

Vol. CCXVIII
(218)

N.º 233

Viriato de Freitas Souza Brandão

ESTUDO SOBRE OS ENSAIOS PRELIMINARES

PARA A

Identificação do ácido cianídrico

E

ALGUNS DERIVADOS

NA

ANÁLISE QUÍMICO-FORENSE

Tese de doutoramento apresentada
á Faculdade de Medicina do Porto

JANEIRO DE 1926



IMPRENSA SOCIAL

Secção da CASA DO POVO PORTUENSE

Rua de Camões, 360

1926

218/1 F.M.F.

Viriato de Freitas Souza Brandão

ESTUDO SOBRE OS ENSAIOS PRELIMINARES

PARA A

Identificação do ácido cianídrico

E

ALGUNS DERIVADOS

NA

ANÁLISE QUÍMICO-FORENSE

Tese de doutoramento apresentada
à Faculdade de Medicina do Porto

JANEIRO DE 1926

IMPRENSA SOCIAL
SECÇÃO DA CASA DO POVO PORTUENSE
Rua de Camões, 360

1926

FACULDADE DE MEDICINA DO PÔRTO

DIRECTOR

Prof. Dr. Alfredo de Magalhães

SECRETÁRIO

Dr. Hernâni Bastos Monteiro

CADEIRAS

Professores ordinários

Higiene	Dr. João Lopes da Silva Martins Júnior
Patologia geral	Dr. Alberto Pereira Pinto de Aguiar
Patologia cirúrgica	Dr. Carlos Alberto de Lima
Dermatologia e Sifilografia	Dr. Luís de Freitas Viegas
Terapêutica geral	Dr. José Alfredo Mendes de Magalhães
Anatomia Patológica	Dr. António Joaquim de Sousa Júnior
Clinica médica	Dr. Tiago Augusto de Almeida
Anatomia descritiva.	Dr. Joaquim Alberto Pires de Lima
Clinica cirúrgica	Dr. Álvaro Teixeira Bastos
Psiquiatria	Dr. António de Sousa Magalhães Lemos
Medicina legal	Dr. Manuel Lourenço Gomes
Histologia e Embriologia	Dr. Abel de Lima Salazar
Pediatria	Dr. António de Almeida Garrett
Patologia médica	Dr. Alfredo da Rocha Pereira
Bacteriologia e doenças infecciosas	Dr. Carlos Faria Moreira Ramalhão
Anatomia Cirúrgica.	Dr. Hernâni Bastos Monteiro
Clinica obstétrica	Manuel António de Morais Frias
Fisiologia geral e especial	Vaga
Farmacologia	Vaga
História de medicina e Deontologia.	Vaga

Professores jubilados

Dr. Pedro Augusto Dias

Dr. Augusto Henrique de Almeida Brandão

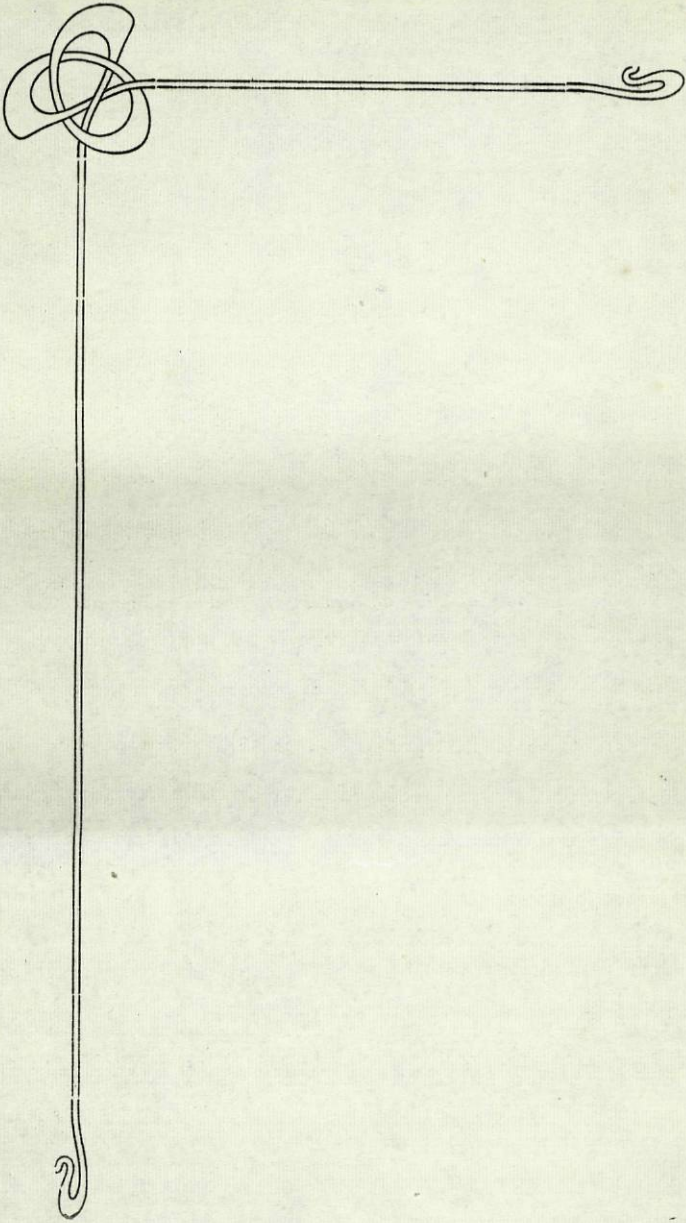
FACULDADE DE MEDICINA DO PORTO

Prof. Dr. Alfredo de Magalhães

Dr. Herman Dantas Monteiro

A Faculdade não responde pelas doutrinas expendidas na dissertação.

Art. 15.º § 2.º do Regulamento Privativo da Faculdade
de Medicina do Porto, de 3 de Janeiro de 1920.



A memoria de meu Pai

Saudade.

A minha Mãe

Veneração.

A minha Mulher

Tributo de profundo affecto.

Ao meu Amigo

Sebastião de Araújo

Muita amizade e gratidão.

AO ALTO TALENTO

DO EX.^{mo} PROF.

Dr. Azevêdo Neves

*Em sinal de muita admiração
e respeito.*

AO EMINENTE PROF.

Dr. Lourenço Gomes

Ilustre Presidente da minha tése

Homenagem de reconhecimento
e admiração.

PREFÁCIO

Quando, em 1917, apresentei á Faculdade de Medicina de Genebra a minha tese de doutoramento «a propos d'un cas de sclérose en plaques infantile» tencionava, ao repetir o curso em Portugal, ampliar o assunto em novos casos, novas considerações e conclusões.

Absorvido, porém, pelos problemas medicolegais que tanto interesse teem despertado no meu espirito, a minha ideia primitiva mudou de rumo e, ao passar pela cadeira de Medicina Legal, lancei mãos ao assunto que agora apresento «estudo sôbre os ensaios preliminares para a identificação do ácido cianidrico e alguns derivados, na analyse quimico-forense».

Este trabalho foi, portanto, elaborado durante a minha frequencia de Medicina Legal e continuado nos meses seguintes.

Eis porque a orientação me foi dada pelo Ex.^{mo} Snr. Dr. Cardoso Pereira, Professor de Toxicologia na Faculdade de Medicina de Lisboa.

Circunstancias varias obrigaram-me a vir concluir o curso na Faculdade de Medicina do Porto; a minha tese, porém, estava quasi concluida e resolvi apresentá-la á minha nova Escola, conscio de que é um trabalho modesto mas consciencioso, embora resumido, que, por certo, vai merecer do douto juri uma grande parcela de benevolencia.

Ao Ex.^{mo} Snr. Dr. Cardoso Pereira, pelo valioso auxilio que me dispensou, e pela gentileza com que sempre me distinguiu, os meus mais veementes agradecimentos.

Ao Ex.^{mo} Snr. Dr. Lourenço Gomes que amavelmente tomou a presidencia da minha tese, o meu reconhecimento e a minha admiração, extensiva a todo o corpo docente da Faculdade de Medicina do Porto.

1.ª PARTE

Historia da descoberta do ácido cianidrico e suas propriedades físicas e químicas (reacções).

Antigamente designado por ácido prussico (do grego kuanos + kudricos) foi o ácido cianidrico, nitrilofórmio ou hidrocianico, descoberto por Scheele em 1782. Este quimico obteve-o do azul da Prussia, e daí lhe veio o nome porque ainda hoje é conhecido.

Mais tarde, em 1787, Bertholet, Proust e Ittner estudaram-no tambem.

Cabe a honra a Gay-Lussac, em 1811, de o ter obtido, pela primeira vez, puro, determinando assim com exactidão a sua composição. Ficou desde essa data com o nome de ácido cianidrico (combinação de hidrogénio e cianogénio) cuja formula é H Cy ou H C N , e o seu peso molecular 27,4.

Conta-nos Hoefler, que os padres egípcios obtinham o ácido cianidrico pela destilação das folhas e flores do pessegueiro, e parece que aproveitavam as suas propriedades tóxicas para

matar os iniciados que traíam os segredos da arte sagrada.

Podemos citar a sua presença nas aguas destiladas das folhas de louro-cerejo, ⁽¹⁾ (*Prunus laurus cerasus*) das amendoas amargas, (*Amygdalus communis amara*) etc. e em certos frutos e caroços tais como das ameixas, pessegos, damascos e cerejas; tambem existe no suco da raiz de mandioca (*Jatropha Manihot*), nas sementes, hastes e folhas dos feijões exóticos (*Phaseolus lunatus*), nas folhas do sabugueiro negro, no linho verde, e em muitos outros vegetais. E' pela acção da agua sobre as partes vegetais, que se forma a maior parte deste ácido.

O kirsch que é uma aguardente extraída das cerejas, deve-lhe o seu sabôr particular.

O ácido cianidrico puro, isto é, anidro, é á temperatura ordinária um líquido incolor, extremamente tóxico, muito volátil, muito alteravel e combustivel, e fervendo a 26°, com um cheiro caracteristico semelhante ao de amendoas amargas.

Conservam-se mal tanto o ácido como as suas soluções, podendo alterar-se em algumas horas, sobretudo se são expostos á luz ou ao ar; tomam então uma côr rôxa que escurece com o

(1) A Farmacopeia portugueza diz loureiro-cerejeira.

tempo, produzindo amoniaco e um depósito acastanhado escuro, formando-se entre outros corpos, o paracianogénio; contudo, outras vezes mantem-se por muito tempo sem se modificar.

Guardado em frascos pretos ou amarelos, bem rolhados, e misturado com pequenas quantidades de um ácido (por ex. o sulfúrico), conserva-se melhor, e daí alguns autores, como A. Gautier, afirmarem que o ácido cianidrico absoluto puro é inalteravel ao ar e á luz.

Contudo alguns autores, como Maurice Bouligaud (1), reconheceram que o assunto da alterabilidade do ácido cianidrico e das suas soluções aquosas, ainda era discutivel, afirmando uns que a presença de vestigios de amoniaco era sufficiente para apressar a desapareição do ácido prussico, emquanto pelo contrario, vestigios d'alguns ácidos favoreciam a sua conservação. Nós verificamos que as soluções de cianeto de potassio se alteram mais depressa que as do ácido cianidrico livre, dando formiato de potassio, amoniaco e carbonato de potassio.

A agua de louro-cerejo, e a agua destilada das folhas de pessegueiro e amendoeira, etc., parecem menos alteraveis que o proprio ácido puro.

(1) Travaux de Laboratoire de Toxicologie de Paris.

Tem fracas propriedades ácidas e que apenas avermelham o papel de tornesol; as soluções nem isso fazem. A sua densidade é de 0,7058 a 7°, 0,6969 a 18° (Gay-Lussac) e 0,65 a 20°, e o ponto de solidificação está, segundo vários autores, entre 13,8 a 15 graus abaixo de zero; solidificando-se, forma cristais nacarados e flexíveis que parecem ortorrombicos.

O ácido cianídrico dissolve-se bem na agua e igualmente no alcool, ardendo ele e as suas soluções com uma chama purpurina.

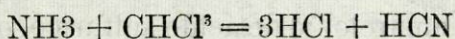
Embora seja um ácido fraco, forma com os oxidos de prata e de mercurio combinações estáveis.

Certos ácidos fortes (por ex. o ácido clorídrico) convertem o ácido cianídrico em ácido formico e amoniaco, em presença da agua; com os alcalis o ácido cianídrico forma cianetos alcalinos e agua; com a ebulição actua como os ácidos, isto é, dá origem a um formiato alcalino e ao amoniaco.

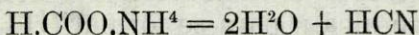
O clóro e o brómio decompõem o ácido cianídrico com produção de ácido clorídrico ou bromídrico e de clorêto ou bromêto de cianogénio.

Os vapores de ácido cianídrico sôbre o potássio dão cianeto de potássio.

Obtem-se o ácido prussico sob a forma de gaz, na combustão lenta do gaz de iluminação, (Figuier) na acção do amoniaco sôbre o clorofórmio



na destilação das substancias azotadas ou na reacção do ácido azotico sôbre certas substancias organicas, na desidratação do formiato d'amonio



na combustão da celuloide e nos produtos de destilação da hulha, da madeira ou outros combustiveis.

Berthelot fez a sua synthese pela faisca electrica sôbre uma mistura de azoto e de acetilena.

Sabe-se que o ácido cianidrico resulta no estado de pureza, em geral, da destilação dum cianeto ou ferrocianeto metalico, com um ácido forte ou fraco, (por ex. o ácido sulfúrico ou tartárico) variando os seus processos, segundo se quere obter em solução diluida, ou concentrada (anidra).

E' conveniente tomarem-se precauções quando se prepara, para não se respirarem os seus vapores que são extremamente tóxicos. Assim,

um processo empregado nos laboratorios consiste em recolher na agua, por destillação, os vapores de ácido cianidrico, produzidos por uma mistura aquecida de ferrocianeto de potassio (cianeto amarelo), e de ácido sulfurico, ou ainda de cianeto de potassio e de ácido tartarico, processo por mim adoptado para obter o ácido cianidrico num destilado de visceras.

E' bastante difficil obtê-lo puro no laboratorio, porque basta o contacto com uma impureza ou um alcali, para se formar $(HCN)^3$ ou a protazulmina de A. Gautier.

No commercio tambem não se encontra puro ou anidro.

Os processos de preparação do ácido cianidrico são variados, limito-me, porém, a citar só os principais, pois fica um tanto fóra do meu proposito o alongamento d'este objecto.

Propriedades fisicas e quimicas e reacções dos compostos do cianogenio

O *ácido cianidrico medicinal* encontra-se actualmente no commercio contendo 2% de ácido cianidrico puro ou anidro; no antigo Codex continha 10% o que era uma dose bastante elevada, mas depois, em 1884 e 1908, foi modificada esta quantidade.

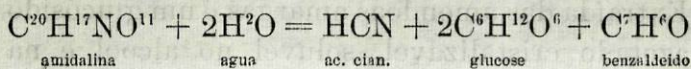
Altera-se também facilmente exposto ao ar e á luz, como acontece com o ácido cianídrico puro; também se deve conservar ao abrigo do ar e da luz, em frascos cobertos de papel preto e com rolhas esmerilhadas.

A dose a prescrever deve ser no primeiro dia de cinco a seis gotas, aumentando progressivamente, nos dias seguintes, até dez gotas, sendo esta a dose maxima em 24 horas, e adicionada de 120 gr. de agua destilada não adoçada, para se tomar ás colheres de sopa, de hora a hora.

O xarope de ácido cianídrico medicinal contém 5 % de ácido cianídrico medicinal. As pilulas e os xaropes são raramente empregados por serem preparações de resultados pouco seguros.

O oleo ou essencia d'amendoas amargas natural, contém quasi exclusivamente o aldehido benzoico ($C^7 H^6 O$), que não existe normalmente nas amendoas amargas.

Provêm do desdobramento duma substancia neutra (glucósido) chamada amidalina ($C^{20} H^{17} NO^{11}$) contida nas amendoas amargas, e pela acção da agua, que, com o fermento solúvel a emulsina, produz ácido cianídrico, glucose e o benzaldeido:



amidalina

agua

ác. cian.

glucose

benzaldeido

Pode-se obter a essencia pela destilação das folhas de louro-cerejo, dos ramos ou caroços do pessegueiro (*Persica vulgaris*), do cortex ou das folhas de diversos tipos de *Prunus* ou d'*Amigdalus*, etc., e tambem artificialmente. A essencia preparada com as amendoas amargas é de todas a mais rica em ácido cianidrico podendo conter até 10 % e, por isso, muito toxica.

A dose mortal é de 1^{gr},5; e facilmente reconhecemos o envenenamento pelas reacções e propriedades já conhecidas.

As proprias amendoas amargas têm, por vezes, causado a morte; mas, como as doses de amidalina aí existentes transformaveis em ácido cianidrico são muito variaveis, não podemos ainda bem precisar o seu numero.

Segundo Husemann, 5 ou 6 amendoas bastam para envenenar uma criança; Wepper e Orfila acham que 4 gr. de amendoas trituradas são toxicas para um gato ou pombo; Hofmann cita o caso de uma criança de tres anos, que sucumbiu depois de ter comido 7 ou 10 amendoas amargas. 60 destas amendoas são suficientes para matar um adulto.

A *amidalina* foi conhecida nos vegetais antes mesmo do fermento soluvel, a emulsina. Extraída das amendoas amargas é um glucósido azotado cristalizavel, soluvel no alcool e na

agua a quente, insolúvel no eter, de sabor amargo, parecendo não ser tóxica, pelo menos em pequena dose.

A *emulsina* ou *sinaptase* (Robiquet) existe nas amendoas doces e amargas; é um pó branco solúvel na agua e insolúvel no alcool e no eter.

Têm sido frequentes os envenenamentos produzidos principalmente nas crianças, pois ambas as substancias se encontram nos caroços de muitos frutos como os pessegos, damascos, cerejas, etc.; e basta a absorpção de dez amendoas dos caroços de pessego ou de damasco para provocar perturbações.

O cadaver exala o cheiro de benzaldeido. O verdadeiro kirsch contém ácido cianidrico na proporção de 0^{gr},03 a 0^{gr},1 por litro; e é esta dose bastante pequena para causar accidentes, e se os ha são devidos á acção do alcool; o mesmo não acontece com o kirsch falsificado, que por si só pode produzir a intoxicação cianidrica.

A emulsina e a amidalina separadas podem ser não venenosas no tubo digestivo, em determinadas doses; mas juntas têm necessariamente uma acção tóxica, visto haver o desdobramento da amidalina em essencia de amendoas amargas e ácido cianidrico.

«Bourquelot reuniu, por ordem cronologica, da sua descoberta, todos os glucósidos cianidri-

cos conhecidos: a amidalina (1830), a linamarina identificada, em 1906, com a phaseolunatina (1903), a amidonitrileglucosido (1895) preparada por hidrolise incompleta da amidalina, por meio dos fermentos da levedura, e encontradas, mais tarde, nos vegetais, a karakina e a carinocarpina (1903), a ginocardina (1904), a isomidalina, a sanibunigrina (1905), a prulaurasina (1905), a vicianina (1916).

Segundo dão ou não o aldeido-benzoico, quando do seu desdobramento, estes glucósidos ainda se podem dividir em duas séries:

1.º Glucósidos que não dão o aldeidobenzoico (essencia de amendoas amargas): a linamarina (phaseolunatina), a lotusina e a cinocardina.

2.º Glucósidos dando o aldeidobenzoico: a amidalina, a isomidalina, a amidonetrilglucósido prulaurasina, a sambunigrina, a vicianina e a durrina que dá o aldeido oxibenzoico.»

A agua das amendoas amargas é limpida, ligeiramente opalescente, com um cheiro analogo ao do ácido cianidrico, e as mesmas reacções, mas em intensidade menor, na proporção de $\frac{1}{1000}$ de ácido cianidrico.

A agua de louro-cerejo contém a mesma proporção do antecedente, sendo a dose mortal em

ambos cerca de 50 gramas, tendo causado diversos envenenamentos, apesar da sua quantidade minima de ácido cianidrico.

Tardieu cita um caso dum joven que morreu de súbito, depois da absorpção de 60 gr. deste liquido.

Pelo metodo de Schönbein, que consiste em misturar 10^{cc} do liquido com 3 gotas de sulfato de cobre a 0^{gr},5 p. 100, e 2^{cc} de tintura de guaiaco recente a 2 ou 3 p. 100, conseguimos verificar quantitativamente pelo seu azulamento a presença do ácido cianidrico nesta agua, e qualitativamente pelo seu cheiro e gosto.

O ácido cianidrico parece que se conserva melhor em solução na agua de louro-cerejo.

Os feijões cianidricos pertencem todos á especie do *phaseolus lunatus* L., e contêm um glucósido venenoso identico á linamarina.

O *phaseolus lunatus* é uma especie de feijão exótico, com numerosas variedades, que se encontram com os nomes de feijões, favas ou ervilhas de Java, India, Birmania, ilha Mauricia, Cabo, Kratoek, etc., tendo todos a propriedade quimica de as suas sementes libertarem o ácido cianidrico em maceração na agua.

A sua quantidade é variavel para cada feijão cianidrico, variando de 0,04 gr. a 3 gr. por kilograma, sendo os feijões do Cabo e de Birmania, os que contêm menos ácido e os da ilha Mauricia e de Kratoek mais.

Podemos citar entre alguns autores que estudaram o *Phaseolus lunatus*, Dunstan e Henry (1903), que descobriram no da ilha Mauricia um glucósido cianogenético ($C^{10}H^{17}NO^6$), diferente da amidalina e que chamaram *phaseolunatina*, retirando tambem das sementes um principio diastatico que provoca o desdobramento do glucósido pela agua com o ácido cloridrico, segundo a equação:



Guignard (1906) e Kohn-Abrest (1905-1906) fizeram tambem um estudo bastante completo do feijão cianidrico; depois disso, novos trabalhos tem sido consagrados a estes feijões, principalmente por Rothea (1920-1921).

Segundo Kohn-Abrest o ácido cianidrico nunca se encontra no estado livre nas plantas, mas provem do desdobramento de muitos glucosidos cianogenéticos.

O ácido cianidrico desenvolve-se a frio, como já disse, pela agua por meio da hidrolise, devido

a certos fermentos, cuja acção sobre os glucosidos é paralizada pela ebulição.

Contudo não se pode paralizar todo o fermento pela ebulição; os estudos toxicológicos mostram que os fermentos do intestino ou do estomago desdobram os glucosidos cianogenéticos.

Alem disso sabemos que são numerosas as intoxicações no homem ou animais produzidas pelas favas de Kratoek e as ervilhas de Java, etc., que se sejam absorvidas cozidas ou cruas; dando-se os accidentes no meio da digestão.

O *cianeto de potassio* ou prussiato de potassa $K\text{Cy}$ ou $K\text{CN}$ contem, 40 p. 100 de cianogénio e 40,3 de ácido prussico. E' um sal que se apresenta sobre a forma de pó ou massas brancas deliquescente cristalizando em cubos ou octaedros, de sabor caustico e amargo, com um cheiro particular a amendoas amargas como do ácido cianidrico.

E' muito tóxico, solúvel na agua e no alcool aquoso, pouco no alcool puro e muito alteravel conservando-se contudo bem em frascos opacos.

As soluções, devido á hidrolise, tem uma reacção fortemente alcalina, decompondo-se rapidamente e tanto mais depressa quanto mais diluidas forem.

O cianeto de potassio anidro oxida-se ao ar

e transforma-se em cianato; muitos sais comerciais contem cianato de potassio e tambem carbonato de potassio (1).

No comercio costuma-se obter-lo pela acção do sodio sobre o ferrocianeto de potassio; mas pode tambem obter-se pela calcinação de ferrocianeto de potassio, lixiviação do residuo e evaporação pelo calor.

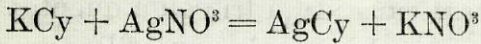
Os ácidos, fortes ou fracos, (o tartarico, por exemplo) libertam facilmente o ácido cianidrico do cianeto; tambem o ácido carbonico desloca o ácido cianidrico dos cianetos, sendo por esse motivo que o cianeto exposto ao ar decompõe-se lentamente e forma vapores de ácido cianidrico.

A transformação dos cianatos em carbonatos sob a influencia do CO_2 atmosferico, é tanto mais rapida quanto mais pulverizados estejam os cianetos.

Se fizermos actuar o nitrato de prata sobre uma solução de cianeto, ou de ácido cianidrico, obtemos um precipitado branco, conglomerado, soluvel no hiposulfito de sódio, amonia, e cia-

(1) O cianeto de potassio é ás vezes impuro, podendo conter até 30 p. 100 ou mais de carbonato de potassio. Hoje produzem-se cianetos alcalinos puros (sem o carbonato) por processos de sintese. Alem disso, é ás vezes substituido pelo cianeto de sodio que é mais barato e muito mais rico em cianeto.

neto de potassio, e insolúvel no ácido azotico diluido e na agua.



Recolhido, seco, e aquecido, o precipitado liberta cianógenio que arde com uma chama purpurina.

Adicionando ácido cloridrico, obtem-se um precipitado branco de cloreto de prata, e vapores de ácido prussico.

O cloreto de prata enegrece á luz (decompõe-se) enquanto o cianeto de prata não; aquecendo o Ag Cy decompõe-se, dando um residuo de prata metálica, e o Ag Cl dissolve-se sem se decompôr; servem estes diferentes caracteres para distinguirmos o cianeto do cloreto de prata.

— Para se reconhecer uma solução de cianeto préviamente acidúlada, como tambem uma solução de ácido cianidrico, junta-se uma mistura de um soluto de sulfato de cobre muito diluido (a 1 p. 2000 p. ex.) e de tintura de guaiaco (a 3 p. 100) formando-se immediatamente uma coloração azul (reacção de Schönbein).

O cianeto de potassio ~~é descórado pela~~ tintura de iodo.

As soluções de cianeto avermelham lentamente formando isopurpurato de sodio (reacção

de Guignard), pela acção do ácido picrico a 1 p. 100, e do carbonato de sodio a 10 p. 100, ou da potassa caustica (a frio ou a quente).

Por meio de tiras de papel filtro preparadas com os reagentes de Schönbein ou de Guignard (segundo as reacções antecedentes), que, expostos aos vapores cianidricos que se desenvolvem na solução, tomam as côres destas reacções, se pode reconhecer o cianeto de potassio acidulado por uma solução de ácido tartarico. Se mergulharmos cada um destes papeis numa solução de cianeto de potassio a 1 p. 100, o de Schönbein azula, enquanto o de Guignard não muda de côr.

Uma mistura de sulfato ferrôso-ferrico (ou solução de sulfato ferrôso, Fe SO^4 antiga) num meio alcalino (potassa por ex.) dá uma mistura caracteristica de azul da Prussia, que é libertado juntando algumas gotas de ácido cloridrico.

A reacção de Liebig, consiste em tratar uma solução alcalinizada por um pouco de sulfureto de amonio, e fornece sulfocianeto ou sulfocianato, que com algumas gotas de percloreto de ferro se pode pôr em evidencia, dando uma coloração vermelha sanguinea. Falarei mais pormenorissadamente destas reacções e papeis reagentes, quando tratar do estudo da in-

vestigação do ácido cianídrico e cianetos nas visceras; e dos sintomas do envenenamento pelo cianeto de potássio, por serem identicos aos do ácido cianídrico, quando falar deste ácido.

— O que disse sobre o cianeto de potássio serve para o *cianeto de sodio* (Na Cy) ou (Na CN) que tem propriedades analogas.

— O *cianeto d'amonio* é um composto metalico (NH^4) CN , cristalizavel, muito instavel e soluvel na agua e no alcool, e muitissimo venenoso. Um dos meios de preparação, consiste em fazer actuar o ácido cianídrico sobre o amoniac ou amonia.

A acção tóxica dos cianetos é simples (excepto o cianeto de mercurio); os cianetos alcalinos actuam pelo ácido cianídrico e pela base, mas o cianeto de mercurio é tóxico por ser um cianídrico e mercurio.

O *cianeto de mercurio ou prussiato de mercurio* é tambem muito importante, sobretudo pelo seu emprego no tratamento da sifilis. É um sal branco, muito venenoso, e de sabor desagradavel como o cianeto de potássio, mas sem cheiro, e inalteravel ao ar, cristalizando em prismas incolores; é duplamente tóxico, como sal de mercurio, e como composto cianídrico. Ogier diz que este tóxico é mais cianídrico que mercurial.

E' soluvel na agua, mas melhor a quente que a frio; dissolve-se tambem no éter e na glicerina, pouco no alcool fraco, e nada no alcool absoluto ou anidro.

O cianeto de mercurio tem reacções especiais, quere como cianeto, quere como sal mercurico: como cianeto, não dá a reacção com a mistura de sulfato ferrôso-ferrico (reacção do azul da Prussia), mas dá, em geral, uma turvação leitosa com o nitrato de prata, mesmo em solução recente. Não se dá, porém, isto quando préviamente se acidula com ácido azótico.

Como sal de mercurio não precipita bem pela potassa caustica, nem pela amónia; dá as reacções de Schönbein e de Liebig ou dos sulfocianetos, ao contrario do que dizem Fresenius, Santos Silva e Roberto Silva, que só admitem esta ultima reacção para o cianeto de mercurio.

Com a reacção do ácido picrico ou de Guignard não obtivemos nenhum resultado.

O iodeto de potassio não precipita nas soluções diluidas, mas sim naquelas em que se adiciona uma gota de ácido cloridrico (ou empregando qualquer outro acido inorganico ou organico excepto o ácido féenico). (1)

(1) Revista de quimica pura e aplicada 1908, trabalho do Prof. Dr. Cardoso Pereira.

O *oxicianeto de mercurio* $O (Hg CN)^2$ é um composto vizinho do cianeto de mercurio, mas menos rico em cianogenio, e pouco soluvel.

E' decomposto pelo calor com pequena explosão, e formação de óxido amarelo de mercurio. Reconhece-se facilmente uma solução de oxicianeto de mercurio, pela adição de hydrogenio sulfurado ou dum sulfureto alcalino, formando-se sulfureto de mercurio e ácido cianidrico.

E' hoje pouco empregado como antiseptico, e usa-se de preferencia o bicloreto de mercurio (sublimado) que é tambem muito tóxico.

Um caracter importante que permite distinguir os cianetos alcalinos dos outros, é a facilidade com que libertam o ácido cianidrico, juntando-lhes um ácido fraco, principalmente o ácido tartarico. Outro tanto não acontece com a maioria dos cianetos metalicos, (sobretudo o cianeto de mercurio) cujo cianogenio só se liberta completamente com o ácido cloridrico ou sulfurico e nada ou pouquissimo com o ácido tartárico.

— Os cianetos dão com os saes ferrosos, em meio alcalino, ferrocianetos (prussiatos amarelos), e com os saes ferricos, ferricianetos (prussiatos vermelhos).

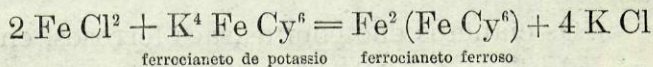
— As reacções do cianeto e as do ferro são

disfarçadas. Assim o ferro do ferrocianeto não é precipitado pelo sulfureto de amonio, nem pela amonia, nem pelos carbonatos alcalinos (amnio e sodio), e o cianeto do mesmo ferrocianeto, segundo os autores, não precipita pelo nitrato de prata; mas nós obtivemos sempre precipitado com este ultimo.

O ferrocianeto de potassio ou prussiato amarelo ($K^4 Fe CN^6 3H^2O$) é um sal bem cristalizado, dissolvendo-se em 4 partes de agua, insolúvel no álcool e no ácido clorídrico, e é decomposto pelos alcalis, sendo bastante empregado na industria.

Os saes de prata (já citados acima) e também os saes de chumbo, os saes ferrosos e os de cobre, dão um precipitado que é branco, com os dois primeiros.

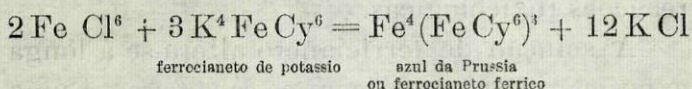
Com os saes ferrosos o prussiato amarelo forma também um precipitado branco, que azuliza immediatamente ao ar pela oxidação; tomando-se todas as precauções para evitar a acção do oxigenio, que se traduz pela equação:



pode-se obtê-lo branco.

Com os saes de cobre o precipitado é castanho purpurino.

Com os saes ferricos, o ferrocianeto de potassio dá um precipitado azul (azul da Prussia) conforme a equação seguinte:



A sensibilidade destas reacções é aplicada á pesquisa toxicologica do ácido cianidrico.

O ácido tartarico não tem aqui acção.

— *O ferricianeto de potassio* ou *prussiato vermelho*, $\text{K}^6 \text{Fe}^2 \text{CN}^{12}$ ou $\text{K}^6 (\text{Fe Cy}^6)^2$ é um sal cristalizado, vermelho, solúvel na agua, diferenciando-se do ferrocianeto de potassio pela acção dos saes de ferro, e não precipita com os saes ferricos, mas produz uma côr parda acastanhada de ferricianeto ferrico $(\text{Fe Cy}^6)^3 \text{Fe}^4$.

Com os saes ferrosos fornece, ao contrario dos saes ferricos, um precipitado azul escuro, semelhante em côr ao do azul da Prussia: é o azul de Turnbull ou ferricianeto ferrôso $(\text{Fe}^2 \text{Cy}^{12}) \text{Fe}^3$ ou $(\text{Fe Cy}^6)^2 \text{Fe}^3$.

Com os saes ferricos não produz precipitado, dá apenas á solução côr mais ou menos acastanhada.

O ferrocianeto de potassio pela oxidação (ozono, cloro, brómio, etc.) transforma-se em ferricianeto, e, sendo a transformação mais completa, em cianato.

Portanto as reacções do ferricianeto de potássio são as dum oxidante, tendo estas propriedades algumas applicações em determinadas reacções toxicologicas.

A solução de ferricianeto altera-se á longa exposição á luz, e dá com os saes ferricos uma côr mais ou menos esverdeada e não acastanhada, devido á formação de ferrocianeto. (1)

Por isso ninguem ignora que as soluções antigas de ferricianeto têm uma côr verde escuro, e não amarelo esverdeada, como nas soluções recentes; e mesmo nestas ultimas, para que se efectue a reacção com os saes ferricos, é preciso empregar um excesso (ou uma solução concentrada) de ferrocianeto.

O *ferrocianeto ferrico* $\text{Fe}^4 (\text{Fe Cy}^6)^3$ ou azul da Prussia, descoberto por Diesback em 1710, é um produto pouco definido, formando massas amorfas azues, insolúvel em muitos dissolventes, dissolve-se em tartarato de amonio, e dá uma solução violeta; a solução no ácido oxalico é azul (tintas azues). Emprega-se na industria em tinturaria e impressão.

O *sulfocianeto ferrico* $\text{Fe} (\text{Cy S})^2$ é de côr avermelhada que não desaparece adicionando ácido cloridrico.

(1) Ferreira da Silva, «Analise qualitativa» 4.ª edição, 1915.

Os sulfocianatos mais importantes são os de potássio e de amônio.

O *sulfocianato de amônio* (NH_4) Cy S cristaliza em lamíneas anidras deliqüescentes, solúvel na água e no álcool, dando este sulfocianato de amônio ou o de potássio, uma cor vermelha sanguínea característica, com o perclorato de ferro que desaparece pelo ácido azótico e não pelo ácido clorídrico.

Este sulfocianato existe na saliva, sobretudo na dos fumadores; Chelle (C. R. 1919) diz que, durante a putrefacção, o ácido prússico transforma-se nas vísceras em sulfocianetos, compostos estáveis que, tratados por uma mistura oxidante, (cromato de potássio e o ácido sulfúrico) regeneram o ácido cianídrico.

Os sulfocianatos ou sulfocianeto são muito pouco tóxicos, salvo o *sulfocianeto de mercúrio* (serpente de Faraó), que é venenoso em ingestão, devido certamente ao mercúrio e não ao sulfocianogénio; ou pelos sais venenosos que ele liberta na sua combustão, segundo vários autores (L. Barthe, etc.)

O *sulfocianato de potássio* K Cy S é cristalizável em prismas anidros, deliqüescentes, e solúvel no álcool, sendo muito empregado como reagente nos laboratórios.

O *cianeto duplo de prata e de potássio* é in-

color, cristalizavel, soluvel na agua, e tratado pelo ácido cloridrico liberta ácido cianidrico, e precipita cloreto de prata.

O *cianeto duplo de ouro e de potassio*, cristaliza em pequenas laminas, e é soluvel na agua. Tambem o ácido cloridrico, e em geral os ácidos, decompõem-no facilmente libertando o ácido cianidrico. Estes dois ultimos cianetos duplos que podem ser decompostos pelos sucos estomacais, são tóxicos.

Os cianatos ou isocianatos são produzidos pela oxidação dos cianetos.

Estes compostos são empregados na industria. Considerando os *nitroprussiatos* temos entre os alcalinos o *nitroprussiato de sodio* ou *nitroferrocianeto*, cristalizavel em prismas vermelhos ortorrombicos, soluvel em duas vezes e meia no seu peso d'agua; não é precipitado pelos saes ferricos, e dá com os sulfuretos soluveis uma côr violeta, reacção que se produz com o hidrogenio sulfurado.

Os seus efeitos fisiologicos foram estudados pelo Dr. Pereira de Carvalho na sua tese inaugural, 1924; Venturoli atribue grande toxicidade aos nitroprussiatos alcalinos.

2.^a PARTE

Sintomatologia e anatomia patológica do envenenamento pelo ácido cianídrico e cianetos. :: ::

O aparecimento dos sintomas dos envenenamentos pelo ácido cianídrico ou cianetos, é muito semelhante, pois têm ambos a mesma acção fisiologica.

Julgava-se antigamente que o ácido cianídrico era o veneno mais poderoso pela sua toxicidade; mas, hoje, sabe-se que existem certos alcaloides que o são mais; a aconitina por ex. pois que, em doses menores, pode provocar a morte; no entanto o ácido cianídrico é o veneno mais rapido pelos seus efeitos.

A sua absorpção chega a ser quasi instantanea; porém se a porção ingerida fôr fraca, e a solução diluida, os sintomas produzem-se mais lentamente, e a morte pode sobrevir só um quarto de hora ou meia hora depois e mesmo mais tempo, e se a morte não sobrevem até aí, pode ser provavel a cura (doses terapeuticas).

Em todo o caso, ainda que a morte seja rápida, o ácido cianídrico é transportado através do organismo com uma extrema velocidade, chegando-se mesmo a pensar antigamente que o veneno matava sem ser absorvido, devido a uma influencia nos órgãos pelos nervos. Sabe-se agora que tem tempo de dar uma volta completa no sistema circulatorio, e de levar o tóxico aos centros nervosos, antes que os primeiros fenomenos d'intoxicação sejam produzidos (Krimmer, Preyer).

Assim uma gôta de ácido cianídrico puro sobre a conjuntiva, ou na lingua de um cão, mata-o em alguns segundos, ou seja ao cabo de duas ou tres respirações do animal; tambem essa mesma dose (seis centigramas) é suficiente para matar um homem, e, segundo Preyer e Husemann, uma dose menor pode ainda ocasionar a morte, mesmo que, ás vezes, se observem casos de cura depois da ingestão de sete e dez centigramas. As doses tóxicas são ainda variaveis segundo os individuos.

E' sobretudo pela respiração que a sua acção é mais tóxica; igualmente se podem produzir accidentes graves sobre a pele, mas são menos intensos.

Em experiencias feitas sobre animais de sangue quente envenenados pelo ácido ciani-

drico, viram-se os seguintes sintomas: convulsões tetanicas, dispneia, retardamento do pulso, dilatação da pupila, exoftalmia, e paralisia geral com abolição dos reflexos, abaixamento da temperatura com fraqueza do pulso e da respiração, até cessar completamente.

No envenenamento mais lento podemos estabelecer tres periodos (segundo Orfila):

1.º *Periodo dispneico*: com constricção da garganta, angustias, nauseas e vertigens, sufocação e cefalalgias.

2.º *Periodo convulsivo*: com perda dos sentidos, pele fria, suores, pupilas dilatadas, exoftalmia, pulso acelerado e, sobretudo, convulsões (opisthotonos).

3.º *Periodo asfíxico ou paralitico*: respirações interrompidas (dispneia), pulso lento e irregular, face cianosada, hipostenia, hipostermia, e coma.

No envenenamento mais rapido e, por consequente, com doses mais tóxicas, produz-se um entorpecimento geral, com paralização completa e imediata de todos os fenomenos da vida animal.

Em doses terapeuticas (Trousseau et Pidoux), o homem queixa-se de cefalalgia; abatimento e eretismo nervoso; e basta respirar ligeiramente vapores cianidricos (intoxicação

profissional p. ex.) para sentir logo dôres de cabeça ou aperto da garganta, palidez da face, e, por vezes, dôres no peito seguidas de tonturas e nauseas.

Devido á dificuldade de se obter puro, e tambem por se reconhecer facilmente pelo seu cheiro semelhante ao de amendoas amargas, os envenenamentos do ácido cianidrico são em geral raros.

Preferem-se os seus sais, sobretudo o mais usual, o cianeto de potassio que tem algumas preferencias, pois, além de ser igualmente muito tóxico, pode-se encontrar com relativa facilidade no mercado.

Muitos industriais o empregam nos banhos de douradura e de prateadura galvanica, (galvanoplastia) ou de niquelagem; e antigamente em fotografia para a fixagem dos clichés (hoje substituido pelo hiposulfito de sodio); têm sido estes envenenamentos frequentes no estrangeiro, tanto accidentais como propositados.

No envenenamento criminal, apenas encontramos o celebre caso de Tropman que envenenou Jean Kinck com o ácido cianidrico preparado por si proprio. (1)

(1) Rapport concernant l'empoisonnement de Jean Kinck par l'acide prussique, par M. Roussin. Annales de Hygiène Publique et de Médecine Legale, 1870.

Nas mortes accidentais pelo ácido prussico cita-se a do quimico Scheele que morreu quando o preparava, porém deve-se guardar uma certa reserva sobre o assunto, pois alguns tratados dão a sua morte muito depois da descoberta do ácido cianidrico.

Em Portugal, só encontrei publicado um caso de envenenamento por um dos derivados do ácido cianidrico (cianeto de mercurio). (1)

E' de presumir que haja mais . . .

No Porto os cães vadios são envenenados com soluções de cianeto de potassio.

Ignora-se se o veneno se elimina «en nature», isto é sem modificação, uma parte pelos pulmões (Preyer), e uma menor quantidade pelos rins d'onde vai para as urinas (que contem ácido tiocianico), e outra ainda vai pela pele no suor; mas julga-se que a maior parte do veneno é absorvida e se decompõe no organismo.

Crê-se então que esta parte se combina com o enxofre das substancias azotadas do organismo, havendo formação de ácido sulfocianico

(1) «Morte súbita no consultorio de um médico, por injeção endovenosa de cianeto de mercurio» pelo Prof. Dr. Lourenço Gomes (Arquivo de Medicina Legal, I, 1.º ano n.ºs 3 e 4. Porto, 1922).

(CNSH), que é muito menos tóxico, e que também se combina com os compostos hidrocarbonados do sangue e dos órgãos, transformando-se no cadaver, devido á putrefacção, etc., em formiato de amonio, e sendo assim explica-se como o ácido cianidrico desaparece muito depressa, deixando apenas vestigios no cadaver.

Isto não quiere dizer que seja esta a regra, pois têm-se encontrado, ás vezes, quantidades elevadas de HCN, mesmo após muitos dias de envenenamento.

A distribuição do veneno nos órgãos é também interessante para se estudar, sendo no estomago e começo do intestino que se encontra em maior quantidade.

Segundo experiencias de Dominicis (1905) no caso de doses tóxicas elevadas, este veneno encontrar-se-ia em todos os órgãos, incluindo o cérebro e mesmo os ossos, e não sofreria como indica Gonassin (1905), uma transformação completa no organismo. Novas experiencias neste assunto seriam interessantes.

Em vista da rapida alteração do veneno no organismo, não se podem determinar com bastante certeza as quantidades que possam existir nas visceras, quantidades que são sempre variaveis nas varias intoxicações, e por conseguinte o estudo da localização das visceras é

bastante imperfeito. Comtudo a presença d'um excesso relativamente consideravel de ácido cianidrico, no tubo digestivo, significará sempre que o veneno foi ingerido (absorpção pela bôca), e não absorvido pelas vias respiratorias.

Se fizermos a autópsia d'um envenenado pelo ácido cianidrico ou por alguns dos seus sais, sentimos logo á abertura da cavidade abdominal, ou do estomago, e sobretudo do cérebro, o seu cheiro caracteristico a amendoas amargas, mas este sintoma pode induzir-nos a engano, visto encontrarmos bastantes vezes cadaverès, cujos orgãos libertam normalmente um cheiro um pouco parecido com o do ácido cianidrico.

Lacassagne e Hugouneng chamam a atenção para este ponto.

Sente-se tambem, ás vezes, um cheiro amoniacal, devido á presença do amoniaco que pode durar algum tempo, e é devido á existencia no cianeto comercial de uma certa quantidade de cianato, que se decompõe com facilidade em carbonato de potassio e amoniaco, tornando a urina alcalina.

Rabateau e Massol reconhecem que a toxicidade dos cianatos é quasi nula.

O cheiro produzido pelo ácido cianídrico no cadáver pode permanecer durante 3 a 4 dias, e, ás vezes, mais ainda (Lhôte et Vibert).

Sabe-se, além d'isso, que o ácido cianídrico e os cianetos são muito alteraveis; por isso, se a autópsia é feita tardiamente, ha já maior dificuldade em investigar o ácido cianídrico, sendo mesmo impossivel consegui-lo quando o cadáver entra em putrefacção, excepto se a morte foi produzida pelos cianetos, que são mais estaveis que o ácido cianídrico em presença de substancias organicas, como o cianeto de mercúrio $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ou o cianeto de prata Ag CN .

Assim, n'um cadáver de um negro envenenado com o cianeto de potássio, (KCN), encontrou-se, seis mezes depois da morte, a reacção do ácido cianídrico (W. H. Jollyman, 1905).

Além do cheiro a amendoas amargas, o cadáver pode apresentar outros sinais exteriores, que são pouco característicos, como manchas de um vermelho claro sôbre a pele, pupilas dilatadas, olhos brilhantes, bôca cheia de espuma e maxilares contraídos.

A rigidez cadavérica costuma prolongar-se, e a putrefacção é mais tardia.

No envenenamento pelo cianeto, a reacção do conteúdo estomacal é, a maior parte das vezes, alcalina, e se a dose ingerida foi grande,

podem encontrar-se no estomago lesões análogas ás motivadas por um alcali caustico. Igualmente a sua acção muito rápida se explica pelos vapores cianidricos, que são libertados pelo ácido cloridrico do estomago sôbre o cianeto. Varios órgãos, como o figado, rins, pulmões, cerebro, meninges e medula, estão congestionados; e o sangue liquido é d'um vermelho vivo, por causa d'uma combinação estavel do ácido cianidrico com a hemoglobina (hemoglobina cianica).

Esta modificação do sangue dá-se igualmente na intoxicação pelo ácido cianidrico, que se pode isolar sob a fórma de pequenos cristais. A hemoglobina cianica comporta-se como a oxihemoglobina; mas parece mais estavel e o seu espectro é analogo ao d'esta; e se se modifica pelos agentes reductores (sulfureto de amonio), o espectro dá igualmente uma faixa unica (*faixa de redução de Stokes*) de hemoglobina reduzida.

Esta combinação é feita á temperatura ordinaria, mas, se a fizermos por ex. a 40°, o sangue desfibrinado, e com o ácido cianidrico, dá um aspecto diferente, pois obtem-se então uma faixa igual á de hemoglobina reduzida. Em summa, o exame espectroscópico do sangue nas pesquisas das intoxicações cianidricas, parece

pouco importante para se obterem resultados precisos.

Não se conhece ainda o verdadeiro antidoto do ácido prussico. Parece que a excitação do sistema nervoso do individuo intoxicado facilita a eliminação do veneno; e utilisam-se para esse fim as correntes farádicas, projecções de agua fria ao longo da coluna vertebral, e a cauterização profunda das regiões lombares.

Empregam-se tambem as inalações de amoniac, oxigénio (respiração artificial), e a ingestão de 3 a 4 gr. de sulfato ferroso (vitriolo verde), e outro tanto de bicarbonato de sódio em agua, ou ainda uma solução de permanganato de potassio, e as lavagens de estomago, ou vomitorios se forem necessários.

As injeções d'éter ou de uma solução de 2 gr. d'éter em agua, atenuam as convulsões, mas são impotentes para impedir os fenomenos mortais.

A agua oxigenada dada em ingestão, ou em injeções, transforma o ácido cianidrico em oxamido inofensivo, e foi empregada com bom exito nos distritos mineiros ingleses do Transvaal. Emprega-se uma solução a 3 p. 100 internamente, e a 3 p. 100 em injeções sub-cutaneas.

Segundo o relatório d'uma Comissão da «Chemical Metallurgical and Mining Society of South Africa», a água oxigenada dá em todos os casos resultados negativos. Esta mesma comissão recomenda o sulfato de ferro, (1905) e a lessiva de soda.

O nitrito d'amilo foi também empregado como um dos melhores contravenenos do ácido cianídrico. Segundo Heymans e Meurice, (1895) experiências feitas em animais, mostraram que os efeitos tóxicos de todos os compostos cianogénios, salvo o benzo nitrilo, são anulados pela injeção d'uma dose não mortal de certos sais metálicos (nitrato de cobalto, nitrato de níquel, sulfato de cobre e sulfato ferroso). (1)

Apesar d'estes perigos de envenenamento, o ácido cianídrico medicinal diluído em água, é aconselhado internamente, como calmante, nas tosse nervosas (antispasmódico) da asma, tosse convulsa, tuberculose, doenças do coração, e dôres provocadas pelo cancro; e, externamente, no tratamento das afecções cutâneas, impigens, hérpes, eczemas, e contra o prurido; mas este

(1) Do *Traité de Chimie toxicologique* de Ogier et Kohn-Abrest, 2.^e édit., 1924.

remedio é raramente curativo, e, como se torna, frequentes vezes, perigoso, não se deve empregar em medicina se não com extrêma prudencia.

Por isso, devido á sua grande toxicidade, é substituído pela agua de loureiro-cerejeira, que actua pela presença do ácido prussico, mas é de efeito menos enérgico, devendo empregar-se em poções adoçadas ou cozimentos e xaropes, por se decompôr totalmente, ao fim de algumas horas.

Quanto ás doses terapeuticas empregadas, já d'isso nos ocupamos atrás.

3.ª PARTE

Ensaio preliminares do ácido cianidrico e cianetos nas visceras.

Como ensaio preliminar do ácido cianidrico e dos cianetos, podemos começar por empregar a reacção de Schönbein-Pagenstecher, que é extremamente sensível, e a que já fizemos referencia atrás.

Pagenstecher tinha já notado que a tintura de guaiaco contendo ácido cianidrico, se corava de azul pelos sais de cobre.

Aproveitando esta observação Schönbein, apoiado por W. Preyer e outros, utilisou-a para a revelação do ácido cianidrico.

A tintura de guaiaco deve ser recente e não estar exposta á luz, pois que algumas horas de exposição á luz intensa, bastam para a tornar insensível á acção do ácido prussico.

Esta solução ou tintura pôde, todavia, conservar-se muito tempo em frascos corados.

1.º PROCESSO

Eis em que consiste o primeiro processo da reacção de Schönbein-Pagenstecher: a porção de material que se quer pesquisar, é uma solução muito diluída de ácido cianídrico proveniente d'um destilado de visceras ⁽¹⁾ ou não, ou de um soluto de cianetos tóxicos de amendoas amargas, etc., que contenham o ácido cianídrico, mete-se n'um balão acidulado com uma solução a 10 p. 100 de ácido tartárico ⁽²⁾ servindo-nos de visceras junta-se este ácido no momento da destilação.

Em seguida á preparação do soluto, suspende-se no bocal do balão um papel impregnado do reagente de Schönbein, que é uma solução muito diluída de tintura recente de resina de guaiaco, de 2 a 5 p. 100 d'alcool, (Gadamer aconselha a 1 p. 10) e de um soluto de sulfato de cobre a 1 ou 2,5 p. 1:000 aproximadamente. (Gadamer aconselha a 1 p. 10:000).

O papel fica pegado á rolha, e completamente livre dentro do balão, e deve-se corar imediatamente de azul, em presença dos me-

(1) Reconhece-se facilmente que é um soluto de visceras, por causa do papel que enegrece. No destilado de visceras, emprega-se de preferencia o estomago.

(2) Igualmente se pode empregar outro ácido (ácido sulfúrico por ex.).

nores vestígios de vapôres cianídricos, que possam desenvolver-se ahí.

No caso de não azular a frio, aquece-se o balão, ou tubo de ensaio, em banho-maria (entre 35° e 45° p. ex., que se reconhece facilmente, mergulhando um termometro na agua aquecida) e deve então azular o papel de Schönbein.

2.º PROCESSO

Eckmann recomendou o seguinte processo para revelar os minimos vestígios de ácido cianídrico: o liquido que se queira examinar é tambem acidulado (por ácido tartárico diluido) n'um balão, e logo que se revele a presença do ácido sulfídrico pelo papel de chumbo, adiciona-se-lhe um soluto de sulfato de cobre.

Então coloca-se no bocal do balão o papel impregnado da tintura de guaiaco e de sulfato de cobre, e adapta-se ao bocal um tubo que mergulhe no liquido, fazendo-se passar ar através do liquido, verifica-se depois se o papel azula.

Azule ou não, deve-se ainda distilar o liquido, no caso de isto já não estar feito, e a distilação será tratada pelo modo antecedentemente descripto.

A distilação deve fazer-se evitando temperaturas elevadas, porque de contrario os vapôres

de agua, fervendo, azulam tambem o papel. Igualmente se verifica nas experiencias em que se emprega o papel de Schönbein, que, ao cabo de pouco tempo, geralmente alguns minutos, o papel acaba sempre por mudar de côr, ficando com tom azul-esverdeado, por se oxidar, mesmo na ausencia do ácido cianidrico.

Por conseguinte n'este papel só se deve ligar importancia ao seu azulamento immediato.

O papel de Schönbein prepara-se da seguinte maneira: primeiro molha-se na tintura recente de guaiaco, deixa-se evaporar o alcool á chama, e humedece-se, em seguida, no soluto de sulfato de cobre, devendo-se empregar immediatamente.

Pode-se tambem alterar a ordem do ensaio, começando pelo sulfato de cobre, secar e molhar na tintura de guaiaco, obtendo-se identicos resultados.

A reacção, é, como foi provado por Eckmann, mais sensivel que a reacção do azul da Prussia e do rodanato ou sulfocianeto, emquanto Link e Möckel dizem que a reacção fica um pouco abaixo da dos rodanatos.

Nós obtivemos apenas 1 p. 20:000 para esta ultima, e 1 p. 50:000 para o azul da Prussia.

Schaer verificou que o papel azula não só com o ácido cianidrico, mas tambem com um grande numero de combinações organicas e

inorganicas cianicas, tais como cianetos, ferro-cianetos, sulfocianetos nitroprussiatos, os cianetos metalicos, e os compostos correspondentes isomeros.

Segundo esta investigação, tambem se póde empregar a reacção para revelar quantidades infimas de ácido cianidrico de combinações metalicas, cianicas ou sulfocianicas, d'este modo: pondo com cuidado, por cima da solução que se quer investigar, uma camada, em pouca quantidade, de solução muito sensivel de guaiaco, (assim preparado: uma parte de guaiaco triturada recentemente em 100 partes de alcool absoluto) ou pela adição d'algumas gotas de tintura até se obter opalescencia acentuada. No primeiro caso a tintura azula-se na zóna de contacto de ambas as camadas; no segundo a tintura azula-se.

A coloração azul póde produzir-se, tambem, só pela adição d'algumas gotas dos dois solutos, solução de sulfato de cobre e de tintura de guaiaco, sendo ainda sensivel n'uma solução contendo 1 p. 100:000 de ácido cianidrico.

Quanto ao ensaio do papel, não é menos sensivel; (1 p. 3:000:000) e Schönbein diz ter visto produzir-se o azulamento do papel impregnado de sulfato de cobre, e de tintura de guaiaco, n'um balão, cuja capacidade era de 46 litros e

que continha uma gota d'ácido cianidrico a 1 p. 100.

Igualmente se póde fazer o ensaio, mergulhando o papel preparado com o reagente de Schönbein n'uma solução de ácido cianidrico ou de cianeto. O papel deve azular logo ou no fim d'algun tempo, conforme as diluições empregadas.

Só com esta reacção conseguiram Robertson e Wirone revelar o ácido cianidrico n'um caso de envenenamento (no distilado dos vomitos) e em consequencia da ingestão de favas de Kراتوك. (1)

Segundo Bottger (2) basta uma amendoa amarga, depois de triturada, para aquecida azular o papel de guaiaco. Igualmente nos cadaveres exhumados se póde empregar este processo na polpa das visceras (no distilado) trituradas, e aciduladas com ácido tartárico.

A resina de guaiaco ou arvore de pau san-

(1) Ogier Kohn-Abrest, traité de chimie toxicologique. Vol. I. 1924, p. 320.

(2) Bottger prepara o papel reagente d'esta maneira: embebem-se tiras de papel em tintura de guaiaco (5 gr. de resina em 100 cc. d'alcool) e secam-se. Molham-se depois em solução diluida de sulfato de cobre (200 vezes.)

Link e Möcken embebem as tiras de papel em uma tintura recente de resina de guaiaco (4 %) deixam evaporar o alcool e humedecem o papel com uma gota de Cu SO_4 a $1/1$ %.

to, que mana naturalmente do tronco d'esta planta, obtem-se no laboratorio pela acção do alcool sôbre as raspaduras ou aparas de guaiaico, como indica a Farmacopeia Portugueza, não sendo necessario deixa-las como esta recommenda, em maceração durante 8 a 10 dias, pois que se pode preparar immediatamente, triturando-as previamente n'um almofariz.

A tintura de guaiaco é acastanhada, e de concentração, variavel, segundo as proporções empregadas.

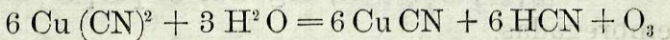
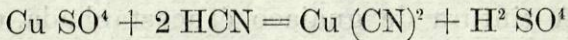
No Instituto de Medicina Legal de Lisbôa emprega-se uma pequena quantidade de cada vez — 0^{gr},5 de raspaduras de guaiaco para 2 a 5 gr. d'alcool muito concentrado (93°), ou, melhor, alcool absoluto. Tambem se pôde fazer uma solução mais diluida, córando apenas o papel filtro de castanho.

Esta tintura deve ser filtrada, antes de servir o papel.

A solução de sulfato de cobre é muito diluida, discordando os autores na percentagem empregada, variando entre 1^{gr} a 2^{gr},5 por 1:000, e no laboratorio nós empregamo-la mais diluida, de 1^{gr} p. 2:000. O que é preciso é que seja sempre uma solução bastante diluida, em que levemente se conheça a côr azul.

A teoria da reacção de Schönbein ainda hoje não está bem assente (vêr Authenrieth).

O ácido cianidrico combinando-se com o sulfato de cobre produz ozono, e é este que azulava o ácido guaiacônico da planta. Como produto intermediário fórma-se o cianeto cupríco; que se traduz pelas equações seguintes:



Não devemos considerar a reacção de Schönbein como específica (como já o demonstrou Lebaigne); mas é contudo muito útil na pesquisa do ácido cianidrico, não sendo quasi possível encontrá-lo por outro meio, quando este ensaio fôr negativo.

Esta reacção, em todo o caso, deve ser empregada com cuidado.

Assim, além das combinações cianicas, também têm a mesma acção de azular o papel de guaiaco, muitas outras substancias (principalmente oxidantes) como sejam: os vapôres de cloro, bromo, iodo, ozono, d'ácido azotico, hiperazotico, d'ácido cloridrico, hipercloridrico, d'ácido crómico, cromato de potássio, amoniacco, combinações amoniacais volateis, etc., etc.

Segundo Barthe ⁽¹⁾ alem do papel de Schönbein, pode-se obter um outro impregnado d'uma solução d'iodeto de potassio adicionado de cozimento de amido, que não azulará com o ácido cianidrico, mas sim com as substancias de que falamos.

Por isso, se só o primeiro papel de Schönbein azula, e o segundo não muda de côr, ha probabilidades de existir o ácido cianidrico. Esta reacção é bastante sensivel, mas não caracteristica, porque outras substancias descoram o papel de iodeto d'amido.

Tambem podemos verificar a presença de vestigios de ácido cianidrico ou d'um cianeto acidulado por gotas de ácido sulfúrico, n'uma solução de iodeto de amido.

Esta solução descora-se rapidamente, ou no fim de pouco tempo, porque o iodo em presença do ácido cianidrico transforma-se em iodeto de cianogénio e ácido iodidrico, como acontece com o papel de iodeto d'amido (Schönbein).

Segundo Breteau, ⁽²⁾ a tintura de guaiaco só pôde ser empregada em certas condições, que não podem ser bem determinadas.

Pelo contrario, segundo Künz-Krause, a

(1) *Traité de Toxicologie*, 1918, pag. 335.

(2) *Journ. de Pharm. et Chimie*, 1898, pag. 569.

uretana, a etilena, a acetilena, o óxido de carbono, são insensíveis á presença da resina de guaiaco, e ao ácido guaiaconico puro bastante sensíveis.

Eckmann verificara já que o cloro livre dá tambem a reacção. ⁽¹⁾

Rennard obteve a mesma reacção com o fumo de tabaco e nitrobenzol.

Em vez do sulfato de cobre podem empregar-se todos os outros compostos inorganicos, e os sais organicos soluveis, de cobre. Todos os sais cupricos, diz Schaer, em diluições tais que actuem por si só sôbre o guaiaco, em presença das menores quantidades de ácido cianidrico ou de cianetos soluveis, assim como sais de cloro, bromo (ou agua bromada) ou iodo, azulam immediatamente a tintura de resina de guaiaco.

Sem duvida as diluições em que as combinações cianicas e o proprio ácido cianidrico actuem, azulando o guaiaco, são muito inferiores ás que actuem os sais de cloro, bromo e iodo. Por exemplo, uma solução a 1 % de cloreto de sódio produz uma coloração intensa, enquanto uma solução a 1 ‰ apenas dá uma coloração muito pouco intensa (e mesmo 3 ‰).

(1) Como, porém, o liquido a examinar é acidulado previamente, não tem importancia a acção do cloro e do amoniaco.

A elevação da temperatura aumenta a sensibilidade da reacção de Schönbein tendo feito n'este sentido Bourquelot e Bouganet investigações interessantes, que vamos indicar.

Bourquelot e Bouganet provaram que a tinctura de guaiaco, mais uma solução de sulfato de cobre, n'uma diluição a 1 p. 10:000, não se cora á temperatura ordinaria.

Elevando-se porêm, á temperatura de 40°, aparece a coloração azul rapidamente.

Elevando-se a 80°, aparece a coloração azul, mesmo com uma diluição de sulfato de cobre a 1 p. 500:000. Recomendam eles portanto, esta reacção para revelar o cobre na agua.

Como se vê é absolutamente necessario trabalhar em certas e muito bem determinadas condições, para se obter resultado positivo com a reacção, e poder-se concluir que *realmente* se está em presença do ácido cianidrico ou cianetos.

Para Schaer as condições de trabalho são as seguintes:

1.º A investigação não deve ser feita no proprio liquido, mas no distilado, pois que todos os sucos organicos e extractos organicos contêm cloro.

As experiencias de Rennard provaram que os cloretos do sangue podem dar origem á co-

loração azul: sangue completamente normal dá a coloração azul, por meio de fermentos oxidantes.

2.º A destilação deve ser feita em material suficientemente acidulado com o ácido sulfúrico, de maneira que o destilado não contenha amoníaco ou compostos amoniacais.

3.º A temperatura deve manter-se de 10º a 15º durante a investigação.

Rennard emprega o seguinte processo que diz ser excelente: algumas gotas de sangue que se deseja investigar, sujeitam-se á evaporação n'um vidro de relógio á temperatura de 25º a 30º. Os residuos são triturados, adiciona-se-lhes ácido clorídrico e na parte superior suspende-se o papel guaiaco-cobre.

Bourquelot e Bougault demonstraram que o guaiacol, o creosol, o *alfa*-naftol e a veratrila-mina com sulfato de cobre, quando contenham vestígios de ácido cianídrico (1 p. 1:000;000), dão colorações típicas; com o guaiacol obtem-se uma coloração vermelha-granada, com o *alfa*-naftol uma coloração azul, e com a veratrila-mina uma coloração violeta.

Eis os resultados que obtivemos em vários ensaios preliminares com o papel de Schönbein na pesquisa do ácido cianídrico.

ENSAIO N.º 1. — Suspendi o papel de Schönbein n'um tubo de ensaio, onde deitei cerca de 2^{cc.} de uma solução de cianeto de potassio a 1 p. 100 acidulado com algumas gotas de solução de ácido tartárico. Formou-se ácido cianídrico, e o papel que estava sôbre os vapôres do ácido córou-se instantaneamente de azul intenso.

ENSAIO N.º 2. — Procedi como no ensaio n.º 1, mas com uma solução de cianeto de potassio mais diluido, a 1 p. 1:000.

Aqui tambem o papel se córou instantaneamente de azul carregado.

ENSAIO N.º 3. — Com um soluto de 2 a 3^{cc.} de cianeto de potassio a 1 p. 7:000 empreguei a mesma técnica, azulando-se o papel imediatamente. Estes tres primeiros ensaios foram feitos a frio.

ENSAIO N.º 4. — Solução de cianeto de potassio a 1 p. 10:000 deu positivo no fim de um minuto, e até mesmo em alguns segundos. A quente, á temperatura pouco elevada de 40°, córa-se imediatamente.

ENSAIO N.º 5. — Solução de cianeto de potassio a 1 p. 15:000 deu positivo no fim de um minuto, a frio.

ENSAIO N.º 6. — Solução de cianeto de potassio a 1 p. 100:000 deu positivo no fim de 5

minutos, a frio, córando-se d'um azul menos intenso.

A quente aparece a côr em menos de metade do tempo.

ENSAIO N.º 7. — Solução de cianeto de potássio a 1 p. 1:000:000 deu positivo, a frio, também ao fim de 5 minutos, mas córando-se muito ligeiramente.

ENSAIO N.º 8. — Solução de cianeto de potássio a 1 p. 3:000:000 deu positivo, mas ao fim d'alguns minutos a côr é muito fraca, quando a frio. Aquecendo, a côr azul aparece em muito menos tempo.

ENSAIO N.º 9. — Solução de cianeto de potássio a 1 p. 4:000:000. Esta nada deu a frio, isto é, mesmo no fim d'algum tempo foi negativo, mas, aquecendo á temperatura de 40°, deu um tom azul muito fraco, ao fim de alguns minutos.

A temperaturas maiores (80' p. ex.), ou então á d'ebulição, o azulamento ainda é mais rapido e intenso, mas devêmo-nos abster das temperaturas elevadas, porque podemos incorrer em erros, visto o papel azular com essas temperaturas, mesmo com ausencia de vapôres cianídricos.

ENSAIO N.º 10. — Preparei uma solução com uma amendoa amarga da seguinte maneira: descasquei a amendoa e triturei-a no almofariz,

e depois fiz o soluto que filtrei. Assim preparado, fiz o ensaio para a pesquisa do ácido cianídrico, com o papel de Böttger (1^{ra},5 de resina + 10 cc d'alcool concentrado que filtrei; e molhei a tira de papel filtro, sequei; e depois passei-a por um soluto de sulfato de cobre a 5 %/...)

O soluto de uma amendoa amarga a 1 p. 100 córa imediatamente de azul o papel de Böttger suspenso no tubo de ensaio.

ENSAIO N.º 11. — Procede-se como no ensaio N.º 10, e com um soluto de amendoa amarga mais diluido, a 1 p. 1:000, deu tambem rapidamente positivo.

ENSAIO N.º 12. — Com um soluto de 2 a 3^{cc} de uma amendoa amarga a 1 p. 10:000, e pelo mesmo processo, deu ainda positivo, mas só ao fim de alguns segundos.

ENSAIO N.º 13. — Soluto de uma amendoa amarga a 1 p. 20:000, a frio; é negativo; mas á temperatura de 40° córa-se de azul muito rapidamente.

ENSAIO N.º 14. — Soluto de 1 amendoa amarga a 1 p. 100:000 já não deu positivo.

Vamos agora descrever os ensaios com os outros papeis reagentes que podem substituir o papel de guaiaco (Schönbein), começando pelo

papel picro-sódico de Guignard, que, ao contrario do que disse para o de Schönbein, se pode considerar como característico (especifico).

Este papel, preparado segundo Guignard em 1907, ⁽¹⁾ obtem-se da seguinte maneira: prepara-se o papel filtro n'uma solução aquosa de ácido picrico, e junta-se dez gramas de carbonato de sódio cristalizado a 10 p. 100, antes da solução arrefecer; a frio, dissolve-se muito pouco, formando-se um precipitado. Mergulha-se depois o papel filtro n'esta solução, e igualmente se pode mergulhar separadamente em cada uma das soluções, pondo-se a secar em seguida.

Corta-se o papel ás tiras e conserva-se assim ao abrigo do ar e da luz, afim de não perder a sua sensibilidade.

Quando se faz a experiencia, introduz-se uma pequena parte do produto que se quiere investigar, n'um balão ou tubo d'ensaio, no qual se junta agua destilada, e uma solução diluida de ácido tartárico.

Suspende-se então uma tira de papel picro-sódico de A. Guignard no bocal, e fixa-se verticalmente, por uma extremidade dobrada, á rolha, córando-se de vermelho em presença dos

(1) Barthe, Toxicologie chimique, Paris 1918, pag. 340.

minimos vestigios de ácido cianidrico, visto haver formação de isopurpurato de sódio, ou ácido isopurpúrico. Esta coloração pode ser tambem mais ou menos lenta; em geral, 5 a 10 minutos.

A rapidez da coloração é sempre proporcional á dose de ácido cianidrico.

O papel picro-sódico pode tambem avermelhar pelo hidrogénio sulfurado, que frequentes vezes aparece nas visceras.

ENSAIO N.º 1 — Pézo 0, gr. 1 de ácido picrico cristalizado, e dissolvo em 10 gr. d'agua distilada a quente, pois a frio é muito pouco soluvel. Faço uma outra solução de carbonato de sódio cristalizado a 1 p. 10, mergulho o papel filtro na primeira solução, seco á chama, e depois mergulho na segunda solução, e o papel assim preparado exponho-o aos vapôres do ácido cianidrico, que se desenvolvem n'uma solução de 2 a 3 cc. de cianeto de potassio a 1 p. 100 previamente acidulado.

O papel de Guignard córa-se de vermelho-sanguineo no fim de 1 a 2 minutos a frio; á temperatura de 40° em alguns segundos, á d'ebulição instantaneamente.

ENSAIO N.º 2 — Procedi como no ensaio N.º 1, mas n'uma solução de cianeto de potassio a 1 p. 1:000. Córa-se tambem de vermelho-san-

guineo ao fim de 2 a 3 minutos; em metade d'esse tempo córou-se entre 40° e 50°. A' temperatura mais elevada córou-se quasi instantaneamente. Passado algum tempo, cêrca de 15 minutos, a coloração do papel de Guignard foi mais intensa, e uma hora depois ainda mais; bem mais tarde tornou-se vermelho acastanhado.

ENSAIO N.º 3 — Mesma técnica; solução de cianeto de potassio 1 p. 5:000, córou-se de vermelho acastanhado ao fim de 4 a 5 minutos, e ao cabo de 15 minutos, a frio, essa mesma coloração (a frio) era mais carregada.

ENSAIO N.º 4 — Solução de cianeto de potassio a 1 p. 10:000. No fim de 9 a 10 minutos o papel estava ligeiramente córado, a frio; á temperatura de 40 - 50°, no fim de 4 a 5 minutos; á d'ebulição foi quasi imediata a sua coloração.

ENSAIO N.º 5 — Solução de cianeto de potassio a 1 p. 15:000; córou-se á temperatura ordinaria em 10 a 15 minutos; á temperatura de 40° de 5 a 10 minutos.

ENSAIO N.º 6 — Solução de cianeto de potassio a 1 p. 30:000. Córou-se, a frio, em 20 minutos; á temperatura de 40° em 10 a 15 minutos.

ENSAIO N.º 7 — Solução de cianeto de po-

tassio a 1 p. 50:000, a frio, córou-se no fim de 30 minutos; á temperatura de 40 - 50° em 10 a 15 minutos, apresentou coloração mais forte.

ENSAIO N.º 8 — Solução de cianeto de potássio a 1 p. 100:000. A' temperatura ordinaria, ao cabo de 30 minutos, começou a córar-se ligeiramente; á temperatura de 40 - 50° em 25 minutos, obteve o mesmo resultado.

Devo dizer, que como notei no Ensaio N.º 2, em todos os outros ensaios, os papeis tornaram-se vermelho-acastanhados ao fim de algumas horas.

ENSAIO N.º 9 — Empregando a mesma técnica do Ensaio N.º 1 fiz a experiencia com um soluto de uma amendoa amarga a 1 p. 100, vendo que o papel se córou, a frio. Em soluções mais diluidas não consegui obter nenhuma coloração; nem mesmo a quente.

Thiery em 1907 preparou um outro papel, embebendo as folhas de papel Berzéliu (filtro) em uma solução de sulfato de cobre a 0^{gr},5 a 1^{gr} p. 1:000, ou ainda no licôr de Fehling; secou e molhou depois as tiras de papel n'uma solução alcalina de fenolfetalina.

Esta ultima solução prepara-se da seguinte maneira: dissolvem-se 0, gr. 25 de fenolfetalina

em 15 cc. d'alcool absoluto, e depois deitam-se 10 cc. d'agua distilada, ou maior quantidade, até produzir-se uma turvação, juntando-se 10 gr. de sódica caustica, que se dissolve em agua distilada.

Colocamos então, esta solução alcalina vermelha n'uma capsula de porcelana, lançando-se pó de zinco, ou de aluminio, até a solução se descorar completamente, devido á redução de ftalaina em ftalofenona.

Pode-se juntar novamente agua distilada a esta solução, se fôr necessario, filtra-se o liquido, que assim limpido pode conservar-se indefinidamente. Este papel, pela acção dos vapôres de ácido cianidrico córou-se de vermelho-rosado.

Ensaiei tambem o emprego do aluminio activado substituindo este ao pó de zinco. Este emprego foi inventado por Kohn-Abrest.

Deixei-o mergulhado, durante 24 horas na solução alcalina de fenolfetalaina, e, no dia seguinte, aqueci-o em banho-maria, não tendo obtido resultado, pois que não consegui descorar a solução. O método que se emprega para activar o aluminio consiste no seguinte:

Desengordura-se com alcool e éter uma lamina de aluminio. Depois d'este se evaporar todo, mergulha-se a lamina n'uma solução de

sóda caustica a 10 %, até que se desenvolva energicamente hidrogénio.

Retira-se a lamina, lava-se com agua, e depois mergulha-se n'uma solução de bicloreto de mercurio a 0^{gr},5 %, durante 2 minutos, e repete-se o conjunto d'estas operações uma ou mais vezes, se a lamina o exigir.

Pode-se guarda-la depois no éter de petroleo, conservando-se assim bem.

Estes papeis córam-se nas margens. Volcy-Boucher em 1908 fez uma publicação em que duvidava do emprego do papel de fetalofenona de Thiéry para a pesquisa do ácido cianidrico afirmando que este papel não é especifico do ácido cianidrico, por se córar de côr rosada sob estas influencias, e por isso preferia o picro-sódico de Guignard.

Barthe confirma a opinião de Boucher, a proposito d'um caso de investigação toxicologica em 1908, pois, ao passo que o papel de Guignard não indicava a presença do ácido cianidrico porque êle não existia nas visceras, o de Thiery dava um resultado positivo, levando-nos, portanto, a conclusão erronea.

ENSAIO N.º 1. — Mergulhei o papel filtro no soluto de sulfato de cobre, depois sequei á chama, e mergulhei na solução de fenolfetalai-

na, expondo então o papel de Thiery aos vapôres cianidricos que se desenvolvem n'uma solução de 2 a 3 cc. de cianeto de potassio acidulado a 1 p. 100. O papel córou-se de vermelho rosado vivo nas margens instantaneamente.

ENSAIO N.º 2. — Procedi como no ensaio N.º 1 n'uma solução de cianeto de potassio, acidulada a 1 p. 1:000, e o papel de Thiery córou-se de rosado nas margens, ao fim de poucos segundos, córando-se com maior intensidade alguns minutos depois.

ENSAIO N.º 3. — Mesma técnica dos ensaios N.ºs 1 e 2; solução de cianeto de potassio a 1 p. 10:000 acidulado deu igualmente positivo, 3 minutos depois; mais acentuado e á temperatura de 40°, pois a côr aparece imediatamente.

ENSAIO N.º 4 — Solução de cianeto de potassio a 1 p. 20:000; córou-se muito ligeiramente de rosado, ao fim de 5 a 10 minutos.

A 80° ou á temperatura d'ebulição córou-se imediatamente.

ENSAIO N.º 5 — Solução de cianeto de potassio a 1 p. 30:000; começa a corar-se ligeiramente ao cabo de 8 a 10 minutos.

A' temperatura de 40° córa já ao fim de 4 a 5 minutos.

ENSAIO N.º 6. — Solução de cianeto de potassio a 1 p. 50:000, ainda dá positivo, mas

apenas com côr muito fraca nas margens do papel, e só ao fim de muitos minutos.

ENSAIO N.º 7. — Solução de cianeto de potássio a 1 p. 60:000, dá negativo.

ENSAIO N.º 8. — Com a técnica do ensaio N.º 1 fiz a investigação do ácido cianídrico, com uma solução de uma amendoa amarga, só se córando á temperatura d'ebulição.

Tambem fiz alguns d'estes ensaios com este ultimo papel e o de Guignard n'um distilado de visceras, obtendo resultados identicos.

Eis como preparei o distilado de visceras, para alguns ensaios a que já me referi, e para as reacções do ácido cianídrico que ainda me faltam citar:

Para não sacrificar um animal, envenenei uma determinada quantidade (20^{cc}. p. ex.) de polpa de visceras⁽¹⁾ com uma solução de cianeto de potássio a 1 p. 100 (15^{cc}. p. ex.), e meti-a dentro d'um balão, cuja rolha foi atravessada por um tubo formando angulo de 45°, e que se liga a um refrigerante descendente. Adicionei em seguida ao conteúdo do balão uma solução de ácido tartarico a 10 p. 100, e uma certa quantidade de agua distilada, e aqueci tudo á temperatura d'ebulição num bico de gaz. Passam

(1) E' escusado sêr um extracto de visceras.

depois pelo tubo os vapôres de ácido cianidrico e tambem vapor d'agua; mas, como os de ácido cianidrico começam a passar mais rapidamente, dissolvendo-se logo no liquido contido no balão refrigerante, empreguei de preferencia os primeiros 10^{cc} do distilado.

Reconhece-se facilmente pelo cheiro a amendoas amargas a presença do ácido cianidrico.

Se as doses de ácido cianidrico são muito pequenas, póde-se ainda submeter o soluto a uma nova distilação.

Pode-se tambem substituir a solução de ácido tartarico, pelo ácido fósforico e não pelo ácido cloridrico ou azótico, que poderiam transformar o ácido cianidrico em formiato.

Eu fiz os ensaios seguintes com uma pequena quantidade de distilado de visceras, e tambem alguns ensaios com uma solução de cianeto de potassio acidulado por uma solução de ácido tartárico.

1.^a Reacção do azul da Prússia

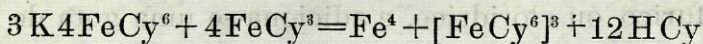
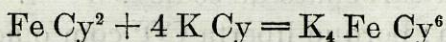
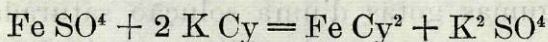
A reacção do azul da Prússia obtem-se juntando ao soluto que se quer investigar, uma pequena quantidade de potassa caustica, e alguma gôtas de sulfato ferroso-férrico; mistura-se, aquece-se ligeiramente e, depois, acidula-se

com gôtas (2 a 5) de ácido clorídrico, formando-se uma bela côr característica do azul da Prússia.

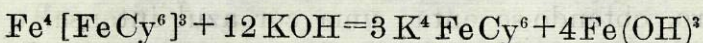
Se a quantidade de ácido cianídrico fôr pequenissima, obtem-se uma côr azul-esverdeada e, no fim de 12 horas, ha um deposito de flocos de azul da Prússia.

Esta reacção é muito sensível.

Explica-se assim a reacção: o cianeto de potássio, formado pelo ácido cianídrico com a potassa caustica, dá com o sulfato ferroso, cianeto de ferro; e, juntando maior quantidade de cianeto de potássio, dá ferrocianeto de potássio, que dá com o sulfato férrico, devido á oxidação do sulfato ferroso, o azul da Prússia:



Se o liquido fôr fortemente alcalino, não se poderia formar o azul da Prússia que se decomporia segundo esta equação:



Por conseguinte é preciso acidular, verificando-se sempre pela reacção do papel de tornesol.

Huseman modificou esta reacção, juntando ao liquido sulfato ferroso e potassa, aqueceu e acidulou com ácido cloridrico, precipitando em seguida por uma solução de percloroeto de ferro.

Carey Lea emprega uma solução muito diluida de percloroeto de ferro misturado d'acido cloridrico e d'uma pequena quantidade de citrato de ferro amoniacal, que se junta com a potassa ao produto distilado.

Referimo-nos ainda á modificação proposta por Chelle: (1) junta-se a 100 cc. de liquido a examinar 1 gota de fenolfetalaina, obtem-se vermelho; depois, gota a gota de ácido cloridrico (ou sulfurico) até descoloração (branco) juntam-se algumas gotas d'uma solução saturada de borax (ou carbonato de sódio) a 10 %.. Dá eferescencia; porque liberta CO^2 com o ácido sulfurico ou cloridrico, e adiciona-se uma gota de uma solução de sulfato ferroso a 2 p. 100. A cor vermelha tem de persistir, pois no caso contrario, alcaliniza-se outra vez. Acidifica-se depois com 4 a 5 gotas de ácido cloridrico puro, obtendo-se então uma cor azul intensa, e imediata com 1/10:000 e 1/20:000 e no fim d'al-

(1) Ogier-Kohn-Abrest, 2.^e édition, vol. I, Paris 1924, pag. 338.

guns minutos dá uma côr muito nitida com 1/100:000.

ENSAIO N.º 1. — Com 2 ou 3 cc d'um distilado de visceras ou d'uma solução de cianeto de potassio a 1 p. 100 alcalinizei com potassa caustica, adicionei algumas gotas de sulfato-ferroso férrico, aqueci; e, com uma ou duas gotas de ácido clorídrico, obtive uma bela côr escura de azul da Prussia.

ENSAIO N.º 2. — Solução de cianeto de potassio a 1 p. 1:000. Empreguei a técnica do ensaio N.º 1 e obtive igualmente azul da Prussia.

ENSAIO N.º 3. — Solução de cianeto de potassio a 1 p. 2:000; deu positivo, mas o azul da Prussia mais claro.

ENSAIO N.º 4. — Solução de cianeto de potassio a 1 p. 3:000 não deu a côr azul, mas uma côr azul esverdeada, tanto a frio como a quente.

ENSAIO N.º 5. — Solução de cianeto de potassio a 1 p. 10:000; deu côr verde-amarelado palido.

ENSAIOS N.º 6 e N.º 7. — Solução de cianeto de potassio a 1 p. 50:000 e a 1 p. 100:000, deram côr verde-amarelado muito mais clara.

Nestes ensaios a que procedi só encontrei o azul da Prussia até 1 p. 2:000, enquanto Ogier dá 1 p. 50:000, naturalmente porque toma em consideração as côres verde-amareladas.

ENSAIO N.º 8. — Com 2 ou 3 cc d'um soluto de uma amendoa amarga a 1 p. 100, empregando mesma técnica, não obtive nenhum resultado.

ENSAIO N.º 9. — Solução de cianeto de potássio a 1 p. 1:000 pelo processo de Chelle deu azul intenso e dá um precipitado.

ENSAIO N.º 10. — Solução de cianeto de potássio a 1 p. 1:000, mesmo processo do ensaio N.º 1 dá um azul pouco intenso e não forma precipitado.

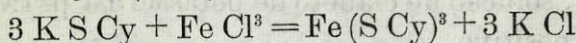
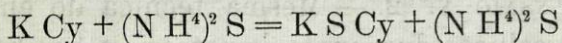
ENSAIO N.º 11. — Solução de cianeto de potássio a 1 p. 10:000, processo Chelle; não deu a côr azul, mas esverdeada muito fraca e sem precipitado.

2.ª Reacção Rodanica ou do sulfocianeto ou sulfocionato férrico (Reacção de Liebig)

Adicionam-se a um pequeno distilado de visceras ou a uma solução de cianeto de potássio, algumas gotas de borax, de potassa e uma pequena porção de sulfureto de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ amarelo, e aquece-se; depois adicionam-se ao liquido algumas gotas de ácido cloridrico, até desaparecer o cheiro sulfidrico. O liquido dá um precipitado branco por causa do enxofre; filtra-se e adicionam-se 2 a 3 gotas de percloro de

ferro, que, em presença de vestígios de ácido cianídrico dá uma coloração vermelha tijolo intensa. Se a quantidade de ácido cianídrico fôr pequenissima, a côr pode ser muito fraca.

A reacção explica-se assim: o cianeto de potassio, formado á custa do ácido cianídrico e de potassa caustica, apodera-se do enxofre do sulfureto amarelo d'amonio, formando sulfocianeto de potassio, e juntando percloroeto de ferro, forma-se ferrirodanito ou sulfocianeto férrico, segundo estas duas equações:



Deve-se notar que alguns corpos organicos (ácido acético, formico, meconico, antipurina etc.) podem dar tambem com o percloroeto de ferro colorações vermelhas identicas; todavia, se estes corpos existissem nas visceras, não se poderiam encontrar no distilado.

Como contraprova reconhece-se que o sulfocianeto férrico se dissolve bem no éter, córando-se de vermelho-violacio, o que não se produz com as soluções vermelhas fornecidas pelos ácidos volateis (acético, etc.).

Existindo tambem compostos sulfocianicos na saliva, podemos ser induzidos a erros quando se applicar a reacção precedente.

ENSAIO N.º 1. — Ponho uma gota de sulfureto de amonio n'uma tira de papel filtro, e, em seguida, exponho-os no tubo de ensaio aos vapores de ácido cianidrico, que se desenvolvem no soluto a investigar 2 ou 3 cc de distilado de visceras ou sol. de cianeto de potassio a 1 p. 100, pela adição de algumas gotas de ácido sulfurico diluido; o papel descora-se e seca-se então á chama, juntando-lhe depois gotas de ácido cloridrico diluido e de percloroeto de ferro, pelo que avermelha intensamente.

ENSAIO N.º 2. — Mesma técnica do ensaio n.º 1, solução de cianeto de potassio a 1 p. 1:000, deu positivo.

ENSAIO N.º 3. — Sol. de cianeto de potassio a 1 p. 4:000, deu positivo.

ENSAIO N.º 4. — Sol. de cianeto de potassio a 1 p. 5:000 deu côr vermelha levemente acentuada.

ENSAIO N.º 5. — Sol. de cianeto de potassio a 1 p. 10:000 deu positivo, muito ligeiramente córado.

ENSAIO N.º 6. — Sol. de cianeto de potassio a 1 p. 20:000, quasi se não reconhece a côr.

ENSAIO N.º 7. — Sol. de cianeto de potassio a 1 p. 30:000 deu negativo, mesmo quando aquecida.

ENSAIO N.º 8. — Empregando a técnica do

ensaio n.º 1, mas com 2 ou 3 cc d'uma sol. de uma amendoa amarga a 1 p. 100, deu um tom ligeiramente avermelhado e muito pouco nítido. Com diluições maiores não obtive nenhum resultado.

Quadro comparativo da sensibilidade dos diferentes papéis reagentes e reacções para a identificação do ácido cianídrico na análise químico-toxicológica

COLORAÇÃO:	PAPEL DE:	A FRIO (no fim de):	A QUENTE 40° (1) (no fim de):
Azul	Schönbein	1/3:000:000 (5 a 10 ^m) (2)	1/4:000:000 (5 a 10 ^m)
Vermelho-sanguineo	Guignard	1/100:000 (30 ^m)	1/100:000 (25 ^m)
Rosada	Thiéry	1/50:000 (10 a 15 ^m)	1/50:000 (5 a 10 ^m)

REACÇÃO:

do Azul da Prussia	1/2:000 é azul
	1/50:000 é verde
de Chelle	1/1:000 é azul
Rodanica ou de Liebig (sulfocianeto férrico)	1/20:000 é avermelhado

(1) Não se deve utilizar uma temperatura superior, porque, mesmo na ausencia do ácido cianídrico, o papel muda de côr.

(2) Minutos.

CONCLUSÕES

1.^a — É de aconselhar o emprego dos papeis reagentes de Schönbein, Guignard e Thiéry nos ensaios preliminares para a investigação do ácido cianídrico e seus derivados.

2.^a — Entre estes papeis, o melhor é o de Schönbein — Pagenstecher, que, apesar de não ser específico, é de todos o mais sensível, conhecendo-se já hoje certas reacções, (como o do papel impregnado d'iodeto d'amido), que conseguem afirmar a sua especificidade até um determinado grau.

3.^a — Denigès indica como mais segura que a reacção de Schönbein, no caso do ácido cianídrico, a seguinte, que é de sua criação: Introduzir uma vareta embebida em lixívia de saboeiro durante algum tempo no frasco, contendo a solução suspeita. Em seguida mergulha-se numa mistura contendo amoniaco, solução de iodeto de potássio e de nitrato de prata. A turvação d'esta solução desaparecerá, se houver ácido cianídrico. (1)

(1) Denigès — Préc. de Chem. anal. p. 196/197 — 1920.

4.^a — Pode-se considerar como específico o papel micro-sódico de Guignard.

5.^a — Volcy-Boucher e Barthe põem em duvida a especificidade do papel de Thiéry para o ácido cianídrico pois que, também se cõra sobre outras influencias.

Segundo Thiéry o papel de fetalofenona oxida-se e cõra-se espontaneamente á temperatura ordinaria no fim de 8 a 10 horas.

6.^a — Igualmente se podem substituir os papeis reagentes por meio de reacções que caracterizam em diluições mais concentradas a presença do ácido cianídrico ou dos seus compostos.

7.^a — Entre as reacções mais sensiveis podemos citar a do azul da Prussia (ou do sulfato férrico-ferroso) e a do sulfocianeto férrico ou reacção rodânica de Liebig.

8.^a — A sensibilidade dos papeis reagentes aumenta, até certo ponto, com a elevação de temperatura.

VISTO

Dr. Lourenço Gomes

Presidente.

PÓDE-SE IMPRIMIR

Pelo Director

Dr. Alberto de Aguiar.

BIBLIOGRAFIA

- ALLBUTH AND ROLLESTON — Système of médecine intoxication.
- BALTHAZARD — Précis de médecine légale, 1921.
- BARILLOT (*Ernest*) — Traité de chimie légale, 1894.
- BARTHE (*L.*) — Toxicologie chimique, Paris, 1918.
- — L'emploi des papiers reactifs pour la recherche de l'acide cyanhydrique dans les cas d'empoisonnements — Extrait du « Bulletin des travaux de la Société de Pharm. de Bordeaux — Août, 1909 ».
- BROUARDEL (*P.*) — Les empoisonnements criminels et accidentels, 1905.
- — Les intoxications.
- CARDOSO PEREIRA — Revista de quimica pura e aplicada, 1908.
- CELORICO DRAGO (*Antero*) — Sobre um novo processo de investigação do ácido cianidrico. Ensaio de microquímica toxicológica — tese inaugural — Lisboa, 1924.
- FERREIRA DA SILVA — Analise qualitativa, 4.^a edição, 1915.
- FOUZES-DIACON — Précis de Toxicologie, 1923.
- FRESÉNIUS (*H.*) — Traité d'analyse chimique qualitative, Paris, 1905.

- HOFMANN (E.) — Nouveaux elements de médecine légale, 1881.
- GUIGNARD — Le haricot cyanhydrique «Revue de Viticulture» — Paris, 1906.
- KMINCK (L. L.) — Chimie analytique qualitative et quantitative, tome III, 1918.
- LACASSAGNE (A.) — Précis de médecine légale, 3.^e ed., 1909.
- LEWIN (L.) — Traité de toxicologie, traduit et annoté par G. Pouchet — Paris, 1903.
- LOURENÇO GOMES (Manuel) — Morte subita no consultorio de um médico, por injeção endovenosa de cianeto de mercurio — (Arquivo de Medicina Legal, I, 1.^o ano, n.^{os} 3 e 4) Porto, 1922.
- MANQUAT (A.) — Thérapeutique de matière médicale et de pharmacologie, 1917.
- MATA (Don Pedro) — Tratado teórico-pratico de medicina legal e toxicologica, 1904.
- OGIER (J.) ET KOHN-ABREST (E.) — Traité de chimie toxicologique, 2.^e ed., 1924.
- ORFILA — Traité de médecine légale, 4 vol., 1848.
- PEREIRA DE CARVALHO (Alberto) — Influencia do estado vagotónico na resistencia ás intoxicações, tese inaugural — Lisboa, 1924.
- PESET (Juan) E AGUILAR (Javier) — Nuevos reactivos para la investigação del ácido cianidrico. Arquivo de Medicina Legal de Lisboa 1.^o vol., 1.^o ano, 1922 — pag. 18.
- SANTOS SILVA — Elementos d'analyse chimica qualitativa — Lisbôa, 1891.
- TARDIEU — Étude médico-légal sur l'empoisonnement — 2.^e ed., Paris, 1875.

- TOURDES (*Gabriel*) ET METZQUER (*Edmond*) — Traité de médecine légale (théorique et pratique) 1896.
- VIBERT (*Ch.*) — Précis de toxicologie chimique et médico-légale—1915.
- WOKER — Die «Katalise» II, 1.^a Stuttgart, 1915.
- WURTZ — Dictionnaire de chimie B. G. 1869.

**Extracto dos Annales d'Hygiène publique et de
Médecine Légale de Paris:**

- PERSOZ ET NONAT — Sur le chlore, comme antidote de l'acide hydrocyanique, 1830.
- LEURET — Empoisonnement par l'acide hydrocyanique chez un homme ivre, 1833.
- ORFILA — Mémoire sur l'acide hydrocyanique, 1829.
- — Empoisonnements accidentels par l'acide prussique (Tribunaux étrangers), 1833.
- — Mort de Jean François Pralet — ancien procureur de la ville de Chambéry, 1843.
- — Du traitement de cet empoisonnement, 1843.
- — Deuxième consultation médico-légale relative à la mort de Jean François Pralet, 1843.
- — Mémoire sur le cyanure de potassium, 1843.
- REGNAULD (*J.*) — Note sur un empoisonnement par les vapeurs d'acide cyanhydrique, 1852.
- DAVANNE — Dangers que présente le cyanure de potassium chez les photographes, 1863.
- TARDIEU ET ROUSSIN — Empoisonnement—Suicide par une dose énorme de cyanure de potassium—Relation médico légale, 1868.

ROUSSIN — Rapport concernant l'empoisonnement de Jean Kinck par l'acide prussique, 1870.

PREYER — Effets toxiques de l'acide cyanhydrique sur les animaux, 1873.

VIBERT ET L'HÔTE — Un cas d'empoisonnement par l'acide cyanhydrique ou un composé cyanuré, 1883.

— — Affaire Dantan — Empoisonnement par l'acide cyanhydrique, 1888.

BROUARDEL ET OGIER — Sur la toxicité du sulfocyanure de mercure, 1893.

NICLOUX — Physiologie de l'empoisonnement, 1915.

ERRATAS MAIS IMPORTANTES

PAG. LIN.	ONDE SE LÊ	LEIA-SE
20 5	Prunus laurus cerasus	Prunus lauro-cerasus
31 23	opacos.	opacos e bem rolhados.
35 20	prussiato de mercurio	prussiato de mercurio Hg (CN) ²
40 13	reação	reacção
41 17	ou sulfocianeto	ou sulfocianetos
48 20	Gonassin (1905)	Ganassini (1905)
56 24	do papel que	do papel de chumbo que
72 10	potassio 1 p. 5:000	potassio a 1 p. 5:000
72 13	coloração (a frio) era	coloração era
75 16	sob estas influencias	sob certas influencias
76 15	acentuado e á temperatura	acentuado á temperatura
79 18	$= \text{Fe}^4 + (\text{Fe Cy}^6)^3 + 12 \text{H Cy}$	$= \text{Fe}^4 (\text{Fe Cy}^6)^3 + 12 \text{K Cy}$

NOTA DO AUTOR:— Deixa-se á benevolencia do leitor os erros que escaparam á revisão.

NOTA DA PAGINA 24, LINHA 22:

A conferencia internacional de Bruxelas fixou em 2 por cento o titulo do ácido cianidrico normal ou medicinal. (Bruxelas, 20 de Setembro de 1912).