude quantitative des spectres d'absorption de l'oxyhémoglobine et de l'hémoglobine réduite dans l'ultra-violet », *Ibid.*, séance du 22 juin 1912.
- HENRI, V. (M<sup>me</sup>), HENRI V. et WURMSER, R., « Etude quantitative de l'absorption des rayons ultra-violettes par l'albumine d'œuf et le sérum », *Ibid.*, séance du 27 juillet 1912.
- HERNANDO et PESET, « Microquímica toxicológica. Iodo-cadmístos alcaloídicos », *Revista clinica de Madrid*, 15 mars 1909.
- KAYSER, H., *Handbuch der Spectroskopie*, 3<sup>e</sup> volume, 1905.
- LAROCHE, G., « Fixation des poisons sur le système nerveux ». — Thèse de Paris, 1911.
- LECHA-MARZO, « Nueva contribucion al estudio de las pseudo-germinaciones alcaloídicas ». — *Protocolo Medico-Forense*, Tenuel, Espagne, 1909.
- ID., « La prueba microquímica en el diagnostico medico-legal de los envenenamientos », *Gaceta del Sur de Espana*, 1909; *Archivos de Psiquiatria y Criminología*, 1909.
- GONZALÈS-CARRASCAL, F., « Contribution à l'étude de la germination des cristaux », *Arch. intern. de méd. lég.*, 1910, Fasc. IV, vol. 1.
- EXNER et HASCHECK, « Die Spektren der Elemente bei normalem Druck », Leipzig, Vienne, F. Deuticke, 1911.
- OBREGON, J.-G., « Pseudo-germinaciones de Lecha-Marzo », *Gaceta Medica del Sur de Espana*, 1909.
- OGIER, J., *Traité de chimie toxicologique*. — Paris, Doïn, 1899.
- ORFILA, P., *Traité des Poisons*. — Paris, Crochard, 1818.
- POUCHET, G., « Influence perturbatrice apportée par les ptomaines dans les résultats de l'expérience physiologique en toxicologie appliquée à la recherche de la vératrine », *Bull. de la Soc. de Méd. lég. de France*, 9 décembre 1889.
- ROGER, *Action du foie sur les poisons*. — Thèse de Paris, 1887 (cit. d'après BROUARDEL, *Empoisonnements*).
- SERVAIS, Procureur du roi à Anvers. — *Acte d'accusation de Marie Ablay, épouse Joniaux* (Cour d'assises d'Anvers, 1894).

- SUZUKI, « Zur Morphologie der Nierensekretion ». — Iena, 1902. (Travail de l'Institut de pathologie de l'Université de Fribourg c/Br.)
- TARDIEU, A., *Etude médico-légale et clinique sur l'empoisonnement*. — Paris, J. B. Baillière et fils, 1875.
- THOINOT et BROUARDEL, *XIII<sup>e</sup> Congrès de Médecine*, 1900. — Section de pathologie générale et de path. expérimentale, p. 586 (cit. d'après BROUARDEL, *Empoisonnements*).
- TAYLOR, *Médecine légale*. — Traduction COUTAGNE. — Paris, 1881.
- URBAIN, P., *Introduction à l'étude de la spectrochimie*. — Paris, Hermann, 1911.
- WASSERMANN, *Berlin. Klin. Wochenschrift*, 1898, n<sup>o</sup> 1 (cit. d'après BROUARDEL, *Empoisonnements*).
- WIDAL et NOBÉCOURT, *Soc. méd. des hôpitaux*, 25 février 1898 (cit. d'après BROUARDEL, *Empoisonnements*).
- ZIEMKE, « Die Bedeutung der Spektroskopie in violetten und ultravioletten Teil des Spektrums für den forensichen Blutnachweis », *Arch. intern. de méd. lég.*, Suppl., décembre 1910.
- ID., « Ueber das Vorkommen von Arsen in menschlichen Organen und seinen Nachweis auf biologischem Wege, d'après *Arch. d'anthropologie criminelle*, 1903, p. 105.
-

## TABLE DES MATIÈRES

---

I. — LA VALEUR DES MOYENS ACTUELS DE DIAGNOSTIC DANS LES EMPOISONNEMENTS PAR ALCALOÏDES.	
I. — <i>Les signes cliniques.</i> . . . . .	1
II. — <i>Les signes fournis par l'anatomie pathologique.</i> . . . . .	9
III. — <i>L'investigation chimique</i> . . . . .	12
IV. — <i>Les tests physiologiques.</i> . . . . .	20
V. — <i>Recherches diverses ayant tenté la caractérisation médico-légale des alcaloïdes.</i> . . . . .	24
A. — Recherches micro-cristallographiques . . . . .	24
B. — Recherches d'ordre biologique . . . . .	27
C. — Recherches d'ordre physique. . . . .	29
2. — ETUDE DE L'ABSORPTION DES RAYONS ULTRA-VIOLETS PAR LES SOLUTIONS D'ALCALOÏDES.	
A) <i>Principes généraux</i>	
1. L'analyse spectrale . . . . .	32
2. Etude graphique de l'absorption. . . . .	35
B) <i>Recherche des courbes d'absorption des solutions d'alcaloïdes.</i>	
1. Technique . . . . .	39
2. Courbes d'absorption de solutions aqueuses d'alcaloïdes ou de sels d'alcaloïdes . . . . .	46
3. — CONCLUSIONS . . . . .	64
BIBLIOGRAPHIE . . . . .	65
TABLE DES MATIÈRES . . . . .	69

---