

ammonio, e agita-se. Se este reagente produz precipitado branco e crystallino, indica a presença do magnésio ¹.

I grupo: K, Na, NH³

Quando uma pequena porção do liquido que se separou do baryo, stroncio e calcio por qualquer dos methodos que ficam descriptos, tractada pelo phosphato de sodio não deu precipitado, indica a ausencia do magnésio. Neste caso evapora-se até á seccura uma nova porção do mesmo liquido, calcina-se o residuo para expulsar os saes ammoniacaes e, se depois d'esta operação fica ainda residuo, procede-se á investigação dos metaes alcalinos como abaixo vai indicado.

Quando, porém, o phosphato de sodio faz conhecer a presença do magnésio, é necessario eliminar este metal antes de proceder á investigação do potassio e do sodio. Consegue-se este resultado por differentes methodos, mas o que mais ordinariamente se emprega é o seguinte: — Evapora-se até á seccura o resto do liquido de que se empregou uma pequena porção para reconhecer a presença do magnésio, e calcina-se o residuo para expulsar os saes ammoniacaes; aquece-se este residuo com agua, junta-se-lhe *agua de baryta* (ou *leite de cal*) em pequeno excesso, ferve-se e filtra-se para separar a parte solida, que contém a magnesia no estado de hydrato. Concentra-se pela evaporação o liquido filtrado, precipita-se o excesso de baryta (ou de cal) pelo carbonato de ammonio e ammoniaco aquecendo brandamente, filtra-se, evapora-se o liquido até á seccura e calcina-se o residuo, dissolve-se novamente em pequena quantidade de agua, filtra-se se fôr necessario, acidula-se com acido chlorhydrico e evapora-se até á seccura.

K e Na. — A investigação do potassio e do sodio no residuo privado das terras alcalinas e dos saes ammoniacaes como acima fica dicto, faz-se muito facilmente por via secca, introdu-

¹ Nas analyses em que se exige toda a exactidão é necessario, antes de proceder á investigação do magnésio, tractar o liquido pelo sulfato de ammonio e depois pelo oxalato para precipitar pequenas quantidades de baryo e calcio que poderiam existir em solução, porque os carbonatos respectivos não são absolutamente insolueis num liquido que contém chloreto de ammonio (Fresenius).

zindo algumas parcellas d'este residuo na chamma de ensaio mediante um fio de platina: o *potassio* produz côr violeta, e o *sodio* côr amarello-intensa. Se os dois metaes existem conjunctamente no residuo, a côr violeta só se póde ver por meio d'um vidro azul, como fica dicto a pag. 5. — Por via humida reconhece-se o potassio, dissolvendo o residuo em pequena quantidade de agua e tractando a solução pelo acido tartrico, ou antes pelo chloreto de platina (v. pag. 4). Se a quantidade do potassio é muito pequena, é necessario evaporar até á seccura o liquido a que se junctou o chloreto de platina e tractar o residuo por algumas gottas de agua, ou por agua e alcool, a fim de se obter o precipitado amarello de chloreto duplo de platina e potassio.

NH^3 . — O ammoniaco reconhece-se sempre numa porção da solução (ou da substancia) primitiva, aquecendo-a com soda caustica. O cheiro do gaz que se desenvolve, a reacção sobre o papel de tornesol vermelho, os fumos brancos produzidos pela aproximação d'uma vareta de vidro molhada em acido chlorhydrico, e a acção sobre o sulfato de cobre, não deixam duvida alguma sobre a presença do ammoniaco.

Investigação dos acidos

Quando se tracta de reconhecer a presença dos differentes acidos que mais frequentemente existem nas substancias mineraes, nos productos industriaes, etc., convém não só recordar as condições de solubilidade que ficam expostas a pag. 86, a fim de evitar operações inuteis, mas tambem ter em vista o embaraço que muitas vezes póde causar a presença de certos metaes, especialmente dos que pertencem aos tres ultimos grupos. Assim, por exemplo, quando se procura o acido sulfurico por meio do chloreto de baryo num liquido em que se achou a prata, obtem-se precipitado branco de chloreto de prata, que pela sua insolubilidade nos acidos se confunde com o sulfato de baryo. Neste caso será necessario eliminar primeiramente a prata, ou empregar o azotato de baryo em lugar do chloreto para precipitar o acido sulfurico. — O azotato de prata produz nas soluções dos chloretos precipitado branco de chloreto de prata, soluvel no ammoniaco. Se a solução contém o chloreto mercurico, o ammoniaco dissolve realmente o chloreto de prata, mas ao mesmo tempo fórma com

o sal mercurico um precipitado branco insolúvel (v. pag. 40). Neste caso, e em todos os outros em que o liquido contém corpos susceptiveis de serem precipitados pelo ammoniaco, será necessario separar e lavar o precipitado produzido pelo sal da prata, antes de ensaiar sobre elle a acção solvente do ammoniaco.—O sulfato de magnésio e ammoniaco formam nas soluções dos phosphatos precipitado branco de phosphato duplo, solúvel nos acidos e insolúvel no ammoniaco. Se no liquido existem metaes que o ammoniaco póde precipitar, é impossivel reconhecer com segurança o acido phosphorico por meio d'estes reagentes. Neste caso é necessario eliminar primeiramente aquelles metaes por meio dos reagentes apropriados, ou empregar o molybdato de ammonio nas condições que foram expostas a pag. 78, isto é, acidulando o liquido pelo acido azotico.

Para facilitar a analyse convém, portanto, em grande numero de casos, precipitar as bases antes de proceder á investigação dos acidos, de modo que no liquido fiquem sómente os alcalis. A precipitação das bases ou dos metaes do quarto e quinto grupos faz-se pelo acido sulfhydrico, sendo necessario, depois da separação dos sulfuretos, expulsar pelo calor o excesso do reagente, e neutralisar exactamente o liquido pelo ammoniaco ou pelo carbonato de sodio puro. Para precipitar os metaes do segundo e terceiro grupos juncta-se á solução um excesso de carbonato de sodio, aquece-se e filtra-se. O liquido filtrado, que contém todos os acidos combinados com os alcalis, e junctamente um excesso de carbonato de sodio, poderá ser exactamente neutralizado pelo acido chlorhydrico, azotico ou acetico, devendo o acido ser empregado por gottas e o liquido brandamente aquecido para expulsar o acido carbonico. Evidentemente, a solução assim preparada só poderá servir para a investigação dos acidos differentes d'aquelle que foi empregado para decompor o excesso de carbonato de sodio.

Se a substancia de que se tracta é insolúvel na agua mas solúvel nos acidos, reduz-se a pó fino e ferve-se por algum tempo com uma solução concentrada de carbonato de sodio, devendo o liquido ser filtrado ainda quente; ou funde-se em um cadinho de platina ou de porcellana ¹ com quatro partes de carbonato duplo de

¹ A escolha do cadinho depende da presença ou ausencia das substan-

potassio e sodio, ferve-se com agua o residuo da fusão e filtra-se. O liquido alcalino obtido por qualquer d'estes meios, depois de neutralizado como acima fica dicto, poderá servir para a investigação dos acidos. No residuo insolavel que ficou sobre o filtro podem existir ainda os phosphatos alcalino-terrosos junctamente com os diferentes carbonatos. Para reconhecer o acido phosphorico, dissolve-se este residuo no acido azotico e tracta-se a solução pelo molybdato de ammonio (pag. 78).

1. Nos ensaios preliminares e na investigação das bases reconhece-se a presença de diferentes acidos, taes como o *acido carbonico*, os *acidos arsenioso* e *arsenico*, o *acido chromico*, *acido sulfhydrico* (enxofre), a *silica*, etc. Para reconhecer os acidos restantes é necessario empregar diferentes porções da solução.

Reconhece-se o *acido sulfurico* por meio do chloreto de baryo, que dá precipitado branco insolavel nos acidos.

Reconhece-se o *acido phosphorico* por meio do sulfato de magnésio (com ammoniaco e chloreto de ammonio), que fórma precipitado branco (pag. 77); ou pelo molybdato de ammonio, que dá precipitado amarello (pag. 78). Como o acido phosphorico se não distingue do acido arsenico por nenhuma d'estas reacções, se no liquido existe este ultimo acido, é necessario precipitar o arsenico pelo acido sulfhydrico antes de procurar o acido phosphorico.

Reconhece-se o *acido borico* por meio do papel de curcuma ¹ numa porção do liquido acidulado pelo acido chlorhydrico (pag. 80).

Reconhece-se o *acido oxalico* pelo sulfato (ou o chloreto) de calcio, que dá precipitado branco insolavel no acido acetico (pag. 81). O oxalato de calcio distingue-se do phosphato, pela solubilidade d'este ultimo no acido acetico.

cias que podem atacar a platina (v. pag. 103) ou a porcellana (v. pag. 82, nota 1). Se a fusão se faz em cadinho de porcellana, será necessario fazer uma solução chlorhydrica da substancia primitiva, para reconhecer a silica pelo processo indicado a pag. 83, n.º 8.

¹ Os acidos chlorico, chromico e iodhydrico impedem a reacção do acido borico sobre o papel de curcuma. Se estes acidos existem na solução, é necessario destruir o 1.º pelo calor (v. pag. 66), o 2.º pelo acido sulfuroso (v. pag. 74), e precipitar o 3.º pelo sulfato de prata, antes de procurar o acido borico—(Fresenius).

Se fôr necessario reconhecer a *silica*, evapora-se uma parte da solução até á seccura, procedendo como fica dicto a pag. 83.

2. Juncta-se azotato de prata a uma porção da solução acidulada pelo acido azotico.

a. Se este reagente produz precipitado perfeitamente branco, indica o *chloro* e o *cyanogenio*. A presença d'este ultimo reconhece-se pelo cheiro particular que a solução apresenta, especialmente quando se lhe juncta um acido, e pela reacção do sal ferroso-ferrico (pag. 70); no caso contrario o precipitado indica sómente o *chloro*.—Para reconhecer o *chloro* em presença do *cyanogenio*, lava-se, secca-se e calcina-se o precipitado produzido pelo sal de prata (para decompor o cyaneto), funde-se o residuo com carbonato duplo de potassio e sodio, ferve-se com agua e filtra-se. No liquido filtrado e acidulado com acido azotico reconhece-se a presença ou ausencia do *chloro*, empregando novamente o azotato de prata.

b. Se o precipitado produzido pelo azotato de prata não é perfeitamente branco, é necessario tomar em consideração o *chloro*, *bromo*, *iodo* e *cyanogenio*.

Pelos caracteres que ficam mencionados, reconhece-se facilmente a presença do *cyanogenio*. Se esta substancia existe na solução, elimina-se pelo processo indicado em *a.*, e na solução aquosa do residuo da fusão procura-se o *iodo*, *bromo* e *chloro* pelo modo seguinte:

I e Br.—Juncta-se cozimento de amido a uma pequena porção da solução neutra ou fracamente acidulada pelo acido sulfurico e depois uma ou duas gottas de acido azotico fumante. Se o liquido apresenta côr azul, indica a presença do *iodo*. Em logar do amido e do acido azotico póde empregar-se o *chloroformio* ou o sulfureto de carbonio e agua de *chloro*, em cujo caso se obtém côr violeta (v. pag. 69).—Para reconhecer o *bromo*, juncta-se ao liquido que serviu para a investigação do *iodo* agua de *chloro* gotta a gotta, agitando o liquido a cada addição do reagente até que a côr azul desapareça; juncta-se depois d'isto mais agua de *chloro* em pequena quantidade e agita-se o liquido com o *chloroformio* ou o sulfureto de carbonio perfeitamente incolor. Se este reagente apresenta côr amarella ou avermelhada, mostra a presença do *bromo*.

Cl.—Quando o bromo não existe na solução junctamente com o iodo, pôde reconhecer-se facilmente o chloro no precipitado que o azotato de prata produziu, tractando-o pelo ammoniaco diluido, filtrando o liquido ammoniacal e junctando-lhe acido azotico, que deve dar precipitado branco de chloreto de prata (v. pag. 37, n.º 3). Quando, porém, a solução contém ao mesmo tempo o iodo e o bromo, a investigação do chloro deve ser feita pelo processo que dá o acido chlorochromico (v. pag. 67, n.º 2).—Juncta-se carbonato de sodio e bichromato de potassio a uma porção da solução, evapora-se até á seccura e funde-se o residuo num cadinho de porcellana. Depois do arrefecimento introduz-se em uma pequena retorta a massa fundida (dividida em pequenos fragmentos) e submete-se á distillação com acido sulfurico. Se durante esta operação se desenvolvem vapores vermelhos que se dissolvem no ammoniaco ou na soda caustica, formando liquido amarello em que se reconhece o chromio (pela ebullição com alcool, etc., v. pag. 74), mostram que na solução primitiva existia o *chloro*.

3. O *acido chlorico* reconhece-se pela reacção do acido sulfurico sobre a substancia solida (v. pag. 66).

O *acido azotico* reconhece-se pela reacção do acido sulfurico e sulfato ferroso (v. pag. 65).—Os acidos chlorico, chromico e iodhydrico embarçam mais ou menos esta reacção, e por isso a nota que diz respeito á investigação do acido borico tem applicação ao acido azotico.

Analyse das substancias insolueis na agua e nos acidos

O residuo insoluel na agua regia (pag. 106) pôde conter os corpos seguintes:

a. *Chloreto, brometo, iodeto e cyaneto de prata*¹; *chloreto e sulfato de chumbo*.

b. *Sulfatos de baryo, stroncio e calcio; silica* (e diferentes silicatos); certos oxydós fortemente calcinados ou naturaes, como

¹ Se a substancia foi fervida por muito tempo na agua regia, o brometo, iodeto e cyaneto de prata decompõem-se passando ao estado de chloreto, e por isso não podem ser encontrados no residuo insoluel.

a *alumina* (e alguns aluminatos), o *oxydo de chromio*, o *oxydo ferrico*, o *ferro chromado* e o *oxydo de estanho*; o *fluoreto de calcio*; o *enzofre* e o *carvão*.

Os ensaios descriptos a pag. 94 fazem conhecer a presença ou ausencia do *carvão* e do *enzofre*. Depois de eliminadas estas substancias pela calcinação, um ensaio com o sulfureto de ammonio faz conhecer a presença ou ausencia dos compostos de prata e chumbo acima indicados.

a) Se o ensaio precedente fez conhecer os compostos de prata e chumbo, ferve-se o residuo com uma solução concentrada de *acetato de ammonio* que dissolve o sulfato e o chloreto de chumbo. No liquido filtrado reconhece-se o *chumbo* por meio do acido *sulphydrico*, o *chloro* pelo nitrato de prata e o *acido sulfurico* pelo chloreto de baryo.—Tracta-se a parte insolavel por uma solução de cyaneto de potassio, que dissolve os compostos da prata; acidulando a solução pelo acido azotico diluido, estes compostos precipitam-se e podem ser analysados como fica dicto a pag. 133, b. Se o cyaneto de potassio deixa um residuo, analisa-se como abaixo vai indicado.

b) Se o sulfureto de ammonio manifestou a ausencia dos compostos do chumbo e da prata, funde-se a substancia em um cadinho de platina com igual quantidade de nitro e quatro vezes o seu peso de carbonato de potassio e sodio, ferve-se com agua a massa fundida, filtra-se e lava-se o residuo.—Se o liquido é amarello, indica o chromio, o qual pôde ser posto em evidencia pela ebullicão com o alcool numa parte do liquido acidulado com acido chlorhydrico. Numa segunda porção do liquido procura-se o *acido sulfurico* por meio do chloreto de baryo e acido chlorhydrico. A uma outra porção do mesmo liquido juncta-se acido chlorhydrico até reacção acida e aquece-se para expulsar o acido carbonico, juncta-se ammoniaco até reacção alcalina, aquece-se e filtra-se; juncta-se chloreto de calcio, deixa-se repousar, filtra-se, lava-se e secca-se o precipitado, que servirá para reconhecer o *fluor* (pag. 89, nota 2). No resto do liquido procura-se a *silica*¹ pelo processo indicado a pag. 83; no li-

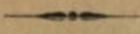
¹ Quando se tracta de reconhecer a presença dos *alcalis* nos silicatos, não pôde evidentemente effectuar-se a desagregação pelo carbonato de sodio. Neste caso funde-se a substancia reduzida a pó fino com quatro a

quido separado da silica podem achar-se ainda as bases soluveis nos alcalis causticos, taes como a *alumina*, etc.

Dissolve-se no acido chlorhydrico o residuo da fusão insolúvel na agua, e procede-se á investigação das bases pelos methodos ordinarios. — Se o acido chlorhydrico deixa residuo insolúvel, este pôde conter silica, oxydo de estanho, que é difficilmente atacado pelos carbonatos alcalinos; o fluoreto de calcio. e o ferro chromado, cuja desagregação é das mais difficeis.

O *fluoreto de calcio* é facilmente decomposto pelo acido sulfurico, que põe o fluor em liberdade (pag. 89, nota 2); em presença da silica ou dos silicatos desenvolve-se fluoreto de silicio, que não ataca o vidro, mas que se decompõe pela agua, dando deposito de silica. A experiencia pôde fazer-se com uma gotta de agua suspensa na extremidade d'uma vareta de vidro, que se aproxima da abertura do cadinho em que se tracta a substancia pelo acido sulfurico. O *oxydo de estanho* reconhece-se pelos ensaios indicados a pag. 94. Fundido com carbonato de sodio e enxofre em cadinho de porcellana, converte-se em sulfo-sal solúvel na agua; o acido chlorhydrico precipita d'esta solução o sulfureto amarello (SnS^2). Para desagregar o *ferro chromado*, reduz-se a substancia a pó impalpavel e funde-se por meia hora em cadinho de platina com dez a doze vezes o seu peso de sulfato acido de potassio. Deixa-se arrefecer, reduz-se a pó a massa fundida, mistura-se com egual quantidade de carbonato de sodio, aquece-se até á fusão e juncta-se-lhe pouco a pouco uma quantidade egual de nitro ou de chlorato de potassio, continuando a aquecer e agitando constantemente a massa em fusão. Depois do arrefecimento ferve-se com agua e filtra-se; o liquido contém o *chromio* no estado de chromato alcalino.

cinco vezes o seu peso de baryta caustica, tracta-se a massa fundida por acido chlorhydrico, precipita-se por ammoniaco e carbonato de ammonio. filtra-se o liquido, evapora-se até á seccura e calcina-se; tracta-se o residuo por agua, repete-se a precipitação pelo ammoniaco e carbonato de ammonio, evaporação do liquido e calcinação do residuo, e procede-se á investigação dos alcalis, como se disse a pag. 129.



TERCEIRA PARTE

ANALYSES ESPECIAES

4. Investigação do arsenico e dos principaes venenos metallicos

De todas as substancias mineraes reputadas venenosas, o acido arsenioso é a que maior numero de vezes tem sido empregada com o fim de causar a morte¹, e tambem a que tem feito maior numero de victimas. Concorrem para este resultado a grande violencia da acção que esta substancia exerce sobre o organismo, a ausencia do cheiro e do sabor, e a facilidade com que podem obtel-a aquelles que tentam contra a vida alheia ou contra a propria existencia.

O acido arsenioso denuncia-se muitas vezes por suas propriedades physicas no meio de differentes substancias, e presta-se facilmente ás reacções chimicas que o caracterisam. Mas quando as materias submettidas á analyse (materias suspeitas) são de natureza organica, taes como restos de alimentos, bebidas ou liquidos córados e viscosos, materias do vomito, urinas, tubo di-

¹ Desde 1859 até junho de 1871 (11 1/2 annos) effectuaram-se no gabinete de chimica da faculdade de Medicina e no Laboratorio Chimico da Universidade de Coimbra 98 exames chimico-legaes (v. *Instituto de Coimbra*, 1872, t. 15, pag. 53), e desde junho de 1871 até setembro de 1890 (19 annos e 2 mezes) effectuaram-se 135, o que faz um total de 233 casos suspeitos no espaço de 30 annos e 8 mezes. D'estes 233 exames 68 deram resultados negativos, 135 mostraram a presença do arsenico e 30 fizeram descobrir differentes substancias entre as quaes se conta o aloes, o acido benzoico, o acido phenico, os calomelanos, o carbonato de magnésio, areia e outras que não são verdadeiramente venenosas.

gestivo e seus contentos, figado, baço, etc., como ordinariamente acontece nos casos de envenenamento real ou supposto, a existencia do arsenico, assim como a dos venenos metallicos, raras vezes pôde ser verificada sem previa destruição d'estas materias organicas, que impedem mais ou menos as reacções caracteristicas da maior parte das substancias mineraes.

1) *Exame preliminar.* — Sendo o acido arsenioso pouco solúvel na agua fria, como fica dicto em outra parte (pag. 56), e ainda menos solúvel nos liquidos organicos, acha-se algumas vezes este veneno em pó ou em pequenos fragmentos brancos de aspecto semelhante ao da porcellana, mais ou menos angulosos e duros, adherente ás materias solidas ou no fundo dos vasos que contém materias liquidas, quando se procede a um minucioso exame das differentes materias suspeitas. — Para descobrir estes fragmentos, agitam-se as materias solidas (alimentos, materias do vomito, contentos do estomago e intestinos, etc.) em uma capsula de porcellana com agua distillada, decanta-se o liquido junctamente com as substancias que se acham em suspensão, repete-se este tractamento e examina-se a parte que pela sua maior densidade fica no fundo da capsula. Se entre as materias suspeitas existem órgãos extrahidos do cadaver, é necessario examinar com especialidade o estomago, estendendo-o sobre uma lamina de vidro ou de porcellana e separando por meio d'uma pinça todos os fragmentos que podem apparecer engastados na sua superficie interna, onde ordinariamente se observa inflammação mais ou menos circumscripta.

Quando por este meio se consegue isolar um certo numero de grãos ou fragmentos com os caracteres physicos acima indicados, é facil verificar a presença do arsenico. Para este fim, introduz-se um d'estes fragmentos num tubo de vidro de 1^{cent.} de diametro e 15 de comprimento pouco mais ou menos, fechado numa das extremidades cujo diametro, numa certa extensão, deve ser metade menor que o do resto do tubo; faz-se entrar nesta parte estreita do tubo um cylindro de carvão previamente calcinado, introduz-se o tubo na chamma d'uma alampada, tendo-o na posição horizontal até que o carvão se torne incandescente, e inclinando-o depois de modo que a extremidade em que se acha o fragmento suspeito fique tambem mettida na chamma. Se existe o acido arsenioso, os vapores d'esta substancia, passando pelo

carvão incandescente, formam na parte fria do tubo um anel brilhante de arsenico reduzido. Este anel brilhante pôde ser deslocado facilmente pela acção do calor.

Cortando a extremidade do tubo em que se acha o carvão, e aquecendo a parte que contém o anel arsenical, tendo o tubo em posição inclinada (30 a 35°), o arsenico volatilisa-se e, em virtude da corrente de ar que se estabelece, passa ao estado de acido arsenioso, depositando-se a certa distancia na parte superior do tubo. Lava-se esta parte do tubo com agua acidulada pelo acido chlorhydrico e tracta-se o liquido pelo hydrogenio sulfurado, que deve formar flocos amarellos de sulfureto de arsenico, facilmente soluveis no ammoniaco e no sulfureto de ammonio.

Quando se dispõe de sufficiente quantidade de fragmentos suspeitos, é conveniente verificar outros caracteres dos compostos arsenicaes, especialmente o cheiro alliáceo mencionado a pag. 59, a precipitação pelo acido sulfhydrico e pelo azotato de prata na solução aquosa d'estes fragmentos preparada nas condições que foram indicadas a proposito do acido arsenioso (pag. 57 e 58), e a reacção do azotato de prata sobre o residuo da oxydação effectuada numa capsula de porcellana por meio do acido azotico (pag. 58, 2).

2) *Destruição das materias organicas.*—Quando as operações que ficam indicadas não mostram a presença do acido arsenioso (ou de qualquer outra substancia mineral venenosa), ou quando se tracta de averiguar se o veneno penetrou no interior dos órgãos, é necessario destruir a materia organica, procedendo separadamente com as differentes materias suspeitas.

Numerosos processos têm sido empregados para effectuar a destruição ou a transformação das materias organicas, e quasi todos foram inventados com o fim especial de descobrir o arsenico. Muitos d'estes processos estão completamente abandonados, e o que mais se emprega actualmente é o de *Fresenius* e *Babo*, que tem a vantagem de servir para a investigação de todos os venenos metallicos.—Este processo consiste em aquecer as materias suspeitas, convenientemente divididas (o estomago, intestinos, figado e outros órgãos cortados em pequenos pedaços por meio de uma thesoura), em uma capsula de porcellana ou em um balão de vidro a bm. com acido chlorhydrico puro (densidade 1,10 a 1,12) e agua distillada em quantidade sufficiente para formar

massa bastante fluida, junctando-lhe de cinco em cinco minutos pequenas porções de chlorato de potassio (2 gram.) em pó ou em pequenos crystaes, e agitando frequentemente com vareta de vidro ¹. Se as materias suspeitas são liquidas, como a urina, o sangue, etc., é necessario neutralisá-las pelo carbonato de sodio, como aconselha Otto, a fim de poderem ser convenientemente concentradas pela evaporação antes de se empregar o acido chlorhydrico. A mesma concentração deverá ter logar quando se tracta de destruir as materias que nas operações preliminares foram diluidas com agua, como acima fica exposto.

Pela addição do chlorato de potassio ao liquido acido produz-se effervescencia mais ou menos tumultuosa, desenvolvendo-se um gaz esverdeado (v. pag. 66) que destrua as materias organicas ²; e o liquido, que a principio se apresenta escuro e espesso, torna-se pouco a pouco amarello e transparente, contendo apenas alguns flocos em suspensão junctamente com a materia gorda. Se o chlorato de potassio deixa de modificar a côr do

¹ Segundo o conselho de Fresenius, o peso das materias empregadas deve ser comprehendido entre 100 e 250 grammas, e o do acido chlorhydrico deve ser proximo a igual ao peso das referidas materias suppostas seccas, não excedendo nunca a terça parte da totalidade do liquido. O acido chlorhydrico muito concentrado pôde occasionar a volatilisação de alguns chloretos, especialmente o de antimonio, e por isso é necessario ir junctando agua distillada ao liquido acido para substituir a que se evapora durante a operação e restabelecer o volume primitivo.

O peso que deverão ter depois de seccas as materias que se submettem á acção do acido chlorhydrico e chlorato de potassio não pôde ser indicado d'um modo positivo, porque os diferentes órgãos animaes, as materias gordurosas, as materias do vomito, etc., deixam pela exsiccação residuos de pesos muito differentes.

Gerhardt, no seu livro de analyse chimica, diz que 1 p. de materia animal secca equivale a 5 de materia fresca, podendo, por conseguinte, a quantidade do acido chlorhydrico ser avaliada por esta proporção. Os ensaios a que procedi, seccando a bm. diferentes órgãos de animaes recentemente mortos, deram resultados comprehendidos entre 20 e 28 grammas por 100 de materia fresca.

² Em geral, as materias animaes são atacadas pelo chloro e seus compostos oxygenados com maior violencia do que as materias vegetaes, mas, em qualquer dos casos, a destruição é sempre incompleta: é antes uma transformação que tem logar do que uma destruição, porque, como diz Mohr, nenhum composto organico é susceptivel de ser desfeito por estes reagentes em agua e acido carbonico. Algumas d'estas materias resistem quasi completamente á acção do chloro, taes são as materias lenhosas, o tecido cellular, e as gorduras. Contudo, a alteração que soffrem as differentes materias organicas é sempre sufficiente para se poderem descobrir os differentes venenos mineraes.

liquido, é necessario junctar-lhe uma nova porção de acido chlorhydrico, não esquecendo que um excesso d'este reagente pôde ser prejudicial. Quando o liquido se apresenta amarello e, aquecido por espaço de 10 ou 15 minutos depois da ultima addição do chlorato de potassio, não readquire côr sensivelmente escura, pôde considerar-se a operação terminada. Faz-se então passar no liquido uma corrente de acido carbonico por algum tempo a fim de expulsar o chloro tanto quanto é possível, deixa-se arrefecer, filtra-se e lava-se o residuo com agua distillada fervente até que esta deixe de apresentar reacção acida; secca-se este residuo, que se reserva para um exame posterior, reduz-se a agua de lavagem a um pequeno volume pela évaporação a *bm.* e reúne-se ao liquido principal, que fica occupando um volume trez a quatro vezes maior que o do acido chlorhydrico empregado.

Este liquido contém sempre uma quantidade mais ou menos consideravel de materias organicas (provavelmente productos de substituição chlorada, como pensa Dragendorff), e pôde conter o acido arsenico e os differentes metaes no estado de chloretos, seja qual fôr o estado de combinação em que estes corpos existiam na substancia primitiva. — O residuo insolúvel pôde conter a *prata* no estado de chloreto, assim como uma certa quantidade de *chumbo* e de *baryo* no estado de sulfatos, se no liquido existia acido sulfurico.

3) *Precipitação pelo acido sulphydrico.* — Aquece-se o liquido acido num balão a *bm.* até á temperatura de 50 ou 60°, satura-se pelo acido sulphydrico (fazendo passar no liquido por muito tempo uma corrente d'este gaz bem lavado), tapa-se o balão com uma folha de papel e deixa-se em repouso por 24 horas; se no fim d'este tempo o liquido não apresenta o cheiro bastante forte do acido sulphydrico, satura-se de novo por este reagente e deixa-se ainda em repouso por algum tempo. Os differentes elementos que podem formar sulfuretos num liquido acido são precipitados mais ou menos lentamente, sendo o arsenico o que exige mais tempo (ordinariamente alguns dias); a precipitação pôde considerar-se completa quando o liquido se apresenta perfeitamente limpido e exhala o cheiro intenso do gaz sulphydrico ¹.

¹ Ainda que no liquido não existam compostos metallicos do 4.º e 5.º grupos, e seja qual for o cuidado com que se realize a destruição das ma

Separa-se o precipitado por meio d'um filtro pequeno ¹, lava-se primeiramente com uma solução de acido sulphydrico e depois com agua pura, concentra-se pela evaporação o liquido filtrado e a agua de lavagem, e tracta-se novamente pelo acido sulphydrico. Se durante a concentração do liquido ou pela acção do reagente se fórma ainda precipitado, separa-se por meio do filtro, lava-se e juncta-se ao precipitado principal. — O liquido filtrado servirá para a investigação dos metaes dos tres primeiros grupos, sendo o *zinco* e o *baryo* os que merecem maior importancia de baixo do ponto de vista da analyse toxicologica.

4) *Analyse do precipitado.* — A separação dos sulfuretos que podem existir no precipitado produzido pelo acido sulphydrico faz-se por meio do sulfureto de ammonio. Para este fim, tapa-se a extremidade inferior do funil em que se acha o filtro com o precipitado, juncta-se-lhe sulfureto de ammonio diluido com agua ammoniacal, agita-se o liquido e o precipitado com as barbas d'uma penna para favorecer a acção do reagente, e deixa-se em repouso por algum tempo. Destapando depois o funil, obtem-se um liquido ordinariamente escuro, que póde conter os sulfuretos do 5.^o grupo junctamente com uma quantidade mais ou menos consideravel de materias organicas, ficando sobre o filtro os sulfuretos do 4.^o grupo. Lava-se o filtro com agua distillada contendo uma pequena porção de sulfureto de ammonio, e reune-se esta agua de lavagem ao liquido precedentemente obtido ².

A. *Liquido filtrado (5.^o grupo).* — Evapora-se até á seccura

terias organicas, o acido sulphydrico produz sempre precipitado mais ou menos abundante, o qual muitas vezes apresenta côres mal definidas, que fazem suspeitar a presença de corpos do 5.^o grupo, mas que é unicamente composto de materias organicas e enxofre. A quantidade do precipitado e a côr variam não só com a quantidade das materias organicas existentes no liquido mas tambem com as dos saes ferricos e do chloro livre, que destroem quantidades mais ou menos consideraveis de acido sulphydrico, pondo o enxofre em liberdade.

¹ O tamanho do filtro deve ser regulado pela quantidade do precipitado e não pela do liquido. O precipitado adhire muitas vezes ás paredes do vaso, de modo que o liquido póde ser facilmente separado por decantação, sendo necessario, neste caso, agitar o vaso com as ultimas porções do liquido para se poder transportar o precipitado para o filtro.

² Póde-se tambem fazer esta operação num matraz, sobre o qual se colloca o funil a fim de separar o precipitado por meio d'um jacto de agua ou de sulfureto de ammonio, rompendo previamente o filtro com uma vareta de vidro. Depois da digestão por algum tempo com o sulfureto de ammonio, filtra-se o liquido e lava-se a parte insolúvel, como acima fica dicto.

numa capsula de porcellana a bm. o liquido obtido com o sulfureto de ammonio, juncta-se ao residuo acido azotico puro e fumante (sobretudo livre de chloro), e continúa-se a evaporação, repetindo a addição do acido azotico até que o residuo apresente côr amarella. Juncta-se a este residuo uma pequena porção de soda caustica para saturar o acido livre, e depois azotato e carbonato de sodio (mistura de 2 p. de azotato e 1 p. de carbonato) em pó fino; secca-se bem a mistura e aquece-se lentamente até á fusão num cadinho de porcellana, deixa-se arrefecer e tracta-se por agua. Se a massa fundida se dissolve completamente, procede-se á investigação do arsenico, depois de preparado o liquido como abaixo vai indicado. Se fica um residuo insolavel, mostra a presença do antimonio e do estanho¹, cuja separação e analyse deverá fazer-se como fica exposto no segundo methodo (pag. 114 e 115).

Arsenico. — Como em outra parte fica dicto (pag. 114), a solução aquosa do residuo da fusão contém o arsenico em combinação com a soda, e, além d'este, o sulfato, azotato, azotito e carbonato da mesma base. Para eliminar os tres ultimos acidos, juncta-se á solução acido sulfurico diluido e evapora-se numá capsula de porcellana, junctando por ultimo uma nova quantidade de acido sulfurico e continuando a evaporação até que se desenvolvam fumos brancos espessos de acido sulfurico, deixa-se arrefecer e dilue-se com agua. O liquido assim obtido servirá para evidenciar a presença do arsenico², reduzindo-o ao estado me-

¹ Como a solução aquosa pôde conter uma pequena quantidade de estanho no estado de estannato de sodio, Otto faz passar no liquido (turvo ou limpido) uma corrente de acido carbonico para precipitar completamente este metal, lava o precipitado com agua e prepara então o liquido para a investigação do arsenico.

² Nos diferentes exames chimico-legaes de que tenho sido encarregado, desde 1878, pela auctoridade judicial da comarca de Coimbra, tenho seguido um processo um pouco mais simples para a preparação do liquido que deve ser introduzido no apparatus de Marsh, especialmente nos casos em que o arsenico foi já reconhecido pelo exame preliminar das materias suspeitas, ou quando, por qualquer outra circumstancia, se tracta de verificar sómente a existencia d'este veneno. Este processo consiste em substituir o sulfureto de ammonio pelo ammoniaco diluido (ou antes pelo carbonato, para evitar a solução de quantidades apreciaveis de sulfureto de antimonio), no tractamento do precipitado produzido pelo acido sulfhydrico depois de lavado com agua pura. O residuo da evaporação da solução ammoniacal, depois da oxydção pelo acido azotico, é humedecido com acido sulfurico puro e

tallico por meio do aparelho de Marsh ou por meio do cyaneto de potassio e carbonato de sodio, indicados por Fresenius e Babo.

a. *Aparelho de Marsh*.—O aparelho que serve para reconhecer pequenas quantidades de arsenico, e que foi inventado em 1836 por James Marsh, modesto empregado do arsenal de Londres, conserva ainda hoje o nome do seu inventor, apesar das importantes modificações feitas no aparelho primitivo (em fórma de U) por Orfila, Berzelius e outros chimicos. O seu emprego funda-se na propriedade que tem o arsenico de formar com o hydrogenio, quando estes dois elementos se encontram no *estado nascente*, um composto gazoso (hydrogenio arseniado), que se decompõe pelo calor em hydrogenio e arsenico, depositando-se este ultimo na parte mais fria d'um tubo em que o gaz é aquecido, ou sobre uma capsula de porcellana, que se colloca na chamma do gaz hydrogenio, produzido junctamente com o hydrogenio arseniado.

O aparelho actualmente em uso compõe-se d'um frasco ou matraz de vidro de 200 centimetros cubicos de capacidade pouco mais ou menos, tendo uma rolha com dois orificios, em um dos quaes entra um funil, cujo tubo desce quasi até ao fundo do vaso, e no outro um tubo abductor curvo em angulo recto, que desce apenas até alguns millimetros de distancia da face inferior da rolha ¹. Este tubo tem a extremidade que entra no vaso cortada obliquamente para evitar a accumulção do liquido que se condensa no ramo vertical, e tem na proximidade da curvatura (no ramo vertical ou no horizontal) uma dilatação espherica, que impede, em grande parte, a passagem da humidade: a extremidade do ramo horizontal está ligada com um tubo mais largo, no qual se introduz amianto ou algodão em rama (ou antes chloreto de calcio) para absorver a humidade, seguindo-se um terceiro tubo de vidro difficilmente fusivel (vidro de Bohemia), de 50 a

concentrado, e aquecido por algum tempo a uma temperatura não excedente a 200°, fervido finalmente com agua e filtrado. Seguindo o conselho de Fresenius, introduzo ordinariamente na capsula, durante o tractamento pelo acido sulfurico, alguns fragmentos de papel de filtrar previamente purificado pelo acido chlorhydrico, e obtenho pela filtração um liquido incolor proprio para a experiencia com o aparelho de Marsh.

¹ Um simples tubo abductor, curvo em angulo obtuso e afilado na sua extremidade livre, póde em muitos casos completar o aparelho, mas não satisfaz a todas as exigencias das analyses toxicologicas.

70 centímetros de comprimento e 5 a 7 millímetros de diametro interior, pouco mais ou menos, estirado em dois ou mais pontos do seu comprimento e afilado na extremidade livre, que deve ser curva em angulo recto para poder tomar differentes direcções. Os tubos de vidro são ligados entre si por tubos de caoutchouc previamente fervidos com soda caustica e lavados, assentando o ultimo (tubo reductor) sobre dois supports, que lhe conservam a posição horizontal durante a operação; um d'estes supports é de ferro e tem a fórma de circulo (como os que servem para as capsulas), no centro do qual se colloca uma alampada quando se quer aquecer o tubo reductor.

Introduz-se no frasco uma quantidade conveniente de zinco puro (25 gram. pouco mais ou menos), ajusta-se a rolha e as differentes peças do aparelho, juncta-se pelo funil acido sulfurico diluido ¹ em quantidade sufficiente para cobrir todo o metal, e, quando se reconhece que o ar foi completamente expulso do aparelho pelo hydrogenio que se desenvolve, inflamma-se o gaz que sahe pela extremidade livre do tubo reductor ², e procede-se

¹ Os auctores divergem quanto ao gráu de diluição que deve ter o acido, concordando todos em que a reacção deve ser moderada, por cujo motivo é necessario junctar o acido por pequenas porções á medida que a reacção vai enfraquecendo. Se a reacção fosse muito energica, não só o gaz que se desenvolve arrastaria grande quantidade de humidade, mas desenvolver-se-hia hydrogenio sulfurado, que, segundo as experiencias de Kolbe citadas por Dragendorff, se fórma todas as vezes que a temperatura chega a 30°. — Eu emprego o acido sulfurico diluido na proporção de 1:5 p. em peso de agua, seguindo a indicação de Gautier. E como a reacção é, em geral, tanto mais lenta quanto mais puro é o zinco, introduzo pelo funil uma ou duas gottas de chloreto de platina, que, reduzindo-se pelo contacto com o zinco, fórma uma especie de pilha, em virtude da qual a reacção se estabelece convenientemente; e pela introdução do frasco em agua fria, evita-se a elevação da temperatura.

² Reconhece-se que o ar foi completamente expulso do aparelho por meio de uma experiencia bem simples. Introduz-se a extremidade livre do tubo reductor, disposta verticalmente, num pequeno tubo de ensaio invertido, de modo que o fundo d'este tubo assente sobre a abertura do tubo reductor; tira-se o tubo de ensaio depois de alguns minutos, e conservando-o sempre invertido, aproxima-se de uma chamma. Se o gaz que sahiu do aparelho e substituiu o ar contido no tubo de ensaio era o hydrogenio puro, ouve-se apenas uma pequena detonação, que se produz na abertura do tubo; se pelo contrario o gaz veio misturado com o ar atmosferico, ouve-se detonação com um som mais ou menos agudo, que parece produzir-se em toda a extensão do mesmo tubo. Neste ultimo caso é necessario collocar de novo o tubo de ensaio sobre a extremidade do tubo reductor, e repetir a experiencia depois de alguns minutos; o gaz do aparelho deverá

á verificação da pureza dos reagentes. Para este fim colloca-se na chamma, proximo da abertura do tubo, uma capsula de boa porcellana bem limpa, tendo a precaução de mudar frequentemente os pontos de contacto da chamma, a fim de evitar que a capsula aqueça demasiadamente. Se o gaz que arde na abertura do tubo reductor contém hydrogenio arseniado, apparecem immediatamente sobre a porcellana manchas escuras de arsenico metallico. Se estas manchas não apparecem, aquece-se o tubo reductor com a chamma d'uma alampada até ao rubro, perto do ponto em que o diametro principia a diminuir: continuando esta operação por algum tempo ¹, o tubo não deve apresentar vestigios de substancia extranha (mancha ou anel escuro de arsenico metallico); no caso contrario o zinco e o acido sulfurico deverão ser substituidos por outros reagentes puros.

Depois de verificada a pureza dos reagentes, introduz-se pelo funil uma pequena porção do liquido suspeito ². Se neste liquido existe o arsenico, desenvolve-se hydrogenio arseniado, que se decompõe na sua passagem pelo tubo aquecido até ao rubro em um ou mais pontos e fórma aneis brilhantes de arsenico metallico. Se a decomposição é incompleta, a chamma do gaz que arde na extremidade do tubo apresenta-se ordinariamente azulada, desenvolve fumos brancos de acido arsenioso, e póde formar sobre uma capsula de porcellana manchas escuras, que serão tanto mais abundantes, quanto mais incompleta fôr a decomposição do gaz arsenical no interior do tubo ³.

ser incendiado sómente quando nesta experiencia a detonação fôr quasi imperceptivel.

¹ Otto diz que esta experiencia deve durar pelo menos meia hora; e Tardieu e Roussin, fazendo a mesma recommendação, julgam conveniente prolongar a acção do acido até que o zinco empregado se dissolva completamente, attendendo a que as pequenas quantidades de arsenico, que podem existir no metal, se reúnem especialmente nas ultimas porções que se dissolvem. Evidentemente a reacção deve ser entretida pela addição successiva de pequenas quantidades de acido sulfurico.

² É essencial empregar o liquido suspeito por pequenas porções, porque, se nelle existe o arsenico em quantidade consideravel, a reacção torna-se tumultuosa pelo motivo já indicado a respeito do emprego do chloreto de platina, e o liquido póde sahir pelo tubo abductor.

³ Alguns auctores dão pouca importancia á formação das manchas sobre a porcellana, e preferem obter dois ou tres aneis arsenicaes. É certo, porém, que se póde obter um grande numero de manchas (com uma chamma de 4 a 5 millimetros de extensão) no espaço de tempo necessario para se

Ao mesmo tempo que se formam os anneis (ou depois de formados os anneis e as manchas), pôde-se introduzir a extremidade livre do tubo reductor (voltada para baixo) numa solução diluída de azotato de prata contida num tubo de ensaio, a fim de evitar a perda do gaz que escapa á decomposição pelo calor: a solução ennegrece, precipita-se prata metálica¹, e no liquido fica acido arsenioso junctamente com um excesso do sal de prata. Filtrando o liquido e junctando-lhe com precaução algumas gottas de ammoniaco, obtem-se precipitado amarello de arsenito de prata². Póde-se tambem precipitar o excesso do sal de prata pelo acido chlorhydrico, filtrar e junctar ao liquido hydrogenio sulfurado, que dará precipitado amarello de sulfureto de arsenico. Esta operação é porém inutil, quando o gaz que sahiu do aparelho não escureceu a solução do sal de prata.

Caracteres das manchas e dos anneis. — As manchas arsenicaes que se depositam sobre a porcellana são escuras ou negras segundo a sua espessura, sempre brilhantes, e dissolvem-se facilmente no hypochlorito de sodio. — Humedecidas com acido azotico puro e concentrado, oxydam-se desapparecendo completamente, e pela evaporação do acido até á seccura deixam residuo quasi imperceptivel, que, humedecido com uma gotta de azotato

obter um só anel bem formado, e, além d'isto, as reacções a que é necessario submeter estes depositos arsenicaes verificam-se mais commodamente com as manchas do que com os anneis.

¹ Os compostos do antimonio, introduzidos no aparelho de Marsh, formam hydrogenio antimoniado, que se decompõe pelo calor e pela solução do azotato de prata, produzindo phenomenos inteiramente semelhantes aos que se observam com o hydrogenio arseniado. No entretanto a confusão do antimonio com o arsenico é impossivel quando os sulfuretos do 5.º grupo foram fundidos com a mistura de carbonato e azotato de sodio, ou quando se empregou o carbonato de ammonio, porque em tal caso a separação dos dois corpos é completa.

² Se a redução do sal de prata é motivada pelo hydrogenio antimoniado, o precipitado negro contém uma combinação da prata com o antimonio ($SbAg^3$), e o liquido filtrado não dá precipitado amarello quando se neutralisa cautelosamente pelo ammoniaco. Lavando o precipitado com agua e fervendo-o com uma solução de acido tartrico, dissolve-se o antimonio, que se pôde precipitar pelo hydrogenio sulfurado no liquido acidulado pelo acido chlorhydrico. — Se a redução é produzida pela mistura dos dois compostos hydrogenados, evidentemente o antimonio e o arsenico ficam separados por este meio; o primeiro fica no precipitado negro, donde pôde ser extrahido pela solução do acido tartrico, e o segundo fica no liquido no estado de acido arsenioso, que o ammoniaco pôde precipitar.

de prata ammoniacal, apresenta côr vermelha mais ou menos intensa, caracterizando o arseniato de prata (ou mistura de arseniato e arsenito). Póde-se fazer a volatilisação do acido, aquecendo brandamente a capsula no ponto em que a mancha desapareceu, e assoprando sobre a parte aquecida; evaporando depois algumas gottas de ammoniaco sobre o residuo, forma-se o arseniato de ammonio, que dá com o azotato de prata neutro a côr vermelha do arseniato de prata. — Quando se deposita sobre a mancha arsenical uma gotta de sulfureto de ammonio, e se evapora este liquido até á seccura, auxiliando a volatilisação por uma corrente de ar, como acima fica indicado, obtem-se residuo amarello de sulfureto de arsenico, insolvel no acido chlorhydrico ¹.

Os *anneis arsenicaes* formam-se no tubo reductor a uma certa distancia da parte aquecida, apresentam brilho metallico e côr escura. Cortando o tubo na proximidade do anel e introduzindo por alguns instantes na chamma d'uma alampada a extremidade que contém este anel, o arsenico volatilisa-se e produz o cheiro alliáceo. — Quando se faz passar o hydrogenio sulfurado no tubo reductor, brandamente aquecido na parte em que se acha o anel arsenical, o arsenico passa ao estado de sulfureto amarello, que não soffre modificação alguma quando se faz passar no mesmo tubo (depois de frio) uma corrente de gaz chlorhydrico secco. Introduzindo no tubo uma pequena quantidade de ammoniaco, o sulfureto dissolve-se facilmente, e reaparece com a sua côr propria quando se evapora o liquido ammoniacal até á seccura ².

¹ As *manchas antimonias* são negras e algumas vezes sensivelmente brancas no centro, não têm brilho (excepto no caso em que são muito tenues), e são insolueis no hypochlorito de sodio (quando este reagente não contém chloro livre). — O acido azotico dissolve-as, ficando depois da evaporação um residuo branco de oxydo de antimonio, que não é modificado pelo sal de prata ammoniacal, quando se emprega este reagente depois do arrefecimento da capsula, mas que ennegrece quando a reacção é feita a quente (separando-se oxydo de prata, segundo Otto). — O sulfureto de ammonio dissolve as manchas antimonias, e o residuo da evaporação é alaranjado e dissolve-se no acido chlorhydrico.

² Os *anneis antimonias* formam-se muito proximo da parte aquecida, e algumas vezes apparecem dos dois lados da chamma com que se aquece o tubo; têm brilho metallico mais ou menos argentino, volatilizam-se difficilmente e não produzem cheiro alliáceo. — O acido sulfhydrico fórma o sulfureto de antimonio alaranjado ou negro, que o gaz chlorhydrico faz desaparecer promptamente, formando chloreto de antimonio volatil; e se a extremidade do tubo mergulha numa pequena quantidade de agua durante o tra-

b. *Reducção pelo cyaneto de potassio.* — O processo de Fresenius e Babo, mencionado a pag. 144, consiste em reduzir o sulfureto de arsenico por meio do cyaneto de potassio e carbonato de sodio, aquecendo a mistura d'estes corpos numa atmosphera de acido carbonico. Mas, como nesta operação se fórma sempre uma certa quantidade d'um sulfureto duplo, sobre o qual o cyaneto de potassio não exerce acção reductora, convém modificar o processo, transformando o sulfureto de arsenico em arseniato de sodio, como aconselha Otto. — Junta-se uma solução de acido sulfuroso ao liquido que se preparou para as experiencias com o apparelho de Marsh (pag. 143) a fim de transformar o acido arsenico em acido arsenioso, aquece-se o liquido até desaparecer completamente o cheiro do gaz sulfuroso, e tracta-se pelo acido sulphydrico para precipitar o arsenico; filtra-se, lava-se o precipitado, que deverá ser dissolvido no ammoniacal para o separar do filtro, e evapora-se o liquido ammoniacal até á seccura numa capsula de porcellana. Junta-se a este residuo acido azotico puro e concentrado, evapora-se o acido, humedece-se o residuo com agua e evapora-se de novo até á seccura, repetindo esta operação um certo numero de vezes para expulsar completamente o acido azotico. Humedecendo finalmente o residuo com algumas gottas de agua, junta-se-lhe carbonato de sodio até que se apresente reacção alcalina, secca-se a substancia contida na capsula e incorpora-se com carbonato de sodio secco e cyaneto de potassio (mistura de tres partes de carbonato e uma parte de cyaneto) ¹.

Introduz-se esta mistura num tubo de vidro difficilmente fusivel, disposto horizontalmente, pelo qual se faz passar uma corrente de acido carbonico secco pelo acido sulfurico ²; aquece-se

etamento pelo acido chlorhydrico, o antimonio poderá ser depois precipitado neste liquido por meio do acido sulphydrico.

Se o antimonio e o arsenico existissem conjunctamente nos anneis formados no tubo, evidentemente a sua separação poderia ser effectuada por meio do acido chlorhydrico depois da transformação em sulfuretos: o antimonio passaria para o liquido aquoso, ficando no tubo o sulfureto de arsenico, donde poderia ser extrahido por meio do ammoniacal.

¹ O liquido obtido pelo processo indicado na pag. 143 (nota 2) não carece do tractamento pelos acidos sulfuroso e sulphydrico; é sufficiente evaporal-o até á seccura, depois de neutralisado pelo carbonato de sodio, e junctar ao residuo a mistura do carbonato de sodio e cyaneto de potassio.

² O tubo deve ter 6 a 8 millimetros de diametro e 10 a 12 centimetros de comprimento, e a extremidade livre estirada formando um tubo estreito

o tubo moderadamente em toda a sua extensão com a chamma de uma alampada para expulsar os ultimos vestigios de humidade, e depois aquece-se fortemente a parte em que se acha a mistura. O arsenico reduzido vai depositar-se na parte fria do tubo, formando um anel escuro mais ou menos brilhante.

Fresenius reconheceu por este processo a presença de 2 decimos de milligramma de acido arsenioso; mas Schneider, no laboratorio de Otto, não pôde chegar a descobrir 1 milligramma d'esta substancia.

Um processo muito mais simples, e não menos sensivel que o de Fresenius e Babo, para obter o arsenico reduzido, consiste em aquecer o sulfureto com oxalato neutro de sodio em um tubo de vidro fechado em uma das extremidades. Mohr, que propoz o emprego do oxalato de sodio, obteve um anel arsenical nitido e brilhante com 1 milligramma de acido arsenioso; mas as experiencias a que procedi com o mesmo composto mostraram que este processo pôde fazer descobrir com toda a evidencia 2 decimos de milligramma. — 1 milligramma de acido arsenioso, dissolvido na agua acidulada por algumas gottas de acido chlorhydrico, foi transformado em sulfureto por meio do acido sulfydrico, e o precipitado depois de lavado foi dissolvido no ammoniaco para o separar do filtro. O liquido ammoniacal, evaporado até á secura a *bm.*, deixou um residuo amarello apenas visivel, que foi triturado com 5 decigrammas de oxalato de sodio, e esta mistura depois de secca a *bm.* foi dividida em cinco partes apparentemente eguaes. Uma d'estas partes (representando 0,0002 de milligramma de acido arsenioso) foi introduzida num tubo de vidro de 4 millimetros de diametro pouco mais ou menos e 8 centimetros de comprimento, e aquecida muito gradualmente até ao rubro, depois de tapada incompletamente a abertura do tubo

e longo.— Colloca-se a mistura em uma tira de papel e introduz-se no tubo até uma certa distancia do ponto em que este principia a estreitar-se; tira-se o papel depois de ter dado ao tubo um pequeno movimento de rotação em volta do seu eixo, e liga-se a extremidade mais larga do tubo com um apparelho em que se desenvolve o acido carbonico produzido pela reacção do carbonato calcareo (marmore) e acido chlorhydrico diluido.— O acido carbonico deve passar pelo acido sulfurico puro e concentrado, o qual tem por fim seccar o gaz e ao mesmo tempo mostrar a sua corrente, que deve ser lenta para evitar que os vapores do arsenico sejam arrastados para fóra do tubo de redução.

com uma rolha de cortiça: a mistura ennegreceu, formando-se immediatamente na parte fria do tubo um pequeno anel escuro, que não apresentava brilho metallico bem distincto. Cortando o tubo na proximidade do anel para separar a parte que continha o residuo, e introduzindo por alguns instantes na chamma d'uma alampada a extremidade que continha o anel, appareceu na abertura do tubo uma chamma fracamente azulada, e produziu-se cheiro alliáceo intenso.—As restantes partes da mistura, submettidas a egual tractamento, deram todas o anel arsenical, manifestando-se algumas vezes durante a redução o cheiro alliáceo.

B. Residuo insolúvel (4.º grupo).—Na maior parte dos casos chimico-legaes o residuo insolúvel no sulfureto de ammonio (pag. 142) contém sómente um dos sulfuretos do 4.º grupo, e com especialidade o sulfureto de mercurio, de chumbo ou de cobre.

Para eliminar uma certa quantidade de materias organicas que ordinariamente existem ainda neste residuo, é conveniente introduzil-o com o filtro numa capsula de porcellana e tractal-o pelo acido chlorhydrico e chlorato de potassio até que o papel seja completamente destruido. Evapora-se o liquido até pequeno volume para expulsar a maior parte do acido livre, dilue-se com agua, aquece-se e tracta-se pelo acido sulfhydrico, que produz precipitado negro; deixa-se repousar o precipitado, lava-se completamente por decantação, secca-se numa pequena capsula de porcellana e aquece-se com acido azotico.

Mercurio.—Se o precipitado contido na capsula não muda de côr pela acção do acido azotico, indica o mercurio. Juncta-se então acido chlorhydrico e aquece-se até que o precipitado se dissolva, evapora-se o liquido até quasi á seccura e tracta-se por agua. Uma gotta d'esta solução, posta sobre uma lamina de cobre e tocada com uma lamina de zinco, produz immediatamente mancha cinzenta sobre o cobre, que pelo attrito adquire brilho argentino. O ouro e o chloreto estannoso reduzem egualmente o composto de mercurio ao estado metallico (v. pag. 41, n.º 4).

Chumbo.—Se o precipitado contido na capsula é o sulfureto de chumbo, o acido azotico oxyda-o, e pela evaporação até á seccura, depois da addição de uma ou duas gottas de acido sulfurico, obtem-se residuo branco de sulfato de chumbo. Tracta-se

este residuo pela agua, introduz-se num vaso de vidro e deixa-se repousar, lava-se por decantação e aquece-se com uma solução de carbonato de sodio, que o transforma em carbonato de chumbo. Deixa-se repousar, decanta-se o liquido ou filtra-se, lava-se o carbonato e dissolve-se no acido azotico diluido. Esta solução dá com o chromato de potassio precipitado amarello de chromato de chumbo; com o sulfato de sodio precipitado branco de sulfato de chumbo, e com o iodeto de potassio precipitado amarello de iodeto (v. reacções do chumbo, pag. 43).

Cobre.—Se o precipitado contido na capsula é o sulfureto de cobre, o acido azotico dissolve-o, formando liquido azul, no qual poderá ser verificada a presença do metal por meio do ammoniaco, do ferrocyaneto de potassio e do ferro metallico (v. reacções do cobre, pag. 45 e 46).—Se o sulfureto continha ainda materias organicas, a solução azotica pôde apresentar côr mais ou menos escura. Evaporando esta solução, calcinando o residuo e aquecendo-o com acido azotico, obtem-se uma nova solução com a côr propria dos saes de cobre.

5) *Metaes dos tres primeiros grupos.*—O liquido que foi tratado pelo acido sulphydrico (pag. 141) pôde conter diferentes metaes, sendo o zinco um dos que mais importa conhecer nas analyses de envenenamentos¹. Para verificar a presença d'este metal, neutralisa-se o liquido pelo ammoniaco e juncta-se-lhe sulfureto de ammonio, que produz um precipitado ordinariamente escuro (contendo ferro, phosphatos das terras alcalinas, etc. Deixa-se repousar, decanta-se o liquido, agita-se o precipitado com acido acetico para dissolver parcial ou totalmente os phosphatos e o sulfureto de ferro, filtra-se, lava-se o precipitado, secca-se e calcina-se num cadinho de porcellana. Tracta-se o residuo por algumas gottas de acido sulfurico e azotico, evapora-se a solução até quasi á seccura, tracta-se o residuo por agua e filtra-se. No liquido assim obtido a soda caustica dá precipitado branco soluvel num excesso do precipitante, e o acido sulphydrico dá nesta solução alcalina precipitado branco de sulfureto de zinco.

¹ A presença do *baryo* pôde verificar-se por meio do acido sulfurico, mas seria preferivel empregar este reagente antes do tractamento pelo acido sulphydrico. Neste caso tambem o chumbo seria precipitado no estado de sulfato, soluvel no tartrato basico de ammonio.

—Se o liquido é amarellado, mostra a presença do ferro, e neste caso é necessario neutralisal-o quasi completamente pelo carbonato de sodio, e ferver-o com acetato de sodio, para precipitar este metal no estado de oxydo; no liquido filtrado precipita-se o zinco pelo acido sulphydrico.

6) *Residuo da destruição das materias organicas.*—A parte das materias suspeitas, que resistiu á acção destruidora do acido chlorhydrico e chlorato de potassio, pôde conter o chloreto de prata e os sulfatos de chumbo e de baryo (v. pag. 141). Para reconhecer estes corpos é necessario destruir completamente as materias organicas, misturando o residuo com carbonato de sodio e nitro, e introduzindo a mistura por pequenas porções num cadinho de porcellana, previamente aquecido até á temperatura rubra. Tracta-se por agua a massa fundida, faz-se passar no liquido uma corrente de acido carbonico para transformar em carbonato o alcali caustico formado pela decomposição do nitro, filtra-se, lava-se completamente a parte insolavel na agua e dissolve-se no acido azotico.

Evapora-se esta solução até á secura numa capsula de porcellana para expulsar todo o acido livre, tracta-se o residuo por agua e juncta-se-lhe acido chlorhydrico: a *prata* e a maior parte do *chumbo* são precipitados por este reagente, e a sua verificação pôde fazer-se como fica dicto a pag. 110. Evapora-se novamente o liquido até quasi á secura, dilue-se o residuo com uma grande quantidade de agua e juncta-se-lhe acido sulphydrico para precipitar uma pequena quantidade de chumbo que pôde existir em solução; no liquido filtrado procura-se o *baryo* por meio do acido sulfurico. — Se no tractamento pelo acido azotico fica um residuo insolavel, é necessario verificar se nelle existe ainda o sulfato de baryo. Para este fim ferve-se por alguns minutos com carbonato de sodio, filtra-se o liquido ainda fervente, lava-se a parte insolavel (v. pag. 10, nota 4), e tracta-se pelo acido chlorhydrico para depois precipitar o baryo por meio do acido sulfurico.

2. Investigação do phosphoro

O processo que ordinariamente se emprega para descobrir o phosphoro livre nas materias suspeitas é o que foi inventado por Mitscherlich. Este processo é fundado na propriedade, que o phos-

phoro possui, de se volatilizar quando é submettido á distillação com agua, dando vapores luminosos na obscuridade (*phosphorescencia*).

O aparelho que serve para esta experiencia compõe-se de um balão de vidro com uma rolha atravessada por um tubo abductor, curvo em angulo mais ou menos agudo, e ligado pela sua extremidade livre com um simples refrigerante de Liebig convenientemente inclinado. O balão assenta sobre uma rede metallica, ou sobre um banho de areia collocado sobre um supporte apropriado, e a sua capacidade deve ser dupla do volume das materias que têm de ser submettidas á analyse; o tubo abductor tem a curvatura a uma certa distancia da rolha, para impedir que o liquido que deve ser introduzido no balão possa elevar-se até ao refrigerante por effeito das projecções que algumas vezes têm lugar; a extremidade inferior do refrigerante entra num frasco ou vaso apropriado para receber o liquido que se condensa durante a operação, a qual deve ser feita num local completamente escuro.

As materias suspeitas, convenientemente divididas, diluidas com agua distillada e aciduladas com acido sulfurico puro ¹, são submettidas á distillação no aparelho que fica descripto, com a precaução de fazer circular no refrigerante uma corrente de agua fria, e de obstar por qualquer meio á irradiação luminosa da chamma empregada para aquecer o balão. Se as materias submettidas á analyse contêm o phosphoro livre, vê-se apparecer por muito tempo durante a distillação o vapor luminoso d'esta substancia, ordinariamente em fórma de anel, na parte do refrigerante onde o vapor aquoso se condensa. O producto da distillação apresenta reacção acida em consequencia da oxydação do phosphoro e formação do acido phosphoroso, e se o metalloide existia nas materias suspeitas em quantidade consideravel, póde apparecer em pequenos grãos no fundo do vaso recipiente, ao mesmo tempo que o liquido apresenta o phenomeno da phosphorescencia.

As materias gordurosas não influem nos resultados da experiencia; mas o alcohol (empregado ordinariamente para conservar

¹ O acido sulfurico tem por fim neutralisar o ammoniaco, que impede o phenomeno da phosphorescencia, e facilitar a distillação, transformando em assucar as materias feculentas.—Quando se pretende reconhecer o acido cyanhydrico ao mesmo tempo que o phosphoro, emprega-se o acido tartrico em logar do acido sulfurico.

as materias suspeitas), o ether (empregado algumas vezes em medicamentos), a essencia de terebinthina (contra-veneno do phosphoro), o acido sulphydrico, diversos productos da putrefacção, etc., podem impedir parcial ou totalmente o phenomeno da phosphorescencia, sem todavia embarçarem a distillação do phosphoro ¹. O alcool, o ether e outras substancias muito volateis passam nas primeiras porções do liquido que distilla, e, se a quantidade do phosphoro não é excessivamente pequena, apparece depois a phosphorescencia; mas a essencia de terebinthina impede a producção d'este phenomeno d'um modo permanente (Otto).—Alguns auctores, receando que o phosphoro se oxyde completamente pelo ar contido no balão (quando este metalloide existe em pequenissima quantidade nas materias suspeitas) e não appareça no producto distillado, fazem passar no aparelho uma corrente de acido carbonico durante a distillação: neste caso a phosphorescencia não tem logar e a operação póde ser feita á luz ordinaria.

A presença do phosphoro livre nas materias suspeitas fica sufficientemente demonstrada quando a phosphorescencia se produz com toda a nitidez. Mas como este phenomeno póde ser impedido pelas differentes substancias que ficam mencionadas, é necessario examinar o producto da distillação, evaporando-o até á seccura com acido azotico puro e concentrado, que transforma o phosphoro e o acido phosphoroso em acido phosphorico, tractando o residuo por agua e fazendo com este liquido as reacções do molybdato de ammonio e sulfato de magnesio, mencionadas a proposito do acido phosphorico. Para que estas reacções tenham valor, é necessario que o liquido, submettido á acção do calor no balão distillatorio, não tenha occasionado projecções durante a distillação.—Aconselha-se algumas vezes o emprego do azotato de prata para verificar a presença do acido phosphoroso no producto distillado: este acido reduz o sal de prata e fórma precipi-

¹ Numa experiéncia em que submetti á distillação 150 grammas de pulmão de carneiro com 300 grammas de agua, 60 de acido sulfurico, 30 de alcool a 85° e a massa phosphorica de um palito ordinario de cera, a phosphorescencia appareceu sómente depois de terem distillado 110^{cc} de liquido, e continuou por espaço de meia hora, durante o qual distillaram 155^{cc}. Ambos estes liquidos tinham apparencia lactea e reacção acida; o primeiro apresentava cheiro alcoolico, reduzia abudantemente o nitrato de prata e continha maior quantidade de phosphoro do que o segundo.

tado negro. Como, porém, muitas outras substancias podem igualmente produzir precipitado negro na solução d'este sal, taes como o acido sulphurico, o acido formico, os aldehydes, etc., a reacção tem um valor muito secundario.

3. Investigação do acido cyanhydrico

Quando se submettem á distillação as materias suspeitas diluidas com agua e aciduladas por um acido (v. pag. 154, nota 1), para reconhecer a presença do phosphoro livre, nas primeiras porções do liquido que distilla passa a maior parte do acido cyanhydrico que póde existir nas referidas materias no estado livre, assim como o que resulta da decomposição dos cyanetos pelo acido empregado. Convém, por tanto, mudar de recipiente logo que se obtenha pouco mais ou menos 15^{cc} de liquido, a fim de evitar que o acido cyanhydrico fique muito diluido.

O acido cyanhydrico é posto em evidencia no liquido distillado por meio da reacção que dá o azul da Prussia (v. pag. 70, nota 1), e pela formação do sulfocyanato de ferro (v. pag. 71, n.º 3). Nesta ultima reacção é necessario empregar algumas gottas de acido chlorhydrico para evitar a influencia do acetato de ammonio que póde formar-se quando no producto distillado existe o acido acetico (v. pag. 26, n.º 5).

Como o prussiato amarello ou ferrocyaneto de potassio, substancia que não é venenosa, póde dar o acido cyanhydrico, se fôr aquecido com um acido, torna-se necessario verificar a presença ou ausencia d'este sal nas materias suspeitas antes de as submeter á distillação. Para este fim dilue-se com agua uma porção das referidas materias, filtra-se o liquido, acidula-se com acido chlorhydrico e juncta-se-lhe chloreto ferrico. Se este reagente não produz precipitado azul, mostra a ausencia do prussiato amarello, e neste caso procede-se á distillação das materias suspeitas, como acima fica dicto. Mas se o chloreto ferrico produz precipitado ou simplesmente côr azul, mostra que nas materias suspeitas existe o prussiato amarello, e então emprega-se o processo indicado por Otto para reconhecer a presença dos cyanetos toxicos.— Este processo consiste em acidular fracamente as materias suspeitas, junctar um excesso de carbonato de calcio puro (obtido por precipitação) e distillar a *bm.* de modo que a temperatura não

exceda 50°. O acido ferrocyanhydrico, posto em liberdade pelo acido que se empregou, é saturado pelo carbonato de calcio, mas o acido cyanhydrico primitivamente livre, ou o que proveio da decomposição dos cyanetos simples, passa á distillação. O carbonato de calcio não deve ser substituido pelo carbonato de sodio, porque em tal caso tambem o acido cyanhydrico seria saturado e não passaria á distillação, ou passaria sómente uma parte; e se a operação fosse feita a fogo nú, distillaria sempre uma certa quantidade de acido cyanhydrico, ainda que nas materias suspeitas existisse sómente o prussiato amarello.

4. Investigaçãõ dos principaes alcaloides

Os alcaloides (alcalis organicos) são compostos azotados, que possuem a propriedade de se combinarem com os acidos, formando saes mais ou menos definidos. Muitos d'estes compostos basicos obtêm-se artificialmente, substituindo em parte ou em totalidade o hydrogenio do ammoniaco por um ou mais grupos organicos: mas os mais importantes, debaixo do ponto de vista da chimica toxicologica, são os que se encontram nos differentes vegetaes.

Os alcaloides naturaes actualmente conhecidos são numerosos, e quasi todos venenos energicos. Comtudo os envenenamentos produzidos por estas substancias são raros, não só pela difficuldade que tem o publico ignorante em as obter, mas porque o seu sabor, assim como o dos preparados vegetaes que as contêm, difficulta ordinariamente o seu emprego.

A investigaçãõ dos alcaloides nos casos de envenenamentos constitue uma das maiores difficuldades da analyse chimica, e muitas vezes é inteiramente impossivel chegar a uma conclusãõ segura. Com effeito, o envenenamento póde ter logar pela applicaçãõ de pequenissimas dóses de alcaloides, que, diffundindo-se no organismo (e transformando-se provavelmente), não podem ser encontrados no cadaver, ou não podem ser extrahidos num estado de pureza sufficiente para darem reacções nitidas. Além d'isto, existem certos alcaloides (e corpos neutros toxicos, taes como a digitalina), que não possuem reacções chemicas bem caracteristicas, e outros que não podem ser obtidos num estado de pureza sufficiente, ainda que se possa dispôr de quantidades considera-

veis das plantas que os contêm: estão nestas condições as substancias a que a cicuta, a belladona, o estramonio, o meimendo, o colchico, o aconito, a digital e varias outras plantas devem as suas propriedades venenosas. Nestes casos as reacções physiologicas (experiencias nos animaes vivos) podem prestar grande auxilio; mas este recurso é insufficiente, sobretudo depois que se sabe, pelas experiencias de Selmi, professor em Bolonha, que na putrefacção das materias animaes se formam productos diversos (alcaloides cadavericos ou *ptomainas*), que possuem as propriedades geraes chemicas e organolepticas dos alcaloides vegetaes ¹.

Em 1881, Brouardel e Boutmy verificaram que as *ptomainas* reduzem instantaneamente o prussiato vermelho, transformando-o em prussiato amarello, que pela addição do chloreto ferrico produz o azul da Prussia. Para fazer esta reacção transforma-se o alcaloide em sulfato por meio do acido sulfurico diluido, e junctam-se algumas gottas do liquido á solução do prussiato vermelho contida num vidro de relógio; uma gotta de perchloreto de ferro neutro deitada na mistura produz immediatamente o azul da Prussia. Mas esta reacção não é privativa das *ptomainas*, porque muitos alcaloides artificiaes e alguns naturaes dão o mesmo resultado, como observou Gautier. Entre estes ultimos a morphina, a apomorphina, a veratrina, a nicotina, a hyoscyamina, a colchicina e alguns outros reduzem mais ou menos promptamente o prussiato vermelho. As difficuldades levantadas pela descoberta dos alcaloides cadavericos não estão, portanto, removidas, e, comò facilmente se póde comprehender, serão tanto mais consideraveis quanto mais adeantada estiver a decomposição do cadaver na occasião em que as viceras forem submettidas á analyse. Brouardel e Boutmy extrahiram d'um cadaver, que esteve

¹ Num caso de envenenamento, que ha alguns annos teve logar na Italia, os peritos concluíram que nas visceras da victima existia a *strychnina*, fundando-se na reacção que esta substancia dá com o acido sulfurico e bichromato de potassio; mas não obtiveram o alcaloide crystallizado, nem as experiencias physiologicas e outras reacções observadas eram as proprias da *strychnina*. Selmi, sendo chamado por instancias da defesa para dar o seu parecer sobre este assumpto, declarou que as reacções observadas não provavam a existencia d'aquelle alcaloide nas visceras, porque podiam pertencer a uma *ptomaina*, e o réo foi absolvido.—Este factó e outros analogos, igualmente recentes, que tiveram logar na Italia, mostram claramente o estado de confusão em que se acha a chimica toxicologica depois da importante descoberta dos alcaloides cadavericos, feita por Selmi em 1878.

debaixo de agua por espaço de dezoito mezes, uma ptomaina que apresentava todas as reacções chimicas e physiologicas da veratrina; se um envenenamento fosse produzido pela veratrina, seria impossivel verificar a presença d'este corpo, quando o cadaver estivesse em decomposição.

Ordinariamente o envenenamento apresenta-se revestido de circunstancias diversas (indicios), que dirigem a attenção do analysta para um ponto determinado, e neste caso todo o trabalho se resume em verificar se existe realmente o veneno sobre que se haviam levantado as suspeitas. Mas quando os indicios faltam, o analysta não poderá emittir uma opinião segura ácerca do envenenamento por um alcaloide, se as experiencias chimicas deram resultados negativos, ou se o alcaloide foi obtido em quantidade minima e além d'isto impuro, como acontece na maior parte dos casos. «Sem provas tiradas dos indicios, diz Mohr, um envenenamento pelos toxicos vegetaes quasi nunca motivará uma condemnação, e com estas provas a condemnação pôde ter lugar, ainda que a analyse não dê resultado algum, como no caso de Palmer ¹.»

Extracção dos alcaloides. — Na investigação chimico-legal dos alcaloides emprega-se geralmente o processo indicado por Stas, em 1850, com as modificações que lhe foram feitas por Otto. Este processo funda-se na propriedade, que têm os alcaloides, de formarem com os acidos, especialmente com o acido tarttrico, saes acidos soluveis na agua e no alcool, insoluveis no ether, decomponiveis pelas soluções aquosas dos alcalis e seus carbonatos neutros ou acidos: os alcaloides, postos em liberdade, retêm uma certa quantidade de agua combinada, que lhes dá a propriedade

¹ Palmer, medico inglez, envenenou com strychnina o seu amigo J. Parson Cook, em novembro de 1855. As irregularidades commettidas no acto da autopsia fizeram com que os chimicos não podessem reconhecer no cadaver de Cook a presença do veneno; mas a observação dos phenomenos que precederam a morte, os restos do veneno encontrados em poder do accusado e varias outras circunstancias fizeram com que Palmer fosse executado.—Egual sorte coube a Castaing, que numa hospedaria de Saint-Cloud envenenara com acetato de morphina Augusto Ballet, seu companheiro de viagem. A analyse das visceras de Ballet não mostrou a presença do veneno; mas as alterações observadas no cadaver, a coincidência de terem sido vendidos na pharmacia de Chevalier 2 grammas de acetato de morphina e a discussão que teve lugar no tribunal deram em resultado a condemnação de Castaing. (Tardieu e Roussin, *Estudo medico-legal sobre o envenenamento.*)

de se dissolverem no ether, ainda que no estado anhydro sejam insolúveis neste reagente.

As materias suspeitas (alimentos, contents do estomago e intestinos, órgãos miudamente divididos, etc.) são introduzidas num balão e misturadas com o dobro do seu peso de alcool concentrado (a 90° pouco mais ou menos), addicionadas de uma solução concentrada de acido tartrico até que a mistura apresente reacção distinctamente acida, e aquecidas por algum tempo a *bm.* na temperatura de 70° a 75°. Depois do arrefecimento filtra-se, lava-se a parte insolúvel com alcool concentrado, e evapora-se o liquido a uma temperatura branda ¹. Se durante a evaporação se depositam gorduras ou outras substancias insolúveis, separam-se por meio d'um filtro humedecido com agua, e evapora-se o liquido filtrado junctamente com as aguas de lavagem até á consistencia de extracto, fazendo uso de banho-maria moderadamente aquecido, e ultimando a operação sobre o acido sulfurico debaixo d'uma campanula de vidro.

Dilue-se pouco a pouco o residuo da evaporação com pequenas porções de alcool absoluto frio, juncta-se por ultimo uma quantidade consideravel d'este solvente, separa-se a parte insolúvel por meio d'um filtro humedecido com alcool, e evapora-se o liquido com as precauções acima dictas. Dissolve-se o extracto alcoolico acido em pequena quantidade de agua, neutralisa-se com precaução a maior parte do acido por uma solução diluida de soda caustica ou carbonatada, e agita-se com ether puro, que dissolve as materias córantes, a *picrotoxina*, a *digitalina* e a *colchicina*, deixando no liquido aquoso ainda acido os saes dos differentes alcaloides (Otto). — Separa-se o liquido ethereo da solução aquosa por meio d'um funil de torneira, repete-se o tractamento pelo ether, até que este deixe de apparecer córado ²,

¹ Segundo Stas a temperatura não deve passar de 35°, e por isso convém fazer a evaporação no recipiente da machina pneumatica sobre uma capsula com acido sulfurico, ou numa retorta aquecida a *bm.*, fazendo passar no liquido uma forte corrente de ar por meio d'um aspirador. Estas precauções são necessarias, quando se procuram os alcaloides volateis (nicotina, conicina); no caso contrario a evaporação pôde ser feita numa capsula de porcellana descoberta, aquecida sobre o *bm.*

² Otto recommenda que se guardem as primeiras porções do liquido ethereo, sem as misturar com as ultimas porções do mesmo liquido, que são menos córadas e podem dar, pela simples evaporação, a *digitalina* e a

evapora-se a solução etherea, aquece-se o residuo com agua e filtra-se. Se este liquido apresenta reacção muito acida, neutralisa-se pelo carbonato de calcio obtido por precipitação, evapora-se até á seccura, tracta-se o residuo pelo ether, evapora-se o liquido ethereo e guarda-se o residuo para um exame ulterior.

Aquece-se brandamente o liquido aquoso acido para expulsar a pequena quantidade do ether que se dissolveu, ajuncta-se-lhe soda caustica, até que o liquido escureça o papel de curcuma, e agita-se de novo com ether puro. Os differentes alcaloides que podem existir no liquido são postos em liberdade e dissolvem-se no ether, excepto a morphina que fica em solução no excesso do alcali empregado.

Se uma porção do liquido ethereo, evaporada num vidro de relógio em temperatura não excedente a 30°, deixa residuo, separa-se o resto do ether e repete-se tres ou quatro vezes o tratamento do liquido alcalino pelo mesmo solvente; reúnem-se todas as porções do liquido ethereo e deixam-se evaporar espontaneamente numa pequena capsula de vidro, na qual se vai deixando o liquido por pequenas porções á medida que a evaporação se effectua. O residuo da evaporação contém o alcaloide, que pôde ser liquido oleoso, e desenvolver cheiro mais ou menos penetrante quando se aquece brandamente, ou solido e crystallino ou amorpho, apresentando ordinariamente o cheiro desagradavel das materias animaes, mas não penetrante. Se o residuo é liquido, pôde conter a *nicotina* e a *conicina*; se é solido, pôde conter a *strychnina*, a *brucina*, a *narcotina*, a *veratrina*, a *atropina*, a *aconitina* e varios outros alcaloides.

Para obter os alcaloides em estado de pureza sufficiente para a verificação das reacções chimicas é necessario, em geral, submeter o residuo a uma nova serie de operações semelhantes ás precedentes. Ajuncta-se ao residuo agua acidulada pelo acido sulfurico ou pelo acido tartrico a fim de transformar o alcaloide em sulfato ou tartrato acidos, e agita-se com differentes porções de ether, que dissolve as materias estranhas deixando o alcaloide no liquido acido. Depois de separado o liquido ethereo ajuncta-se soda caustica ao liquido acido e agita-se de novo com ether, que

colchicina em estado de pureza sufficiente para a verificação das reacções que caracterizam estas substancias.

dissolve os alcaloides, postos em liberdade pela soda, e deposita-os sufficientemente puros quando se abandona á evaporação espontanea.

O liquido alcalino, separado do ether nestas duas series de operações, pôde conter a *morphina*, como acima fica dicto. Para extrahir este alcaloide, ajuncta-se acido chlorhydrico ao liquido alcalino, até que se observe reacção acida, ajuncta-se-lhe depois ammoniaco em excesso e agita-se immediatamente com alcool amylico, aquecendo brandamente o vaso em que se faz a operação para facilitar o poder solvente do alcool. Separa-se a chamada alcoolica por meio do funil de torneira, repete-se o tratamento do liquido ammoniacal por novas porções do mesmo alcool, e evaporam-se todos os liquidos alcoolicos. — Para purificar o alcaloide tracta-se o residuo da evaporação pela agua acidulada por acido sulfurico, filtra-se o liquido e agita-se com alcool amylico, que dissolve as materias estranhas. Depois de separado o alcool amylico, ajuncta-se ammoniaco ao liquido aquoso e agita-se de novo com alcool amylico, que dissolve o alcaloide posto em liberdade pelo ammoniaco. Evaporando o liquido alcoolico, obtem-se a *morphina* sufficientemente pura para a verificação das reacções que a caracterisam.

Notam-se no methodo de Stas algumas imperfeições, taes como a insolubilidade de alguns tartratos ou oxalatos dos alcaloides no alcool; a differente solubilidade dos alcaloides no ether; a solubilidade ou insolubilidade de algumas destas bases no referido liquido segundo ellas se acham no estado amorpho ou no estado crystallino; a reunião de todos os alcaloides num unico solvente etc. Para evitar estes inconvenientes, diversos chimicos têm imaginado novos methodos de extracção, substituindo o ether pelo chloroformio, o alcool amylico, etc.; mas, apezar de todos os esforços, é ainda desconhecido um solvente que convenha igualmente a todos os alcaloides em particular.

Methodo de Dragendorff.—Este methodo abrange, como o precedente, um grande numero de alcaloides e de diversas substancias não alcaloidicas, sendo porisso de grande utilidade naquelles casos em que os indicios a respeito do veneno que se procura, faltam completamente. Resume-se nas operações seguintes ¹. —

¹ Dragendorff, *Manual de Toxicologia*, 2.^a edição franceza, pag. 159, 196 e seguintes.

As materias a examinar, miudamente divididas e reduzidas a massa bastante fluida pela mistura com agua distillada, são addicionadas de acido sulfurico diluido (1:5) na proporção de 15^{cc} do acido para 100^{cc} da massa fluida, ou antes em quantidade sufficiente para que a mistura apresente reacção nitidamente acida¹, e postas em digestão durante algumas horas na temperatura de 40°-50°; separa-se o liquido espremendo a massa, e repete-se o mesmo tractamento duas ou trez vezes. Os differentes liquidos obtidos, depois de reunidos e filtrados, são evaporados até á consistencia xaroposa, e o residuo é introduzido num frasco, misturado com 3 a 4 volumes de alcool a 95°, e posto em digestão durante 24 horas na temperatura de 30°; depois do arrefecimento completo filtra-se para separar as materias insolueis, que se lavam com alcool a 70°, separa-se o alcool por meio da distillação, e dilue-se o residuo aquoso com agua distillada para o filtrar se fôr necessario.

Este liquido aquoso é successivamente agitado com ether de petroleo, benzina e chloroformio, separando-se estes liquidos da parte aquosa por meio de um funil de torneira, e distribuindo-os por differentes vidros de relógio ou por pequenas capsulas de porcellana, a fim de facilitar a sua evaporação, que deve ser feita em temperaturas baixas². Agita-se depois o liquido acido com ether de petroleo para eliminar o resto do chloroformio, ajuncta-se-lhe ammoniaco até reacção alcalina, e agita-se novamente com ether de petroleo, benzina, chloroformio, e, finalmente, com alcool amylico, separando estes liquidos e evaporando-os como fica dicto.

Temos, por conseguinte, diversos residuos, que podem conter numerosos alcaloides e diversas outras substancias, das quaes mencionarei apenas algumas.

¹ A colchicina, a digitalina e alguns outros alcaloides e glucosides podem soffrer alteração por influencia do calor e da agua acidulada pelo acido sulfurico, se a proporção deste for superior á que fica indicada. Em taes casos o tractamento deve ser feito a frio, ou com o acido acetico.

² A evaporação do ether de petroleo e do chloroformio pode fazer-se na temperatura ordinaria; a da benzina deve ser feita na temperatura de 40° pouco mais ou menos, porque em temperaturas muito baixas, alem de ser muito morosa, formam-se algumas vezes productos de oxydação pouco volateis, que difficultam o reconhecimento de pequenas quantidades de alcaloides.

A. Provenientes da solução acida

1. *Ether de petroleo*: Acidos picrico, salicylico, benzoico, carbonico, etc.
2. *Benzina*: colchiceina, digitalina, vestigios de veratrina, etc.
3. *Chloroformio*: papaverina, narceina, picrotoxina, digitaleina, colchicina, vestigios de brucina, narcotina, veratrina, etc.

B. Provenientes da solução alcalina

4. *Ether de petroleo*: strychnina, aconitina, brucina, veratrina, nicotina, conicina, etc.
5. *Benzina*: strychnina, brucina, atropina, veratrina, narcotina, etc.
6. *Chloroformio*: papaverina, narceina, morphina, etc.
7. *Alcool amylico*: morphina, narceina, etc.

Depois da agitação do liquido aquoso ammoniacal com o alcool amylico ajuncta-se-lhe vidro móido, evapora-se até á seccura e tracta-se o residuo pelo chloroformio, que dissolve a curarina.

Como se vê, alguns alcaloides apparecem no residuo da evaporação de dois liquidos differentes, o que significa que a sua separação não é perfeita. Apesar d'isto, o agrupamento dos alcaloides que o methodo estabelece facilita consideravelmente o exame dos diversos residuos.

Tem-se como um dos principaes inconvenientes d'este methodo a geléa ou emulsão espessa que ordinariamente se fórma quando se agita o liquido aquoso com os diversos solventes, e que difficulta consideravelmente as filtrações. Esta geléa pode desfazer-se quasi completamente, segundo affirma Dragendorff, deitando-a sobre um filtro secco depois de separada, tanto quanto possivel, da parte aquosa, cobrindo o filtro com uma placa de vidro, deixando em repouso por uma ou duas horas e comprimindo depois com uma vareta de vidro.

Reagentes geraes dos alcaloides ¹

Para verificar se no residuo da evaporação dos solventes empregados no tractamento do liquido aquoso acido ou alcalino como acima fica dicto, existem realmente alcaloides, faz-se uso de certos reagentes que possuem a propriedade de precipitarem todas as bases organicas em soluções aquosas neutras ou levemente acidas, sem todavia indicarem a natureza particular de cada uma d'ellas. Estes reagentes geraes são o *phosphomolybdato de sodio* ou o *acido phosphomolybdico* (reagente de *Sonnenschein*), o *iodeto de potassio iodado* (reagente de *Wagner* ou de *Boucharlat*), o *iodeto duplo de mercurio e potassio* (reagente de *Mayer*), o *chloreto de platina*, o *tannino* e outros que é inutil mencionar.

1. *Acido phosphomolybdico*.—Para preparar este reagente precipita-se a solução azotica do molybdato de ammonio pela do phosphato de sodio, lava-se o precipitado, dilue-se em agua e aquece-se com carbonato de sodio até completa solução; evapora-se o liquido até á secco, calcina-se o residuo até que todo o ammoniaco se desenvolva, humedece-se com acido azotico e aquece-se novamente até ao rubro. Aquece-se este residuo com agua e ajuncta-se-lhe acido azotico até que o liquido apresente côr amarella dourada, filtra-se e guarda-se o liquido em frasco bem esmerilhado para evitar a influencia dos vapores ammoniacaes. Com 1 parte do residuo preparam-se 10 partes da solução (*Fresenius*).

Este reagente fórma precipitados de côr amarellada nas soluções de todos os alcaloides. Estes precipitados são insolueis ou

¹ As diferentes reacções dos alcaloides fazem-se em pequenas capsulas de porcellana, ou em vidros de relógio collocados sobre um papel branco, ou ainda numa placa de vidro collocada sobre um papel escuro, quando os reagentes não devem produzir uma côr caracteristica.— Colloca-se uma pequena parcella do alcaloide num vidro de relógio e tritura-se com uma ou duas gottas de agua muito fracamente acidulada pelo acido chlorhydrico ou sulfurico, que effectua facilmente a solução; distribuem-se pequenas gottas d'esta solução pelas capsulas ou pelos vidros de relógio por meio de uma vareta de vidro delgada, e applicam-se-lhes os diferentes reagentes, fazendo igualmente uso da vareta de vidro. Muitas vezes tambem se applica directamente uma ou duas gottas do reagente sobre o residuo da evaporação da solução alcoolica, etherea, etc.

muito pouco soluveis na agua, no alcool, no ether e nos acidos mineraes diluidos (excepto no acido phosphorico), soluveis nos alcalis causticos e seus carbonatos, que põe o alcaloide em liberdade; a mesma decomposição tem lugar pela baryta e pela cal. O alcaloide pôde ser extrahido da solução alcalina, ou do residuo da evaporação da baryta ou da cal, por meio do ether, do alcool amylico, etc.

2. *Iodeto de potassio iodado*.—Prepara-se este reagente dissolvendo 12,7 de iodo e 16-18 gr. de iodeto de potassio em 1 litro de agua. Este liquido forma precipitados de côr escuro-avermelhada nas soluções dos saes de todos os alcaloides neutras ou levemente aciduladas pelo acido sulfurico. Purificam-se os precipitados dissolvendo-os numa solução diluida de hyposulfito de sodio, filtrando e precipitando novamente pelo liquido iodado.

Para isolar os alcaloides podem empregar-se diferentes meios, taes como a evaporação dos precipitados com agua de baryta, o tractamento pela potassa, etc.; mas Dragendorff receia que alguns alcaloides se decomponham profundamente. Segundo Fresenius, quando se dissolve o precipitado numa solução aquosa de acido sulfuroso, e se evapora a solução a banho de agua para expulsar o excesso de acido sulfuroso e o acido iodhydrico, a base fica em combinação com o acido sulfurico.

Conhece-se com a denominação de reagente de Bouchardat a solução de 1 p. de iodo e 2 p. de iodeto de potassio em 50 p. de agua.

3. *Iodeto duplo de mercurio e potassio*.—Prepara-se este reagente ajunctando a uma solução de chloreto mercurio a solução do iodeto de potassio até que se redissolva o precipitado de iodeto mercurico que se forma ao principio; ou, segundo a indicação de Mayer, dissolvendo em agua 13,54 de chloreto mercurico e 49,80 de iodeto de potassio, e diluindo a solução até fazer 1 litro.

Este reagente fórma nas soluções dos saes de todos os alcaloides precipitados brancos ou amarellados, insolueis na agua e no acido chlorhydrico diluido. Estes precipitados são combinações de iodhydratos dos alcaloides com o iodeto mercurico, e podem ser decompostos pelo acido sulfhydrico ou pela evaporação com agua de baryta a bm. até á seccura, extrahindo-se depois o alcaloide por um solvente aprópriado. Com a *nicotina* e a *conicina* este reagente fórma precipitados brancos amorphos, que no fim

de vinte e quatro horas se apresentam crystallinos; nenhum outro alcaloide possui esta propriedade, segundo affirma Dragendorff.

4. O *chloreto de platina* fórma saes duplos com os chlorhydratos dos differentes alcaloides, mas nem todos estes compostos são insolueis na agua; os precipitados são amarellos, flocosos ou crystallinos, soluveis no acido chlorhydrico. Os alcaloides podem ser extrahidos d'estas combinações, diluindo-as em agua fervente e fazendo passar no liquido uma corrente de acido sulphydrico para precipitar a platina, evaporando até á seccura e tractando o residuo por um dissolvente apropriado.

5. O *tannino* precipita muitos alcaloides, e os precipitados são brancos ou amarellados, soluveis no acido chlorhydrico: mas tambem precipita muitas outras substancias que não são toxicas. Comtudo este reagente póde servir algumas vezes para extrahir os alcaloides das suás soluções neutras ou fracamente acidas: o precipitado produzido nestas soluções, separado por meio do filtro, misturado ainda humido com oxydo de chumbo, secco a bm. e tractado pelo alcool, cede o alcaloide a este solvente.

Alem destes reagentes geraes, que produzem precipitados semelhantes nas soluções de todos os alcaloides, outros ha que produzem côres differentes, por meio das quaes são caracterisadas muitas destas bases. São o *acido azotico de densidade 1,4*; o *acido sulfurico puro e concentrado*; o *reagente de Erdmann*, que se prepara com 20 gram. de acido sulfurico puro e concentrado a que se ajunctam 10 gottas de um liquido composto de 100^{cc} de agua e 6 gottas de acido azotico de densidade 1,25; o *reagente de Fröhde*, que se prepara dissolvendo 1 centigr. de molybdato de sodio em 1^{cc} de acido sulfurico concentrado; o *reagente de Mandelin*, que se prepara dissolvendo o vanadato de ammonio no acido sulfurico concentrado na proporção de 1:200; a *agua de bromo*, etc.

Reacções dos principaes alcaloides

1) Alcaloides volateis. — a. *Nicotina*. — Alcaloide que existe nas folhas e nas sementes do tabaco. Liquido oleoso incolor ou amarellado, que escurece pelo contacto do ar; cheiro semelhante ao do tabaco, tornando-se mais intenso pelo calor, sabor ardente e caustico; solúvel na agua, no alcool e no ether, dando a estes

liquidos reacção alcalina. Os saes são fixos, inodoros, e, em geral, difficilmente crystallisaveis, soluveis na agua e no alcool, insoluveis no ether. — As soluções aquosas da nicotina ou dos seus saes dão com o chloreto de platina precipitado floco branco amarellado, que se dissolve quando se aquece o liquido, mas que se deposita depois com o aspecto crystallino e côr amarello-alaranjada.

b. *Conicina*. — Alcaloide que existe na cicuta e que é conhecido tambem pelos nomes de *concina* e *cicutina*. Liquido com propriedades semelhantes ás da nicotina, da qual differe principalmente pelo cheiro, que é repellente e analogo ao da urina dos ratos, e pela menor solubilidade na agua, que faz com que a solução alcoolica se turve pela addição d'este ultimo liquido. — As soluções aquosas um pouco diluidas não são precipitadas pelo chloreto de platina.

A conicina evaporada num vidro de relógio á temperatura de 20° a 30° com acido chlorhydrico ethereo (solução do acido no ether) deixa um residuo *crystallizado* de chlorhydrato de conicina emquanto que a nicotina, em egualdade de circumstancias, deixa residuo amarello e *amorpho*.

Os envenenamentos produzidos pela nicotina e pela conicina puras são extremamente raros. Pelo contrario, os envenenamentos provocados pelo tabaco e pela cicuta são relativamente frequentes, mas na maior parte d'estes casos é impossivel reconhecer nos orgãos a presença do principio venenoso. Se nos contentos do estomago e intestinos, ou nas materias do vomito, apparecem fragmentos vegetaes suspeitos, o seu exame pôde algumas vezes fazer conhecer a existencia do veneno. Um pequeno fragmento d'uma folha de tabaco, aquecido com soda caustica em um tubo de vidro, desenvolve o cheiro do tabaco manufacturado, que encobre o cheiro proprio da planta recente; qualquer pequeno fragmento da cicuta ou um simples mericarpo (semente), triturado com soda caustica em um almofariz, produz o cheiro caracteristico da conicina.

2) Alcaloides fixos. — a. *Morphina*. — Alcaloide que existe no opio junctamente com a narcotina e varios outros. Apresenta-se em prismas incolores ou em pó crystallino branco, pouco solavel na agua fria e no chloroformio, insolavel no ether (quando é

crystallisada), muito solúvel no alchool concentrado, no alchool amylico e nos alcalis fixos.

O *acido azotico* (densidade 1,4), posto em contacto com a morphina, produz côr vermelha, que pouco a pouco se torna amarella. — O *acido sulfurico*, puro e concentrado, dissolve este alcaloide sem produzir côr; e quando se introduz neste liquido um fio de platina molhado no acido azotico (densidade 1,4), obtem-se côr amarella. Aquecendo moderadamente por algum tempo a solução sulfurica da morphina contida em um vidro de relógio, deixando arrefecer e ajunctando-lhe depois os vestígios do acido azotico pelo modo que fica indicado, o liquido, que pela acção do calor se conservou incolor, adquire côr violeta ou vermelho-escuro; esta ultima côr manifesta-se especialmente no centro do liquido e na borda a côr violeta.

O *chloreto ferrico* em solução perfeitamente neutra, posto em contacto com a morphina, ou com os seus saes no estado solido ou em soluções concentradas, produz côr azul, que passa ao verde-sujo, se o reagente foi empregado em excesso.

O *acido iodico* é reduzido pelas soluções da morphina ou dos seus saes, separando-se o iodo, que dá ao liquido côr amarella ou escura. A reacção é mais sensível quando se faz a experiencia num tubo de vidro, empregando a solução de amido ou o chloroformio, como fica dicto nas reacções do iodo (pag. 69).

b. *Narcotina*. — Prismas incolores ou pó crystallino branco, insolúvel na agua, pouco solúvel no alchool, no ether e no alchool amylico frios, mais solúvel nestes liquidos quentes, facilmente solúvel no chloroformio.

O *acido azotico* (densidade 1,4) dissolve a narcotina, formando liquido amarello. — O *acido sulfurico*, puro e concentrado, dissolve igualmente este alcaloide, formando liquido incolor, que pouco depois se torna amarellado; introduzindo neste liquido vestígios de acido azotico pelo modo acima indicado para a morphina, obtem-se côr vermelha, cuja intensidade augmenta sensivelmente durante um certo tempo. Aquecendo a solução sulfurica, apparece promptamente a côr amarella, que pouco a pouco se torna rubro-escuro ou violacea; o acido azotico, introduzido no liquido depois de frio, dá-lhe a côr vermelha intensa como no caso antecedente. Com uma quantidade relativamente

grande de narcotina, a solução sulfurica adquire côr amarella intensa pela acção do calor, e depois torna-se violeta.

c. *Strychnina*. — Este alcaloide existe, junctamente com a brucina, em certos productos vegetaes, especialmente na noz vomica e na fava de Sancto Ignacio. Prismas brilhantes ou pó crystallino branco, sabor excessivamente amargo, quasi insolúvel na agua, no alcool absoluto e no ether, solúvel no alcool amylico e no chloroformio.

O *acido azotico* (densidade 1,4) dissolve a strychnina, formando liquido incolor, que pela acção do calor se torna amarellado. — O *acido sulfurico*, puro e concentrado, dissolve o alcaloide e o liquido fica incolor, mesmo depois de aquecido; ajunctando-lhe vestigios de acido azotico fica ainda incolor, mas quando se aquece adquire côr amarellada. Introduzindo na solução sulfurica da strychnina contida num vidro de relógio um crystal de *bichromato de potassio* e movendo-o em differentes direcções por meio d'um fio de platina ou de uma vareta de vidro, apparece côr azul ou violeta, que promptamente se modifica, dando ao liquido côr vinosa e, por ultimo, vermelho-amarellada.

Esta reacção pôde fazer-se com o acido sulfurico e o chromato de strychnina, que se obtem facilmente pela acção do bichromato de potassio sobre a solução aquosa d'um sal d'este alcaloide. Se a solução do sal é concentrada, fórma-se immediatamente um abundante precipitado amarello de chromato de strychnina; decantando o liquido, uma parcella d'este precipitado, por pequena que seja, pôde produzir a côr violeta pela addição do acido sulfurico. Se a solução do sal de strychnina é excessivamente diluida, a solução do bichromato de potassio não produz precipitado immediatamente, ou produz apenas leve turvação, que augmenta pela evaporação do liquido feita num vidro de relógio ou numa capsula de porcellana; uma gotta d'este liquido turvo, posta sobre o papel de filtro, deixa mancha amarella, depois da absorpção do liquido pelo papel; e o acido sulfurico, applicado a esta mancha por meio de uma vareta de vidro delgada ou d'um fio de platina, produz a côr violeta, que se modifica promptamente, como acima fica dicto. O mesmo phenomeno se produz quando se applica uma vareta de vidro molhada no acido sulfurico ao residuo da evaporação completa do liquido contido na capsula. — Esta reacção do acido sulfurico sobre o chromato de strychnina é a

que mais convém nas investigações chimico-legaes, não só porque o alcaloide raras vezes pôde ser obtido num estado de pureza sufficiente para dar com o acido sulfurico e o crystal de chromato de potassio uma reacção bem nitida, mas tambem porque nenhum outro alcaloide fórma com o chromato de potassio uma combinação tão insolúvel.

d. *Brucina*. — Aspecto semelhante ao da strychnina, difficilmente solúvel na agua e no ether, facilmente solúvel no alcool absoluto ou aquoso, no alcool amylico e no chloroformio.

O *acido azotico* (densidade 1,4) produz côr vermelha, que pouco depois se apresenta alaranjada e torna-se amarella pela acção do calor. Evaporando o liquido quasi completamente, ajunctando uma gotta d'agua, depois uma gotta de *sulfureto de ammonio* e evaporando até á secura, obtem-se um residuo azul intenso. A morphina, que o acido azotico tambem côra de vermelho, não dá esta reacção.

O *acido sulfurico*, puro e concentrado, dissolve a brucina, formando liquido incolor (ou muito levemente rosado), que o calor não altera sensivelmente; introduzindo neste liquido vestigios de acido azotico, produz-se côr vermelha, que pouco depois se torna amarella, sobretudo quando se aquece.

A brucina e a strychnina podem ser separadas por meio do alcool absoluto, que dissolve a brucina e deixa a strychnina.

e. *Veratrina*. — Alcaloide que existe nas sementes da cevadilha. Apresenta-se ordinariamente em pó branco, que provoca excessiva esternutação, insolúvel na agua, solúvel no alcool, no ether, no alcool amylico e no chloroformio.

O *acido azotico* (densidade 1,4) fórma com a veratrina liquido incolor. — O *acido sulfurico*, puro e concentrado, dissolve o alcaloide, formando liquido amarello, que pouco a pouco se torna vermelho; pela acção do calor adquire promptamente a côr vermelho-carmim. A solução sulfurica da veratrina, vista sobre um fundo escuro, parece verde, e sobre um fundo branco é amarella ou avermelhada; o reflexo verde não se observa quando a solução adquiriu a côr carmim. — Convem notar que a solução sulfurica da veratrina adquire a côr vermelha *pouco a pouco*, emquanto que a da brucina só a adquire por influencia do acido azotico.

O *acido chlorhydrico concentrado* dissolve a veratrina, formando

liquido incolor, que pela ebulição durante alguns miutos adquire côr vermelho-intensa.

f. *Atropina*.—Alcaloide que existe na belladona, e que parece identico ao que se extrahê do estramonio ou figueira do inferno. Substancia crystallina branca, pouco soluvel na agua fria, soluvel no alcool, no ether, no alcool amylico e no chloroformio.

incol. O *acido azotico* (densidade 1,4) fórma com este alcaloide um soluto incolor.—O *acido sulfurico*, puro e concentrado, fórma tambem solução incolor ou levemente rosada, que pela addição dos vestigios de acido azotico e o concurso do calor se apresenta amarella. Aquecendo algumas gottas de acido sulfurico puro com um crystal de bichromato de potassio em uma capsula de porcellana ou em um vidro de relógio, introduzindo no liquido quente uma parcella de atropina e depois algumas gottas d'agua, desenvolve-se cheiro aromatico particular, que lembra o das flores de larangeira, de ameixeira, ou da essencia de amendoas amargas; este ultimo é ordinariamente bem distincto, *mas m.º fugitiva*

Humedecendo a atropina ou seus saes com acido azotico fumante e evaporando até á seccura a banho d'agua, obtem-se residuo amarellado, que tractado por uma gotta de uma solução de potassa caustica no alcool a 90°, produz côr *violeta*, passando logo ao vermelho. A reacção é muito sensivel (*Vitali*). Ou, triturando a atropina com acido sulfurico concentrado e alguns crystaes de azotito de potassio, obtem-se massa de côr amarello-intensa ou alaranjada, que pela solução alcoolica de potassa se torna *violeta* e depois rosa (Arnold).—Esta reacção dá-se tambem com a *nepalina* ou *pseudoaconitina* (alcaloide que existe nos tuberculos do *Aconitum ferox*) e não com a aconitina.

A atropina e seus saes, introduzidos no olho d'um animal, dilatam fortemente a pupilla; esta propriedade pertence tambem á hyoscyamina.

g. *Aconitina*.—Alcaloide que existe nas diversas especies de aconito, especialmente na raiz. Pó branco amorpho, pouco soluvel na agua, soluvel no alcool, no ether, no alcool amylico e no chloroformio.

O *acido azotico* (densidade 1,4) dissolve este alcaloide sem o córar.—O *acido sulfurico*, puro e concentrado, dissolve egualmente o alcaloide, formando liquido amarello, que pela acção do calor se torna escuro e depois mais ou menos *violeta*; pela addição do acido azotico o liquido faz-se amarello.

Aquecendo com precaução a aconitina em um vidro de relógio com *acido phosphorico aquoso*, produz-se côr avermelhada que depois se torna violeta. A digitalina dá a mesma reacção; mas quando se tracta a sua solução sulfurica pela agua de bromo obtem-se côres que a aconitina, em egualdade de circumstancias, não produz.

A aconitina pura é crystallizada; a sua solução, muito diluida e acidulada pelo acido acetico, dá com o *iodeto de potassio*, precipitado crystallino, que facilmente se pode obter, evaporando o liquido até á seccura e tractando o residuo por uma gottá de agua para separar o excesso do reagente. A *nepalina* comporta-se com o iodeto de potassio como a aconitina.

h. *Colchicina*.—Alcaloide que existe nos tuberculos e nas sementes do colchico do outono. Pó amarello ou massas de aspecto resinoso, soluvel na agua formando liquido amarello, no alcool, no ether, no alcool amylico e no chloroformio.

O *acido azotico* (densidade 1,4) dissolve a colchicina produzindo côr azul ou violeta, que pouco a pouco se torna amarella. Diluindo com agua a solução azotica, obtem-se um liquido amarello-claro, que pela addição de algumas gottas de soda caustica adquire côr de rosa ou vermelho-alaranjada.—O *acido sulfurico*, puro e concentrado, dissolve egualmente a colchicina, formando liquido amarello-intenso; pela addição do acido azotico produz-se côr verde-azulada, que se torna violeta e desaparece promptamente, ficando o liquido amarello-pallido ou quasi incolor. No logar do acido azotico pode-se empregar o nitro em pó.

Por influencia dos acidos diluidos e de varias outras causas, a colchicina transforma-se facilmente em *colchiceina*, que possui quasi as mesmas propriedades chimicas, mas que se distingue pela sua insolubilidade na agua, a propriedade de crystallisar e a de ser tirada ás soluções acidas pela benzina.

Dosagem volum. dos alcaloides, P. Linden.
V. Moniteur scient. p. 296, 1900.

Resumo das reacções dos alcaloides

(Tab. VIII)

| Alcaloides fixos | NO ³ H (d.º 1,4) | SO ⁴ H ² (p. e conc.) | SO ⁴ H ² (e NO ³ H) | Reacções especiaes |
|-------------------|--------------------------------|--|---|--|
| <i>Morphina</i> | vermelho, amarello | incolor | (previamente aquecido) vermelho-violaceo | Fe ² Cl ⁶ redução do acido iodico |
| <i>Narcotina</i> | amarello | incolor, amarello; vermelho-escuro ou violeta | vermelho-intenso | — |
| <i>Strychnina</i> | incolor ou amarellado | incolor | incolor | SO ⁴ H ² e K ² Cr ² O ⁷ |
| <i>Brucina</i> | vermelho, amarello | incolor | vermelho, depois amarello | reacção do (NH ⁴) ² S |
| <i>Veratrina</i> | incolor | amarello com reflexos verdes; vermelho-carmim | — | ebullição com o HCl concentrado |
| <i>Atropina</i> | incolor | incolor | amarello | reacção de <i>Vitali</i> ou de <i>Arnold</i> |
| <i>Aconitina</i> | incolor | amarellado; escuro e violaceo | amarello | reacção do H ³ PO ⁴ e do KI |
| <i>Colchicina</i> | violeta, amarello | amarello | verde-azulado | — |

Estas reacções podem fazer conhecer a natureza particular de qualquer dos alcaloides que ficam mencionados, comtanto que elles se achem no estado de pureza e não no estado de mistura uns com os outros ou com materias extranhas.

Nas investigações chimico-legaes é inutil procurar mais do que um alcaloide, excepto nos casos de envenenamentos provocados pelo opio e pela noz vomica ou seus preparados pharmaceuticos. No primeiro caso o processo de extracção que acima fica descripto separa a morphina de todos os outros alcaloides,

e além disto a morfina pôde separar-se da narcotina por meio do ether; e no segundo pôde separar-se a strychnina da brucina por meio do alcool absoluto, como acima fica dicto (v. brucina). Mas ainda que a separação dos dois alcaloides do opio não seja perfeita, a reacção do chloreto de ferro não é embaraçada pela presença da narcotina, e a do acido sulfurico, a frio e a quente, pôde fazer conhecer a narcotina em presença da morfina. Pelo que diz respeito aos dois alcaloides da noz vomica, ainda que a sua separação pelo alcool absoluto não seja completa, a reacção do acido azotico e a do acido sulfurico fazem conhecer a brucina em presença da strychnina; e a reacção do acido sulfurico e bichromato de potassio para a strychnina pôde apenas ser um pouco embaraçada pela presença de pequenas quantidades de brucina.

Chega-se facilmente a conhecer a natureza particular de qualquer dos alcaloides que ficam mencionados, empregando os reagentes pela ordem seguinte:

1) O *acido azotico*, posto em contacto com uma pequena parcella da substancia contida num vidro de relógio collocado sobre um papel branco, produz *côr vermelha*, que pouco a pouco se torna amarella, indicando a *brucina* e a *morfina* ¹.

Evaporando a solução azotica até quasi á seccura, junctando ao residuo uma gotta de sulfureto de ammonio e evaporando até á seccura, obtem-se um residuo azul intenso, ou de *côr violeta*, que mostra a presença da *brucina*.

Se não existe a brucina, ajuncta-se uma gotta de chloreto ferri-rico a uma nova parcella da substancia, que produz *côr azul*, indicando a *morfina*.

Esta reacção não tem logar com a brucina.

2) O *acido azotico* produz *côr amarella*, se a substancia é a *narcotina*.

Uma nova parcella da mesma substancia, aquecida com acido sulfurico, produz *côr amarella*, que pouco a pouco se torna vermelho-escuro ou violeta pela acção do calor, e passa ao vermelho-intenso pela addição de vestigios de acido azotico.

¹ Quando se examina o residuo da evaporação do alcool amylico (pag. 162), a *côr vermelha*, produzida pelo acido azotico, só pôde indicar a presença da morfina, porque no processo de extracção que acima foi descripto este alcaloide fica separado de todos os outros por meio da solução da soda caustica (pag. 161).

3) Se o *acido azotico* produz liquido incolor, ou apenas amarelado pela acção do calor, é necessario tomar em consideração a *veratrina*, *aconitina*, *strychnina* e *atropina*.

Tracta-se uma nova parcella da substancia suspeita pelo acido sulfurico puro. Se este reagente produz côr *amarella* (com reflexos verdes), que pela acção do calor passa promptamente ao vermelho carmim, indica a..... *veratrina*.

Se o acido sulfurico produz côr *amarellada*, que pela acção do calor se torna escura mais ou menos violacea, e pela addição de vestigios de acido azotico passa novamente ao amarello; o iodeto de potassio produz na solução muito diluida precipitado crystallino, é a..... *aconitina*.

Se o acido sulfurico puro não produz côr distincta, introduz-se no liquido sulfurico um crystal de bichromato de potassio, que produz côr azul e depois violeta, indicando a presença da..... *strychnina*.

Se esta experiencia não mostra a presença da *strychnina*, humedece-se uma parcella da substancia com acido azotico fumante, evapora-se até á seccura e tracta-se o residuo pela potassa alcoolica, que dará côr violeta depois vermelha, indicando a..... *atropina*.

4) O *acido azotico* produz côr violeta, se a substancia é a..... *colchicina*¹. O liquido azotico, diluido com agua e tractado pela soda caustica, produz côr de rosa ou vermelho-alaranjada.

A esta lista dos alcaloides convém junctar ainda a *digitalina* e a *picrotoxina*, substancias venenosas que não possuem propriedades basicas e que o ether extrahe das soluções acidas, como em outra parte fica dicto.

a. *Digitalina*.—Principio activo das folhas e sementes da dedaleira (*digitalis purpurea*²). Apresenta-se ordinariamente em pó

¹ A *colchicina* dissolve-se no ether quando se tracta o liquido acido por este solvente; mas como a extracção nunca é completa, segundo affirma Otto, o alcaloide pôde apparecer no residuo da evaporação do ether que se emprega no tractamento do liquido alcalina (pag. 161).

² Existem na digital outros principios activos, nomeadamente a *digitalina*, corpo amorpho, facilmente soluvel na agua, no alcool e no chloroformio, insoluvel na benzina, e que possui propriedades chemicas muito similhantes ás da digitalina.

amarellado, pouco solúvel na água e no ether, facilmente solúvel no alcohol e no chloroformio.

O *acido azotico* (densidade 1,4) dissolve a digitalina, produzindo côr amarella, que diminue de intensidade pela acção do calor.— O *acido sulfurico*, puro e concentrado, escurece a digitalina, dissolve-a e fórma liquido amarello, que pela exposição ao ar adquire côr vermelha; escurece pela acção do calor e depois de frio adquire côr vinosa, que desaparece pela acção do acido azotico.

Quando se introduz na solução sulfurica da digitalina, antes de modificada pelo calor, a extremidade de um fio de platina molhado no acido azotico, vê-se apparecer na borda do liquido côr violeta, que pouco a pouco se propaga e se modifica, dando a todo o liquido a côr purpura. O phenomeno é ainda mais elegante quando se faz reagir o vapor do acido azotico sobre a superficie do liquido mediante uma vareta de vidro molhada neste acido, que se colloca a pequena distancia da superficie do mesmo liquido e se lhe assopra durante algum tempo.

Quando se agita a solução sulfurica da digitalina com uma vareta de vidro molhada na *agua de bromo*, produz-se egualmente a côr purpura.— Ambas estas reacções são extremamente sensiveis.

b. *Picrotoxina*. — Principio activo da cóca do Levante ou das Indias Orientaes. Crystallisa em agulhas brancas e brilhantes, solúvel na água, no alcohol, no ether, no alcohol amylico e no chloroformio.

O *acido azotico* (densidade 1,4) não produz côr.— O *acido sulfurico*, puro e concentrado, dissolve a picrotoxina, formando liquido amarello mais ou menos intenso, que pela addição de vestigios de *bichromato de potassio* se torna violeta e depois verde pomo.

Misturando a picrotoxina com o triplo do seu peso de *nitro*, humedecendo a mistura com *acido sulfurico concentrado*, e ajuntando lixivia de *soda* concentrada e em excesso, obtem-se liquido vermelho côr de tijolo.

A picrotoxina reduz as soluções alcalinas dos saes de cobre (licor de Fehling), formando precipitado vermelho de oxydo cuproso.

Para verificar se no residuo da evaporação do ether que serviu

no tractamento do liquido acido existe a *colchicina*, a *digitalina* ou a *picrotoxina*, como fica dicto a pag. 160, tracta-se uma parcella d'este residuo pelo acido azotico e depois pela soda caustica, que mostram a presença da *colchicina*.

Uma nova parcella do mesmo residuo, tractada pelo acido sulfurico e depois pela agua de bromo, faz conhecer a presença da *digitalina*.

Se estas experiencias mostram a ausencia da *colchicina* e da *digitalina*, dissolve-se na agua a ultima porção do residuo e evapora-se o liquido muito lentamente, a fim de obter os crystaes de aspecto sedoso, caracteristicos da *picrotoxina*. Como estes crystaes só se formam quando as soluções da *picrotoxina* são puras, Otto ajuncta ás soluções que se apresentam muito córadas uma solução de acetato de chumbo em quanto se fórma precipitado, filtra, precipita o chumbo pelo acido sulfhydrico, filtra novamente e evapora o liquido. O residuo ou os crystaes obtidos pela evaporação, dissolvidos na agua e aquecidos com o licor de Fehling dão o precipitado vermelho de protoxydo de cobre, ou simplesmente uma turvação amarellada, se a *picrotoxina* existe em diminuta quantidade.

No que vai seguir-se resumem-se as indicações de Dragendorff com applicação ao exame dos diversos residuos que ficam mencionados a pag. 164.

1.º *Residuo do ether de petroleo* (solução acida).—Neste residuo não existe nenhum alcaloide importante.

2.º *Residuo da benzina* (solução acida).—Reconhece-se neste residuo a *colchiceina* pela reacção do acido sulfurico e acido azotico (pag. 173), e a *digitaleina* pela reacção do mesmo acido e agua de bromo (pag. 177).

3.º *Residuo do chloroformio* (solução acida).

a) *Residuo crystallisado mais ou menos distinctamente*.—Por meio do reagente de Bouchardat verifica-se a presença ou ausencia dos alcaloides neste residuo. No caso affirmativo a solução sulfurica do residuo é incolor a frio e torna-se azul-violeta a quente, se existe a *papaverina* (sendo azul a frio mostra impurezas da *papaverina* do commercio); é cinzento escuro, tornando-se rubro de sangue no fim de 24 horas; se existe a *narceina*, e neste caso a agua iodada córa o residuo de azul.

No caso negativo procura-se a *picrotoxina* pela reacção do acido

sulfurico, e pela mistura do residuo com o nitro, acido sulfurico e soda (pag. 177).

b) *Residuo amorpho*.—Procura-se a *digitaleina* pelo acido sulfurico e agua de bromo, e a *colchicina* pelo acido sulfurico e acido azotico ou nitro.

4.º *Residuo do ether de petroleo* (solução alcalina).

a) *Residuo solido crystallizado*.—Procura-se a *strychnina* por meio do acido sulfurico e chromato de potassio. Procura-se a *aconitina*, precipitando a solução, muito diluida, pelo iodeto de potassio, e verificando que a reacção do acido azotico fumante e potassa alcoolica não produz a côr rubro-violeta. (Produzindo-se esta côr indica a *nepalina*).

b) *Residuo solido amorpho*.—A solução sulfurica deste residuo é quasi incolor e torna-se vermelha, depois alaranjada pela adição de vestigios de acido azotico, indicando a *brucina*. A solução sulfurica é amarella e pouco a pouco torna-se vermelha, indicando a *veratrina*.

c) *Residuo fluido*.—Evaporado com acido chlorhydrico ethereo deixa residuo amorpho, e a solução aquosa diluida é precipitada pelo chloreto de platina, indicando a *nicotina*; se o residuo é crystallizado e a solução aquosa não dá precipitado com o chloreto de platina indica a *conicina*.

5.º *Residuo da benzina* (solução alcalina).

a) *Residuo ordinariamente crystallizado*.—Se a solução sulfurica deste residuo é incolor e não se modifica sensivelmente pelo calor, procura-se a *strychnina* pelo bichromato de potassio, e a *atropina* pela reacção do acido azotico fumante e potassa alcoolica. Se a solução sulfurica é incolor, mas pela acção do calor se faz amarella e depois vermelho-escuro ou violeta, e o acido azotico lhe dá côr vermelho-intensa, indica a *narcotina*.

b) *Residuo ordinariamente amorpho*.—A solução sulfurica é incolor ou levemente rosada e o calor não a modifica sensivelmente; mas o acido azotico dá-lhe immediatamente côr vermelha, que depois se torna alaranjada, indicando a *brucina*. A solução sulfurica é amarella tornando-se pouco a pouco vermelha, e a solução chlorhydrica torna-se vermelha pela ebullicão, indicando a *veratrina*.

6.º *Residuo do chloroformio* (solução alcalina).—A solução sulfurica é incolor e o calor não a modifica sensivelmente; mas o

acido azotico, introduzido no liquido depois de frio, dá-lhe côr violeta ou vermelho-escuro; o chloreto ferrico dá ao residuo côr azul, e o reagente de Fröhde dá-lhe côr violeta, indicando a *morphina*. A solução sulfurica é incolor a frio, mas torna-se azul-violeta a quente, se existe a *papaverina*. Se a solução sulfurica é cinzento-escuro, tornando-se rubra de sangue depois de algum tempo, é a *narceina*.

7.º *Residuo do alcool amylico* (solução alcalina).—A *morphina* e a *narceina*, que podem existir neste residuo, reconhecem-se como precedentemente fica dicto.

A *curarina*, que pode finalmente ser extrahida pelo chloroformio e ficar no residuo da evaporação deste liquido, dá com o acido sulfurico concentrado e bichromato de potassio côr azul, que se torna vermelha e persiste; e com o acido sulfurico diluido dá côr vermelha.

5. Ensaio qualitativo das urinas, dos sedimentos e dos calculos urinarios

A. Urinas

No estado normal, a urina humana é um liquido limpido (quando recente), amarellado, com cheiro particular e reacção distinctamente acida, motivada principalmente pela presença do phosphato acido de sodio. Pelo arrefecimento e o repouso mais ou menos prolongado, a urina fórma ordinariamente depositos (*sedimentos*) de côr e composição diversas; passados alguns dias adquire cheiro ammoniacal e reacção alcalina, em consequencia da formação do carbonato de ammonio que resulta da decomposição da urea.

Os elementos *normaes* da urina são os seguintes:

a. *Agua, chloretos e sulfatos alcalinos, phosphatos de sodio, calcio e magnesio*, vestigios de *ferro* e de *silica*.

b. *Urea, acido urico e uratos diversos, acido hippurico, creatinina e creatina, materias córantes e extractivas*, etc.

Nos estados pathologicos, a composição da urina pôde ser alterada pela variação das quantidades de alguns dos corpos que ficam indicados, ou pelo apparecimento de novos principios, pela maior parte de natureza organica.

Os elementos *anormaes* da urina são numerosos, mas os que mais importa conhecer são: a *albumina* e o *assucar*.

Além dos elementos *anormaes*, a urina póde conter ainda varias outras substancias depois da ingestão de diferentes medicamentos ou venenos. Entre estes elementos *accidentaes* poderemos contar os *iodetos metallicos*, os *carbonatos alcalinos*, os compostos do *arsenico*, *antimonio*, *mercurio*, *chumbo* e *cobre*, a *strychnina* e *varios outros alcaloides*, etc.

1) Elementos normaes da urina.—Depois do exame dos caracteres physicos e da reacção sobre os papeis de tornesol, filtra-se a urina, sendo necessario, e procede-se á investigação dos principaes elementos.

a. Para verificar a existencia dos constituintes *inorganicos* evapora-se até á seccura uma porção de urina (30 a 40 grammas), aquece-se o residuo para destruir as materias organicas, tracta-se por agua e filtra-se. Na solução assim obtida e acidulada pelo acido azotico reconhece-se o *chloro* pelo azotato de prata, o *acido sulfurico* pelo chloreto de baryo, o *acido phosphorico* pelo molybdato de ammonio ou pelo sulfato de magnesio chloreto de ammonio e ammoniaco; reconhece-se a *patassa* (na solução concentrada) pelo chloreto de platina, e a *soda* pela côr da chamma.

Dissolve-se no acido chlorhydrico o residuo carbonoso insolvel na agua e filtra-se. Ferve-se uma parte da solução com uma gotta de acido azotico e procura-se o ferro por meio do sulfo-cyanato de potassio. Ajuncta-se ao resto do liquido uma pequena quantidade de chloreto ferrico e acetato de sodio em excesso, ferve-se e filtra-se para separar o phosphato basico de ferro que se precipitou. No liquido filtrado precipita-se a *cal* pelo oxalato de ammonio; filtra-se novamente e precipita-se a *magnesia* pelo phosphato de sodio e ammoniaco.

b. *Urea*.—Evapora-se uma porção de urina (15 a 20 grammas) a *bm.* até á consistencia xaroposa, tracta-se o residuo por alcool concentrado, filtra-se e evapora-se o liquido alcoolico até á seccura. Dissolve-se este residuo numa pequena quantidade de agua distillada, divide-se o liquido em duas partes e tracta-se uma d'ellas pelo acido azotico incolor e concentrado, outra por uma solução concentrada de acido oxalico: ambos estes acidos se combinam com a urea e formam immediatamente depositos *crystallinos*.—Visto no campo do microscopio, o azotato de urea

apresenta-se ordinariamente em laminas hexagonaes e rhomboidaes sobrepostas; o oxalato apresenta fórmias variadas, e algumas vezes analogas ás do azotato.

Se a urina é albuminosa, ajuncta-se-lhe uma ou duas gottas de acido acetico e aquece-se até á ebullição, filtra-se e procura-se a urea como acima fica dicto. Se contém assucar, evapora-se até á seccura e tracta-se o residuo por ether alcoolizado, que dissolve sómente a urea e deixa o assucar. Evapora-se o ether, tracta-se o residuo pela agua e ajuncta-se-lhe acido azotico para formar o azotato de urea (Yvon).

c. *Acido urico*.—Ajuncta-se acido chlorhydrico (6 a 7^{cc}) a uma porção de urina (200^{cc}) contida em um vaso de vidro, e deixa-se o liquido em repouso por espaço de vinte e quatro a quarenta e oito horas. No fim d'este tempo vê-se o acido urico adherente ás paredes e ao fundo do vaso (e fluctuando á superficie do liquido) em crystaes mais ou menos córados. Reune-se o precipitado sobre um filtro, lava-se e secca-se para o examinar por meio do microscopio e dos reagentes chimicos.

O acido urico pôde apresentar fórmias crystallinas extremamente variadas; o que se deposita nas urinas, espontaneamente ou pela acção de um acido, apresenta ordinariamente a fórmula de placas rhomboidaes com os angulos obtusos mais ou menos arredondados.

O acido urico é quasi insolúvel na agua e no acido chlorhydrico diluido, completamente insolúvel no alcool e no ether, facilmente solúvel nos liquidos alcalinos, no carbonato de sodio, no phosphato, etc.

O *acido azotico* moderadamente concentrado dissolve o acido urico produzindo effervescencia. Evaporando com precaução este liquido até á seccura, obtem-se um residuo avermelhado, que humedecido com ammoniaco adquire côr vermelho-purpura e torna-se violeta pela addição da soda caustica. Esta reacção é caracteristica.

Quando se evapora a urina até á consistencia xaroposa e se tracta o residuo pelo alcool concentrado, como acima fica dicto, o acido urico fica no residuo insolúvel no alcool. Tractando este residuo pelo acido chlorhydrico diluido, dissolvem-se os phosphatos alcalino-terrosos e outros saes, e fica insolúvel o acido urico junctamente com uma quantidade mais ou menos conside-

ravel de muco. Introduzindo este ultimo residuo em um tubo de ensaio e aquecendo-o com algumas gottas de soda caustica, dissolve-se o acido urico, que póde ser precipitado pelo acido chlorhydrico e examinado como precedentemente se disse.

2) Elementos anormaes da urina.—a. *Albumina*.—Reconhece-se pela acção do calor sobre a urina ou pela acção do acido azotico.

Aquecendo a urina até á ebullição num tubo de ensaio, fórma-se um coagulo abundante, ou turvação branca mais ou menos consideravel segundo a quantidade da albumina contida no liquido.—Se a urina é neutra ou tem reacção fracamente acida, a ebullição póde produzir um precipitado (phosphatos terrosos), ainda que no liquido não exista albumina; neste caso o precipitado desaparece quando se agita o liquido com algumas gottas de acido azotico. Se o liquido é neutro ou tem reacção alcalina, é necessario ajunctar-lhe uma ou duas gottas de acido acetico, filtrar e aquecer depois até á ebullição.

O acido azotico, empregado gotta a gotta, produz na urina albuminosa um precipitado branco mais ou menos abundante segundo a quantidade da albumina. O precipitado, formado pelas primeiras gottas do reagente, desaparece pela agitação do liquido, mas torna-se permanente pela addição de maior quantidade do mesmo acido; um grande excesso do reagente póde fazer desaparecer completamente o precipitado. Para descobrir pequenas quantidades de albumina recommenda-se o processo de Heller, que consiste em ajunctar com precaução a urina suspeita ao acido concentrado e puro contido num vaso de vidro; se existe albumina, fórma-se na superficie de separação dos dois liquidos uma zona turva de albumina coagulada ¹, cuja espessura augmenta á medida que os liquidos se diffundem.

Nas urinas, em que não existe albumina, o acido azotico póde produzir turvação, se nellas existe um excesso de acido urico (uratos); mas esta turvação é sempre insignificante, desaparece pela acção do calor brando, e além d'isto póde reproduzir-se numa nova porção de urina pela addição de acidos que não

¹ Ordinariamente fórma-se tambem na superficie de separação dos dois liquidos um circulo vermelho, violeta e depois azul, que denuncia a presença da uroxantina.

coagulam a albumina, como por exemplo o acido acetico. Se a urina contém urea em excesso, o acido azotico pôde produzir um precipitado de azotato de urea, mas este precipitado é crystallino e desaparece pela addição da agua. Se a urina contém materias resinosas, como acontece algumas vezes em consequencia do uso da terebinthina, dos balsamicos, etc., o acido azotico pôde produzir precipitado amarellado; mas este precipitado conserva-se em suspensão no liquido por alguns dias e a albumina precipita-se no fim de algumas horas, e além d'isto o precipitado resinoso desaparece pela addição do alcool.

O *tannino*, o *acido phenico*, o *chloreto mercurico* e diversos saes metallicos precipitam egualmente a albumina.

b. *Assucar (glucosa)*.—Reconhece-se a presença do assucar nas urinas, empregando a *potassa* ou *soda caustica*, a *solução cupro-potassica*, e o *azotato de bismutho*.

1) Aquece-se uma porção de urina (5 a 10^{cc}) até á ebullição em um tubo de ensaio com metade do seu volume (proximamente) de *soda caustica*; se existe o assucar o liquido adquire côr escura mais ou menos intensa.

2) Ajuncta-se a uma porção de urina contida num tubo de ensaio, metade do seu volume de *soda caustica*, aquece-se brandamente por algum tempo e filtra-se, no caso de se formar um precipitado abundante (phosphatos terrosos); ajuncta-se-lhe depois uma solução diluida de *sulfato de cobre* em quanto o precipitado que se fórma vai desaparecendo, e aquece-se *brandamente*. Se existe o assucar, o liquido torna-se amarello-alaranjado, turva-se promptamente e fórma um deposito vermelho de protoxydo de cobre. A redução do sal de cobre pela glucosa tem logar mesmo a frio, mas neste caso é necessario deixar o liquido em repouso durante vinte e quatro horas. O liquido não deve ser aquecido até á ebullição, porque nesta temperatura, mais ou menos demorada, varias substancias podem reduzir tambem o sal de cobre em solução alcalina.

Em logar das soluções de soda e sulfato de cobre, emprega-se ordinariamente a solução do *tartrato cupro-potassico (licor de Fehling)*. Aquecem-se 3 a 4^{cc} d'este liquido até á ebullição em um tubo de ensaio, a fim de verificar se ha turvação ou mudança de côr, e ajuncta-se-lhe depois a urina suspeita; se existe a glucosa, a côr azul do reagente desaparece em parte ou em totali-

dade, e fórma-se um precipitado vermelho de protoxydo de cobre, mais ou menos abundante segundo a quantidade da glucosa.

Para que o reagente cupro-potassico dê resultados decisivos quando a urina contém pequena quantidade de assucar, é necessario que não exista ao mesmo tempo albumina ou saes ammoniacaes, porque nestes casos, ainda que o reagente mude de côr, não se precipita o oxydo cuproso. É necessario, portanto, eliminar a albumina por meio da ebullição com algumas gottas de acido acetico, e decompor os saes ammoniacaes pela ebullição com soda caustica antes de empregar o reagente cupro-potassico. Póde-se tambem tractar a urina pelo acetato basico de chumbo, eliminar o excesso d'este reagente pelo carbonato de sodio ou pelo acido sulphydrico, e empregar depois o reagente cupro-potassico.

3) Ajuncta-se *potassa* ou *soda caustica* e uma pequena quantidade de *azotato basico de bismutho* a uma porção de urina contida em um tubo de ensaio, e ferve-se o liquido por alguns minutos; se existe o assucar, fórma-se um precipitado escuro ou negro de bismutho reduzido. A mesma reacção tem logar quando se emprega a solução alcalina do sal de bismutho preparada com o auxilio do acido tartrico (v. Reagentes).

Para que esta reacção mereça confiança é necessario que no liquido não exista albumina, porque esta substancia, que contém enxofre, decompõe-se por influencia do alcali e póde produzir o precipitado negro (sulfureto de bismutho), ainda que no liquido não exista o assucar.

3) Elementos accidentaes da urina. — a. O *arsenico*, *antimonio*, *mercurio*, *chumbo*, e *cobre* podem descobrir-se nas urinas, empregando os processos indicados em 1, pag. 137 e seguintes. A *strychnina* e outros alcaloides podem descobrir-se pelos processos indicados em 4, pag. 157 e seguintes.

b. O *iodo* reconhece-se pelo processo ordinario, empregando o cozimento de amido, o chloroformio ou o sulfureto de carbonio, e agua de chloro ou acido azotico fumante, contendo vapores nitrosos (v. pag. 69). Se a urina contém quantidades excessivamente pequenas de iodetos, é necessario evaporar até á seccura um litro d'este liquido com dois grammas de soda caustica, calcinar o residuo, dissolver em agua e tractar o liquido como fica dicto.

c. Verifica-se facilmente a presença dos *carbonatos alcalinos* na urina, principalmente depois da concentração do liquido, por

meio do papel vermelho de tornesol e pela effervescencia que os acidos produzem. Se a reacção alcalina é devida ao carbonato de ammonio, a côr azul produzida no papel de tornesol desaparece pela exposição ao ar, e a urina misturada com soda caustica desenvolve o ammoniaco; o contrario tem logar quando a reacção alcalina é devida só aos carbonatos fixos.

B. Sedimentos urinarios

As substancias que mais frequentemente se encontram nos sedimentos urinarios são as seguintes:

Acido urico, uratos alcalinos (principalmente de sodio), *oxalato de calcio, phosphato de calcio, phosphato duplo de ammonio e magnesio*, e diversas substancias organisadas (muco, pus, sangue, etc.).

a. Os sedimentos de *acido urico* formam-se nas urinas que apresentam reacção francamente acida; têm côr amarella ou alaranjada e aspecto visivelmente crystallino. — Aquecidos sobre uma lamina de platina volatilizam-se sem deixar residuo, e tractados pelo acido azotico e o ammoniaco dão a côr purpura caracteristica (v. pag. 182). Contêm ordinariamente uratos e oxalato de calcio.

b. Os sedimentos de *uratos* depositam-se ordinariamente nas urinas acidas, misturados com o acido urico livre, e tambem nas urinas alcalinas, misturados com os phosphatos terrosos. A côr varia de cinzento ao vermelho-escuro. São quasi sempre amorphos e podem confundir-se com o muco, o pus, etc. — Os uratos dissolvem-se quando se aquece a urina até á ebullicão e depositam-se de novo pelo arrefecimento. Aquecidos sobre a lamina de platina deixam residuo alcalino, que faz effervescencia pelos acidos, excepto o urato de ammonio, que não deixa residuo; este ultimo, aquecido com soda caustica, desenvolve ammoniaco. Todos dão a reacção caracteristica do acido urico.

c. Os sedimentos de *oxalato de calcio* formam-se nas urinas acidas, neutras e alcalinas, e contêm frequentemente acido urico e uratos. Vistos no campo do microscopio apresentam octaedros de base quadrada, brilhantes, transparentes, refractando fortemente a luz. — São insolueis na agua e no acido acetico, soluveis no acido chlorhydrico diluido; a solução chlorhydrica é precipitada pelo ammoniaco e pelo acetato de sodio. Calcinados

sobre uma lamina de platina, deixam residuo, que faz effervescencia pela acção dos acidos.

d. Os sedimentos de *phosphatos terrosos* formam-se nas urinas alcalinas e neutras, e algumas vezes nas urinas levemente acidas; compõem-se ordinariamente de phosphato de calcio e phosphato duplo de ammonio e magnésio, contendo algumas vezes uratos, como acima fica indicado. O *phosphato de calcio* é ordinariamente amorpho, e confunde-se com o urato de ammonio. O *phosphato de ammonio* e *magnésio* apresenta diversas fórmias crystallinas, sendo a mais commum o prisma triangular com as extremidades cortadas obliquamente. — Estes phosphatos são insolúveis na agua, solúveis no acido acetico, e precipitam-se novamente pela addição do ammoniaco, apresentando-se o primeiro amorpho e o segundo crystallino. Calcinaos sobre a lamina de platina, o residuo dissolve-se nos acidos sem produzir effervescencia. O acido phosphorico reconhece-se facilmente pela reacção do molybdato de ammonio, e as bases pelo processo acima indicado a proposito dos constituintes inorganicos da urina.

Resumindo os caracteres que ficam indicados, vê-se que a analyse dos sedimentos pôde ser feita do modo seguinte:

Agita-se a urina sedimentosa e aquece-se pouco a pouco até á ebullição. Os *uratos* dissolvem-se e precipitam-se de novo pelo arrefecimento (v. b).

Se o liquido sedimentoso não fica transparente por effeito da ebullição, filtra-se ainda fervente e aquece-se o sedimento com acido acetico. Os *phosphatos* dissolvem-se e podem ser precipitados pelo ammoniaco (v. d).

Se depois do emprego do acido acetico fica ainda uma parte insolúvel, aquece-se com acido chlorhydrico diluido. O *oxalato de calcio* dissolve-se e pôde ser precipitado novamente pelo ammoniaco (v. c).

Se o acido chlorhydrico deixa residuo insolúvel, emprega-se o acido azotico e o ammoniaco para verificar a presença do *acido urico* (v. pag. 182).

C. Calculos urinarios

As substancias que se encontram ordinariamente nos calculos urinarios são as seguintes: *acido urico* e *uratos*, *oxalato* e *phos-*

phato de calcio, phosphato duplo de ammonio e magnesio, carbonatos de calcio e magnesio; algumas vezes contém xanthina, cytina e outras materias organicas. A sua analyse não differe essencialmente da analyse dos sedimentos.

Reduz-se o calculo a pó fino e aquece-se uma pequena porção até á temperatura rubra sobre uma lamina de platina. Se o calculo contém sómente materias organicas, ennegrece e volatilisa-se completamente. Neste caso procura-se immediatamente, na substancia primitiva reduzida a pó, o *acido urico* por meio do acido azotico (pag. 182) e o *ammoniaco* por meio de um fragmento de soda caustica, a frio.

Se o calculo contém ao mesmo tempo materias mineraes e organicas, ennegrece e deixa um residuo branco mais ou menos consideravel. Este residuo, humedecido com agua, póde azular o papel de tornesol, se contém um carbonato alcalino, proveniente da decomposição dos uratos, ou a cal caustica, proveniente da decomposição do urato, oxalato ou carbonato de calcio; póde fazer effervescencia pela addição de um acido, se contém um carbonato primitivamente existente no calculo, ou proveniente da decomposição dos saes de acido organico pela acção do calor moderado. A solução azotica do residuo, tractada pelo molybdato de ammonio, mostra a presença ou ausencia do *acido phosphorico*.

Nestes calculos complexos, o *acido urico* livre e combinado, assim como o *ammoniaco* do urato, e do phosphato duplo de ammonio e magnesio, reconhecem-se sempre pelo modo acima indicado. O *acido carbonico* reconhece-se pela acção do acido chlorhydrico sobre a substancia primitiva, que produz effervescencia. O *acido oxalico* (*oxalato de calcio*), reconhece-se pela addição do acetato de sodio á solução chlorhydrica, ou pela addição do ammoniaco, que precipita o oxalato e os phosphatos; estes ultimos dissolvem-se no acido acetico e o oxalato fica insolavel.

Para proceder com methodo na analyse d'um calculo urinario de natureza complexa, ferve-se repetidas vezes com agua a substancia reduzida a pó e filtra-se o liquido quente, que deve conter os differentes uratos.

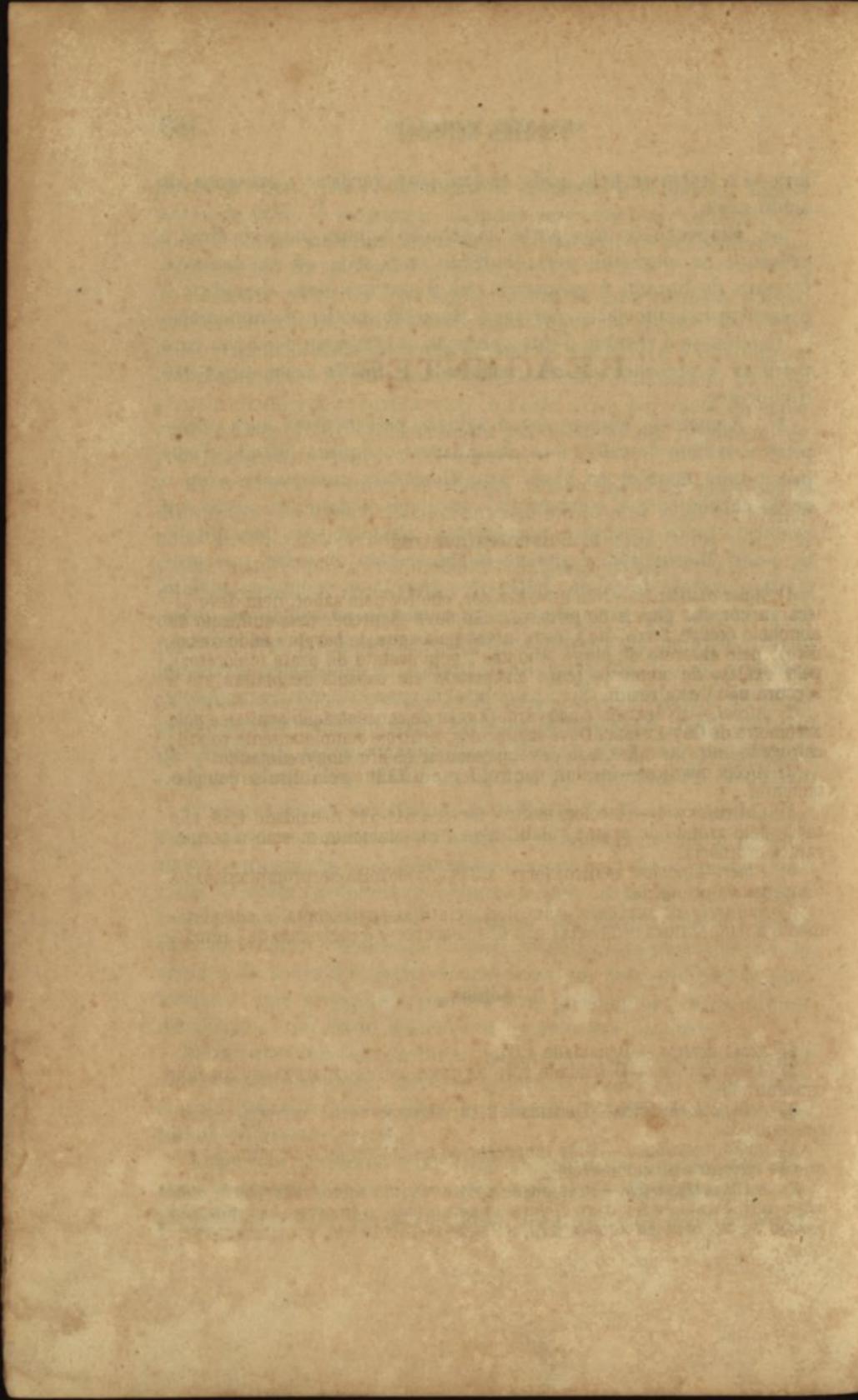
Aquece-se o residuo com acido chlorhydrico diluido, que dissolve o oxalato de calcio, os carbonatos (com effervescencia) e os phosphatos. — Se fica um residuo, separa-se por meio do filtro,

lava-se e tracta-se pelo acido azotico para verificar a presença do acido urico.

a). Emprega-se uma parte da solução aquosa para verificar a presença do ammonio pela ebullicão com soda ou cal caustica. O resto do liquido é evaporado até á seccura para descobrir a presença do acido urico por meio do acido azotico e ammoniaco.

Calcina-se o residuo d'esta operação, e tracta-se por agua para verificar a presença da cal, magnesia e alcalis pelos processos conhecidos,

b). Ajuncta-se ammoniaco á solução chlorhydrica para precipitar o oxalato de calcio e os phosphatos; o liquido filtrado d'este precipitado contém as bases primitivamente combinadas com o acido carbonico (cal e magnesia), as quaes podem ser postas em evidencia pelos reagentes apropriados. Dissolve-se o precipitado no acido chlorhydrico e ajuncta-se-lhe acetato de sodio, que precipita o oxalato de calcio. Filtra-se e ajuncta-se ao liquido oxalato de ammonio, que precipita o calcio existente no estado de phosphato; filtra-se novamente e ajuncta-se ammoniaco em excesso, que deve formar um precipitado branco de phosphato duplo de ammonio e magnesio. Se a precipitação por este ultimo reagente não tem logar, é necessario verificar se no liquido existe o acido phosphorico por meio do sulfato de magnesio, ou por meio do molybdato de ammonio no liquido acidulado pelo acido azotico.



REAGENTES

a. Solventes neutros

1) *Agua distillada*.—Não deve ter côr, cheiro, nem sabor, nem deve alterar a côr dos papeis de tornesol; não deve escurecer pelo sulfureto de ammonio (cobre, ferro, etc.), nem turvar pela agua de baryta (acido carbonico), pelo chloreto de baryo (sulfatos), pelo azotato de prata (chloretos), pelo oxalato de ammonio (cal). Evaporada em capsula de platina até á seccura não deixa residuo.

2) *Alcool*.—Hydratado e anhydro. O gráu de concentração avalia-se pelo areometro de Gay-Lussac. Deve ser incolor, neutro e completamente volatil; esfregado entre as mãos, não deve apresentar cheiro empyreumatico.

3) *Alcool amylico*.—Incolor, neutro, ferve a 132° e volatilisa-se completamente.

4) *Chloroformio*.—Incolor, neutro, ferve a 61°-62°, densidade 1,48, não turva pelo azotato de prata; volatilisa-se completamente mesmo á temperatura ordinaria.

5) *Ether*.—Incolor, neutro, ferve a 35°,5. volatilisa-se promptamente á temperatura ordinaria.

6) *Sulfureto de carbonio*.—Incolor, volatilisa-se prompta e completamente á temperatura ordinaria; não deve escurecer o carbonato de chumbo.

b. Acidos

1) *Acido acetico*.—Densidade 1,04.

2) *Acido azotico*.—Densidade 1,2; algumas vezes emprega-se o acido concentrado.

3) *Acido chlorhydrico*.—Densidade 1,12; algumas vezes emprega-se mais concentrado.

4) *Acido fluosilicico*.—Póde empregar-se no estado de concentração em que se encontra no commercio.

5) *Acido sulphydrico*.—Prepara-se pela acção do acido sulfurico diluido sobre o sulfureto de ferro em apparelho apropriado, e emprega-se no estado gazoso ou em solução aquosa feita na agua distillada fria, previamente pri-

vada do ar pela ebulição. Conserva-se a solução em frasco cheio e invertido num vaso com agua.

6) *Acido sulfurico*.—Densidade 1,84; *acido diluido* 1:5. A diluição faz-se em capsula de porcellana, deitando o acido na agua por pequenas porções e agitando constantemente para evitar grande elevação de temperatura. Se houver turvação, deixa-se repousar e separa-se por decantação do deposito formado (sulfato de chumbo).

7) *Acido sulfuroso*.—Prepara-se aquecendo o acido sulfurico concentrado com carvão ou com mercurio em uma retorta, e fazendo entrar o gaz na agua previamente privada do ar pela ebulição. Conserva-se esta solução como a do acido sulphydrico.

8) *Acido tannico (tannino)*.—Dissolve-se 1 p. em 100 p. de agua. Prepara-se na occasião do emprego.

9) *Acido tartrico*.—Solução saturada a frio, ou 2 p. de acido em 1 p. de agua. Prepara-se na occasião do emprego.

10) *Agua regia*.—Mistura-se 1 p. de acido azotico puro com 3 a 4 p. de acido chlorhydrico egualmente puro.

c. Bases

1) *Ammoniac*.—Densidade 0,96.

2) *Baryta* (agua).—Agita-se a baryta com agua durante algum tempo, deixa-se repousar e decanta-se o liquido, que deve ser transparente; ou dissolve-se 1 p. de baryta crystallisada em 20 p. de agua com o auxilio do calor. Conserva-se em frasco bem esmerilhado.

3) *Cal* (agua).—Prepara-se como a agua de baryta.

4) *Potassa* ou *soda*.—Densidade 1,43 a 1,15, correspondente a ~~8~~ ou ~~10~~ por 100. $\left[\frac{117}{100} - d = 1,12 \text{ (superior)} \right]$ ou $\frac{11}{12}$

(V. Frac. 2.ª p. 804)

d. Soluções alcalinas

1) *Acetato de baryo*.—1 p. do sal em 10 p. de agua.

2) *Acetato de chumbo*.—1:10.

3) *Acetato de sodio*.—1:10.

4) *Azotato de baryo*.—1:15.

5) *Azotato de chumbo*.—1:10.

6) *Azotato de cobatto*.—1:10.

7) *Azotato de prata*.—1:20. (5:100)

8) *Azotito de potassio*.—1:2. ou 250%

9) *Carbonato de ammonio*.—1:4, ajunctando-lhe 1 p. de ammoniac.

10) *Carbonato de baryo*.—Tritura-se com agua em quantidade sufficiente para formar liquido espesso.

11) *Carbonato de sodio*.—Sal crystallisado 1:2, ou sal calcinado 1:5.

12) *Chloreto de ammonio*.—1:8.

13) *Chloreto de baryo*.—1:10.

14) *Chloreto de calcio*.—1:5.

15) *Chloreto estannoso*.—Dissolve-se o estanho no acido chlorhydrico puro e concentrado, empregando um excesso de estanho e aquecendo o liquido até cessar a evolução do hydrogenio. Ajuncta-se a este liquido 4 partes de agua e conserva-se em um frasco bem tapado, no qual se introduz uma pequena porção de estanho e algumas gottas de acido chlorhydrico.

em aqua
1.700 : 42
1.500 : 4

670 : 42

- 16) *Chloreto ferrico*.—1:10.
 17) *Chloreto mercurico*.—1:15.
 18) *Chloreto de ouro*.—1:30.
 19) *Chloreto de platina*.—1:10.
 20) *Chromatos de potassio*.—1:10.
 21) *Cyaneto de potassio*.—1:5. Prepara-se na occasião do emprego.
 22) *Iodeto de potassio*.—1:10.
 23) *Molybdato de ammonio*.—1:5, ajunctando-lhe depois por *pequenas porções* 15^{cc} de acido azotico (densidade 1,2) e agitando constantemente. Se o precipitado que se fórma ao principio não desaparece totalmente depois da addição do acido, aquece-se brandamente até que a solução seja completa. { 30:150
10³H=450 }
 24) *Oxalato de ammonio*.—1:24. 1:25
 25) *Phosphato de sodio*.—1:10.
 26) *Prussiato amarello*.—1:12.
 27) *Prussiato vermelho*.—1:10.
 28) *Solução cupro-potassica (licor de Fehling)*.—Sulfato de cobre crystallizado, 20 grammas; tartrato duplo de potassio e sodio, 80 grammas; lixivia de soda (densidade 1,12), 350 grammas. Dissolvem-se os saes na quantidade necessaria de agua distillada, juncta-se á solução a soda caustica e depois agua distillada até que o liquido occupe, a 15°, o volume de 577^{cc}.
 29) *Solução de acetato basico de chumbo*.—Dissolvem-se 30 grammas de acetato neutro em 100 grammas de agua distillada, ajunctam-se 10 grammas de oxydo de chumbo em pó, ferve-se até que o oxydo se dissolva e o liquido tenha a densidade 1,26, deixa-se arrefecer e filtra-se.
 30) *Solução ds azolato basico de bismutho*.—Dilue-se 1 grammas do sal em 6 grammas de agua distillada, ajuncta-se 1 grammas de acido tarttrico em pó e depois soda caustica até que tudo se dissolva. Guarda-se em vaso bem tapado.
 31) *Sulfato de ammonio*.—1:4.
 32) *Sulfato de calcio*.—Agita-se com 100 p. de agua 1-p. de gesso crystallizado reduzido a pó, deixa-se repousar por algum tempo e decanta-se o liquido, que deve ser transparente.
 33) *Sulfato ferroso*.—1:10.
 34) *Sulfato de magnesio*.—1:10.
 35) *Sulfato de potassio*.—1:12.
 36) *Sulfato de sodio*.—1:10.
 37) *Sulfocyanato de potassio*.—1:10.
 38) *Sulfureto de ammonio*.—Saturam-se 3 volumes de ammoniaco pelo acido sulphydrico, e ajunctam-se ao liquido 2 volumes de ammoniaco da mesma concentração. Conhece-se que o ammoniaco está saturado quando as bolhas do gaz sulphydrico atravessam o liquido sem diminuirem sensivelmente de volume, ou quando o liquido não dá precipitado na solução do sulfato de magnesio. { 3 vol = 3 vol - - - 2 L
" = 2 " - - - 1,333 vol }

FIM.

65

INDICE

| | Pag. | | Paa. |
|--|---------|---|---------|
| Acido azotico..... | 64 | Analyses especies..... | 137 |
| » borico..... | 79 | Anneis antimonias..... | 148 |
| » bromhydrico..... | 68 | » arsenicas..... | 148 |
| » carbonico..... | 75 | Antimonio..... | 54 |
| » chlorhydrico..... | 67 | Apparelho de Marsh..... | 144 |
| » chlorico..... | 65 | Arsenico..... | 56, 137 |
| » chromico..... | 74 | Assucar..... | 184 |
| » cyanhydrico..... | 70, 156 | Atropina..... | 172 |
| » iodhydrico..... | 69 | Baryo..... | 9 |
| » oxalico..... | 80 | Bismutho..... | 44 |
| » phosphorico..... | 77 | Brucina..... | 171 |
| » silicico..... | 81 | Cadmio..... | 46 |
| » sulfurico..... | 72 | Calcio..... | 42 |
| » sulfurico..... | 76 | Calculos urinaes..... | 187 |
| » urico..... | 182 | Chromio..... | 31 |
| Aconitina..... | 172 | Chumbo..... | 42, 151 |
| Albumina..... | 183 | Cobalto..... | 21 |
| Alcaloides (reacções dos)..... | 167 | Cobre..... | 43, 152 |
| Aluminio..... | 29 | Colchicina..... | 173 |
| Ammoniac..... | 6 | Conicina..... | 168 |
| Analyse das substancias insolu- veis..... | 93, 134 | Côr da chamma..... | 102 |
| Analyse de um sal insolavel na agua..... | 89, 91 | » das perolas..... | 103 |
| Analyse de um sal solavel na agua..... | 84, 86 | Destruição das materias orga- nicas..... | 139 |
| Analyse dos acidos do 2.º grupo | 73 | Digitalina..... | 224 |
| » » do 3.º grupo | 82 | Dissolução da substancia..... | 105 |
| » dos grupos..... | 110 | Ensaes num tubo de vidro.... | 97 |
| » do 1.º grupo..... | 8, 129 | » preliminaes..... | 97 |
| » do 2.º »..... | 18, 126 | » sobre o carvão..... | 100 |
| » do 3.º »..... | 35, 118 | » » o fio de platina..... | 102 |
| » do 4.º »..... | 50, 116 | Estanho..... | 51 |
| » do 5.º »..... | 61, 112 | Ferro..... | 22 |
| » por via humida..... | 105 | Investigação das bases..... | 108 |
| | | » do acido cyanhy- drico..... | 156 |

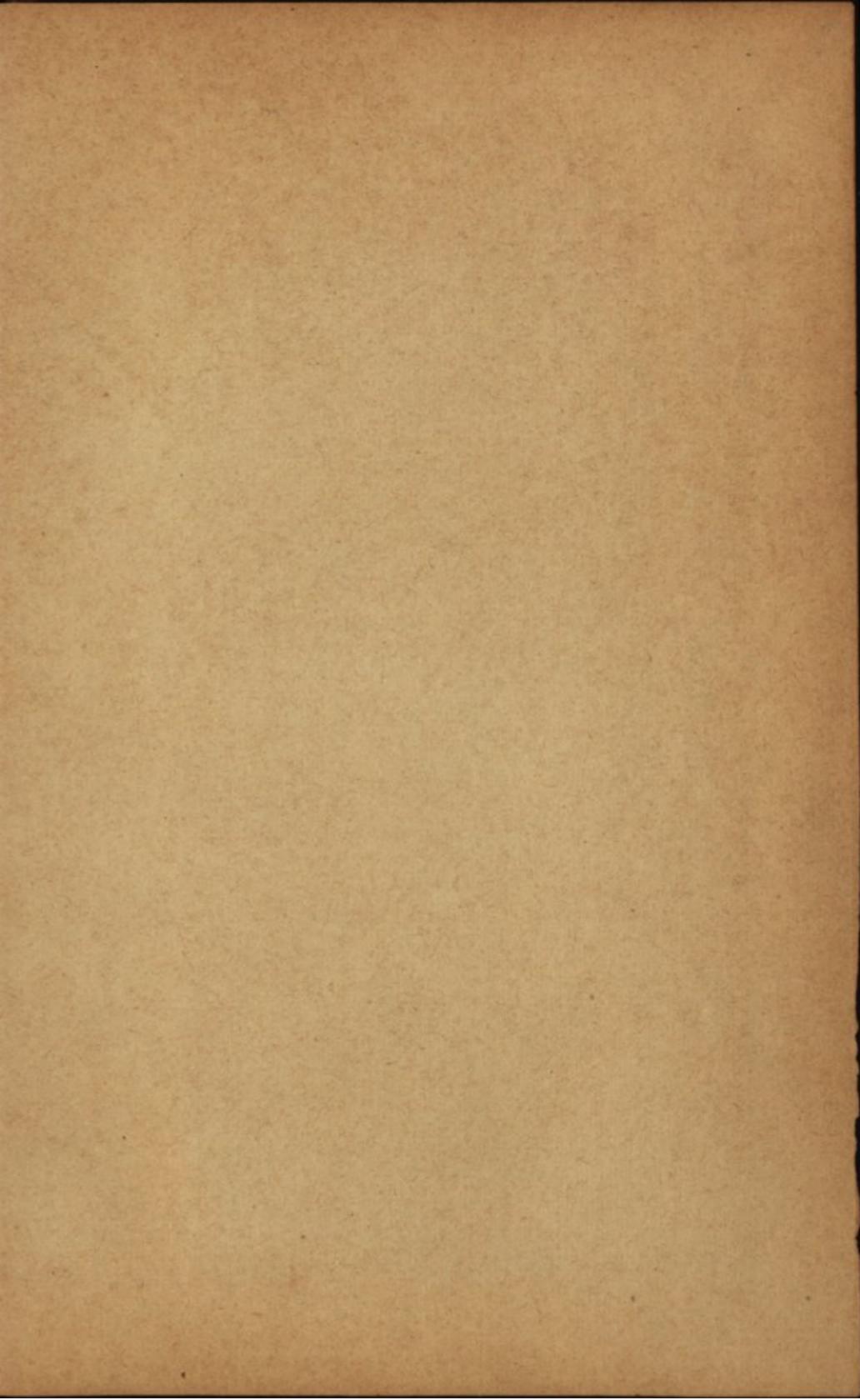
| | Pag. | | Pag. |
|-------------------------------|---------|--------------------------------|------|
| Investigação do arsenico..... | 137 | Resumo do 1.º grupo..... | 8 |
| " do phosphoro | 153 | " do 2.º " | 17 |
| " dos acidos..... | 130 | " do 3.º " | 34 |
| " dos alcaloides | 157 | " do 4.º " | 49 |
| Magnésio..... | 43 | " do 5.º " | 61 |
| Manchas antimonias..... | 148 | " dos alcaloides..... | 174 |
| " arsenicæes | 147 | Sedimentos urinarios..... | 186 |
| Manganés..... | 26 | Separação dos grupos..... | 108 |
| Mercurio..... | 38, 151 | Sodio..... | 5 |
| Methodo geral da analyse..... | 96 | Stroncio..... | 11 |
| Morphina..... | 168 | Strychnina | 170 |
| Narcotina..... | 169 | Urea..... | 181 |
| Nicotina | 167 | Urinas | 180 |
| Nickel | 49 | " (elementos accidentaes).. | 185 |
| Picrotoxina..... | 177 | " (" anormæes). | 183 |
| Potassio..... | 4 | " (" normæes). | 181 |
| Prata | 37 | Veratrina..... | 171 |
| Reacções das bases..... | 4 | Zinco..... | 28 |
| " dos acidos | 63 | | |



UNIVERSIDADE DE COIMBRA
FCTUC - Química

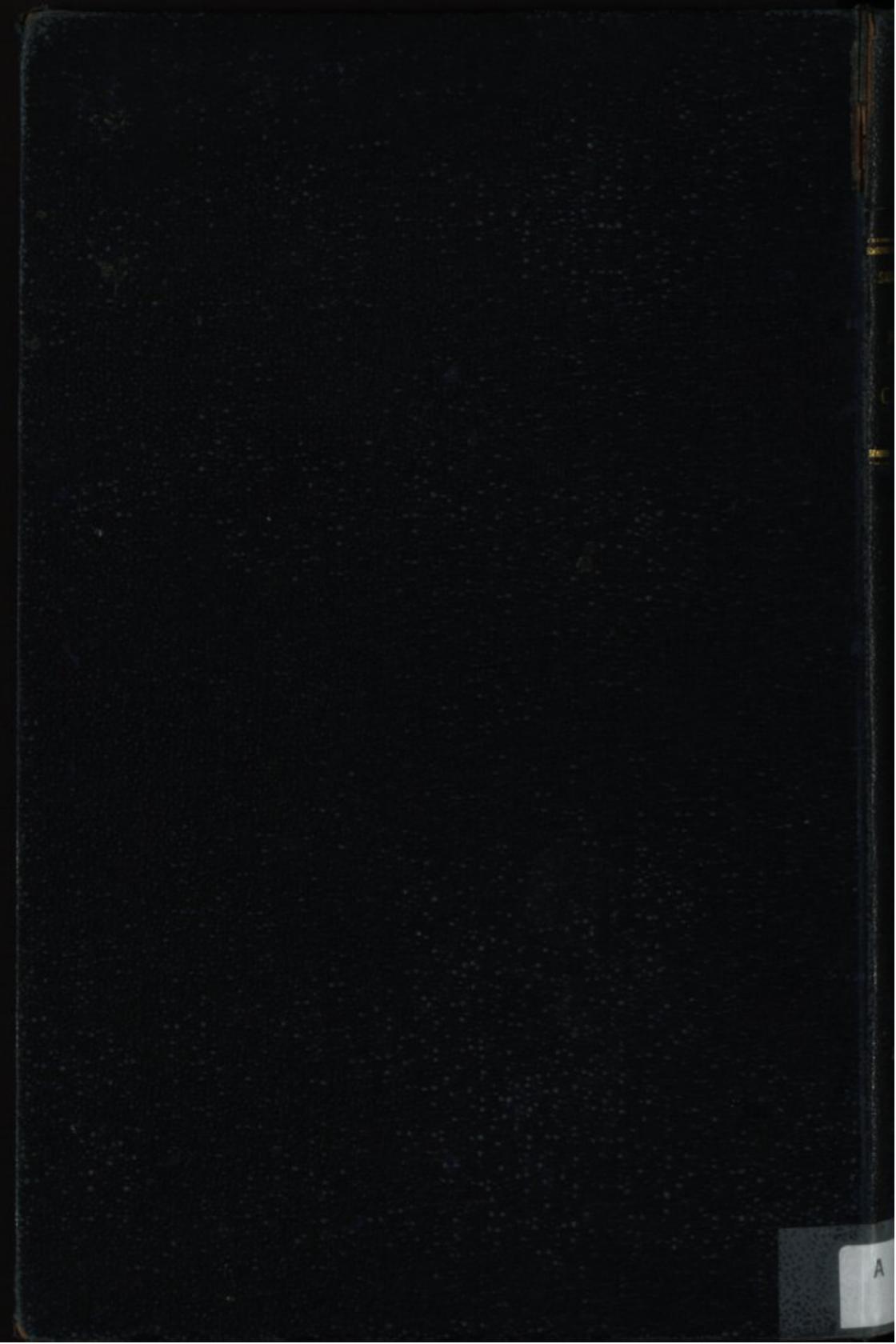


1325140915





65



A

SANTOS E SILVA

ANALYSE
QUIMICA

A 1891 SI