



REVISTA DE CHIMICA PURA E APPLICADA



II Anno - n.^{os} 4-6

1917



ORÇÃO DA
SOCIEDADE CHIMICA PORTUGUEZA
E DA
SECÇÃO DE FISICA

PUBLICAÇÃO MENSAL

FUNDADA EM 1905 PELOS PROFESSORES

A. J. FERREIRA DA SILVA, ALBERTO D'AGUIAR
E JOSÉ PEREIRA SALGADO

EDITOR:
PROF. JOSÉ PEREIRA SALGADO

N.^{os} 4-6
(Abril a Junho de 1917)

II SÉRIE. II ANNO

COMPOSTA E IMPRESSA NA
Typ. a vapor da «Encyclopedia Portugueza Illustrada»
Rua Candido dos Reis, 47 a 49

PORTO

SUMMARIO DOS N.ºs 4 A 6

(Abril a Junho de 1917)

Communicações e memorias scientificas:

	PAG.
PATERNÒ (E.) — Synthese em chimica organica pela acção da luz	97
FERREIRA DA SILVA (A. J.) — Documentos para a historia da toxicologia em Portugal — III. Da influencia das ptomainas na investigação dos alcaloides vegetaes nos casos de envenenamento.	111
COSTANZO (G.) e CORTEZ (A.) — Sobre a existencia do Vanadio nos minerios uraniferos de Portugal	186
PEREIRA-FORJAZ (DR. A.) — Sobre algumas objecções feitas aos estudos de analyse espectral, realizados sobre os mineraes de Uranio e de Zirconio Portuguezes	189
Homenagem á memoria de JOSÉ PARADA E SILVA LEITÃO (continuação de pag. 71 dos n.ºs 1 a 3 — Janeiro a Março de 1917)	194

Bibliographia:

CARRACIDO (JOSÉ R.) — Tratado de chimica biologica. — FRÉDÉRIC REVERDIN — Prosper de Wilde. — ALVARO R. MACHADO — Lições complementares de Fisica para estudantes de Medicina. — FIGUEIREDO (FILIPPE EDUARDO D'ALMEIDA) — O antigo Instituto Agricola e a sua obra. — MENEZES PIMENTEL (J. I. TEIXEIRA) — Regiões pluviometricas do continente portuguez. — Relatorios de Comissões officias agricolas. — Annuarios dos serviços florestaes. — A arborisação como função economica, etc. — WILLIAM C. M. C. LEWIS — A System of Physical Chemistry. — F. SODDY — La Chimie des Elements Radioactifs p. 202 a	206
--	-----

Variedades:

Confraternisação scientifica iberica — Regulamento do estabelecimento hydrologico das aguas mineraes de Melgaço — O professor LECHA-MARZO — Minas em Portugal — Aquecimento do vinho para o avelhar. Uso antigo na Ilha da Madeira p. 207 a	210
Regulamento da Secção de Fisica annexa á Sociedade Chimica Portugueza.	211

Necrologia:

Dioscoride Vitali. p. 212 a	216
-------------------------------------	-----

Synthese em chimica organica pela acção da luz

POR

E. PATERNÒ

Senador, professor da Universidade de Roma

I — INTRODUCCÃO (1)

Sabe-se desde os tempos mais remotos que a energia solar, sob a fôrma de calor e de luz, é necessaria á vida e encontram-se os mais evidentes e numerosos testemunhos d'isso nas obras dos escriptores e poetas de todos os tempos.

Não é, comtudo, nosso intento occupar-nos da acção da luz sobre a evolução organica e sobre a vida; propomo-nos sómente estudar a acção da luz sobre os phenomenos que se attribuem á affinidade chimica, quer dizer, sobre as combinações e decomposições chimicas.

O *contacto*, a *solução*, o *calor*, a *electricidade*, a *luz*, e a *emanação* são os agentes que determinam as transformações da materia inanimada. Mas com as enzimas, as bacterias, os organismos todos, superiores e inferiores, vegetaes e animaes, esses agentes provocam tambem todas as evoluções materiaes da natureza, que, graças a elles, n'uma successão ininterrompida de vicissitudes, parece não terem nunca descanço.

Entre os agentes que determinam e modificam a affinidade chimica dos corpos inanimados, a luz é talvez o que tem numero mais restricto de applicações, se exceptuarmos o vasto campo d'acção reservado á photographia.

Os dissolventes, o calor e a electricidade são empregados correntemente nos laboratorios e nas fabricas; mas em que é que se tem recorrido á acção da luz? Uma das causas

(1) Publicamos este estudo historico, verdadeiramente magistral, do insigne chimico italiano, ao qual se seguirá a exposição dos seus trabalhos sobre o mesmo assumpto. (*Nota. da Red.*).

d'este abandono deve-se attribuir ao facto de que muitas das reacções, que se dão pela acção da luz, verificam-se tambem, e mesmo mais rapidamente, pelo calor, e á opinião geral de que existe entre a acção da luz e a do calor uma analogia maior do que é na realidade. BERTHOLLET por um lado, GAY-LUSSAC e THENARD por outro, no começo do ultimo seculo trabalharam com ardor para provar que a luz e o calor tinham a mesma acção chimica. Até DAVY, que nos seus "*Elementos de Chimica agricola*," (T. I. p. 45) insiste sobre o facto da luz ter uma acção independente da do calor, não encontra um exemplo puramente chimico para isso, e, para apoiar a sua opinião, limita-se a escolher um no qual a acção da luz está estrictamente ligada a um facto biologico.

Ainda que desde 1725 BESTUSCHEFF tivesse observado a redução que á luz soffria uma solução etherea de chloreto ferrico, pode-se affirmar que os primeiros estudos sobre a acção chimica da luz se referem á coloração dos saes de prata e á descoloração das materias vegetaes.

Attribuem-se a SCHULTZE, em 1727, as primeiras observações feitas sobre a alteração dos saes de prata; mas BARTOLOMEO BECCARI publicou em Bolonha, de 1731 a 1757, estudos importantes a respeito da acção da luz sobre o chloreto de prata (lua cornea, prata cornea), sobre a descoloração dos estofos e sobre a propriedade de certos corpos se tornarem fosforescentes na obscuridade depois de terem sido expostos á luz (1).

Esta mesma questão da acção chimica da luz foi em seguida estudada por SCHEELE, que, no seu celebre "*Traité de l'air et du feu*," (tr. fr. do BARÃO DE DIETRICH, p. 129) d'ella se occupa, e demonstra que a luz solar, concentrada no foco d'um espelho concavo, decompõem a terra de prata (carbonato) e a cal de mercurio (oxydo); que ella decompõe o acido nitrico, que provoca alterações na prata cornea, a redução do chloreto d'ouro e sobretudo (p. 43) que as diferentes partes do espectro não se comportam do mesmo modo, e que a acção chimica é *mais rapida com a luz violeta do que com os outros raios* (2).

Outras pesquisas importantes sobre a acção chimica da luz (3), independentemente das que se relacionam com os pro-

cessos vitaes, e que saém dos limites do nosso estudo, são devidas ao celebre CONDE RUMFORT (4). Este estudou a redução dos saes d'ouro e de prata sob a acção da luz solar e da d'uma vela, embebendo na sua solução seda branca, panno de linho e d'algodão, assim como magnesia branca; tambem estudou a maneira como se comportavam soluções de saes de prata e ouro em presença do carvão de madeira, da terebinthina e do azeite.

WOLLASTON (5) e HERSCHELL (6) estudaram a acção da luz sobre as côres vegetaes e, sobretudo, sobre a rezina de guayaco, acção que foi em seguida tam utilmente empregada por BUNSEN e ROSCOE nas suas pesquisas classicas.

BERTHOLLET interessou-se d'uma maneira especial pela questão, e no seu "*Essai de Statique Chimique*," (Paris, 1803), o capitulo III, vol. I, p. 189, é consagrado ao estudo da acção da luz e do fluido electrico. Notar-se-ha ahi que discutindo as experiencias de RUMFORT, ás quaes alludimos precedentemente, affirma que "*a redução dos oxydos é devida ao carvão e ao hydrogenio do ether e dos oleos*," GAY-LUSSAC e THENARD, no T. II das "*Recherches Physico-chimiques*," (Paris, 1811), occupam-se longamente da acção da luz nos phenomenos chimicos (T. II, p. 186), com o fim de eliminar as ultimas hesitações sobre a identidade da acção da luz e do calor. Devem-se-lhes importantes observações sobre a alteração das côres vegetaes, como o rosa de carthamo, o violeta de campeche, o vermelho do Brazil, o amarello de curcuma e das lãs e sedas tingidas de differentes côres. Tendo notado que a luz produz o mesmo resultado que o calor, e animados pelo facto dos raios violetes terem uma acção chimica mais energica, não obstante aquecerem a bola do thermometro menos que os raios vermelhos, concluíram que a luz tem propriedades tam singulares que não se podem, por emquanto, harmonisar os effeitos que ella produz com os dos seus differentes raios (p. 206).

O interesse dos sabios d'esse tempo pelo estudo da acção da luz é tambem demonstrado pelo facto de FOURCROY na "*Philosophie chimique*," (Paris, anno III), na enumeração dos doze phenomenos geraes aos quaes refere todos os factos e todas as experiencias da chimica, começar por mencionar a acção da luz.

Mas depois que DAGUERRE applicou a acção da luz sobre os saes de prata aos processos da photographia, os estudos da

photo-chimica enterlaçaram-se com os que provocavam os progressos extraordinarios d'esta arte, de fôrma que as duas ordens de estudos tornaram-se de tal maneira connexas que é difficil separar n'elles as reacções photo-chimicas e considera-las sob o ponto de vista puramente chimico.

Nós procuraremos, comtudo, reunir pela melhor fôrma os factos principaes que dizem respeito á acção da luz sobre as materias organicas, de que nos occupamos com exclusão de qualquer outra. N'este ponto de vista particular, podemos dizer que desde o começo do seculo passado se tinha reconhecido na luz a propriedade de destruir, desde que as plantas morrem, as mesmas côres vegetaes que ella contribue para se formarem nas plântas vivas; por outro lado reconheceu-se tambem que substancias, taes como o ether, a terebinthina e os oleos, actuam como reductores sobre alguns saes, cedendo uma parte do seu hydrogenio.

Tentou-se reunir e classificar as differentes reacções provocadas pela acção da luz.

ED. BECQUEREL, n'uma memoria muito importante (7), classifica em trez grupos as acções chimicas da luz: os corpos que soffrem modificações physicas sem mudanças de composição; aquelles cujos elementos se combinam sob a influencia dos raios do sol: e, enfim, aquelles cuja combinação chimica é total ou parcialmente destruida pela luz. Mas os exemplos que dá mostram algumas imprecisões; por exemplo, no segundo grupo confundem-se as simples addições chimicas com os phenomenos mais complexos da substituição dos halogenios nos hidrocarbonetos e com os phenomenos de oxydação. Mais recentemente foi feita uma classificação por ROLOFF (8) em 1908, n'uma reunião da Sociedade BUNSEN em Vienna (9). H. STOBBE, n'uma notavel conferencia, estabeleceu com perspicacia as distincções bem nítidas entre os differentes phenomenos e transformações que a luz solar produz nos compostos de carbono.

Comtudo eu não creio que seja possivel, por emquanto, coordenar com vistas scientificas exactas todos os phenomenos de photo-chimica; entre outras coisas é preciso notar que toda a parte respeitante á acção catalytica, que alguns sabios attribuem á luz, é ainda das menos estudadas.

Sabe-se desde muito tempo que os catalysadores podem

provocar uma combinação chimica, em vez, e como se fosse o calor; e eu já demonstrei outr'ora que o carvão esponjoso podia substituir a insolação na formação do oxychloreto de carbono (10), methodo que foi em seguida generalizado por FRANCESCONI e BRESCIANI (11), applicando-o á preparação do chloreto de nitrosylo. Mas, precisamente porque o calor, a luz e a catalyse podem produzir as mesmas reacções e as mesmas transformações, é difficil fazer uma classificação precisa das transformações effectuadas por um só d'estes factores.

E' porisso que ROLOFF, que nunca chegou a completar a sua publicação, depois de ter agrupado as acções da luz em acções physicas e chemicas, comprehende nas primeiras as transformações estereo-isomericas e as polymerisações. Para nós, pelo contrario, essas são verdadeiras e profundas transformações chemicas.

STOBBE estabeleceu, nas reacções obtidas por meio da luz sobre as substancias organicas, uma primeira distincção em reacções reversiveis e não reversiveis. Mas esta distincção não póde tambem ser aceite como base certa para uma classificação, porque então seria preciso distinguir, por exemplo, a polymerisação do anthraceno da do brometo de vinylo; emquanto que a condição de reversibilidade deve ser considerada como secundaria, sendo o phenomeno importante e principal o da polymerisação.

Quanto a mim, distinguiria:

1.º As transformações, completa ou parcial, d'uma substancia unica n'uma outra substancia unica; agrupam-se assim as isomerisações, as estereoisomerisações, as polymerisações, os phenomenos de phototropia e as oxydações intermoleculares; poder-se-hiam em seguida distinguir n'esta classe as differentes reacções em reversiveis e não reversiveis;

2.º As decomposições e as hydrolyses;

3.º As reacções que se dão entre duas ou mais substancias, e que comprehendem as addições, as substituições, as reduções, as etherificações, etc.;

4.º Os processos syntheticos.

No primeiro grupo, pelo que diz respeito ás polymerisações, podemos considerar quatro casos diversos, que representam os typos d'outras tantas reacções diferentes: o bromo-acetyleno, o brometo de vinylo, o chloral e o anthraceno.

No primeiro caso, pela acção da luz obtem-se uma polymerisação e a formação da tribromobenzina, que, melhor que um verdadeiro polymero do primeiro, se reconhece ser um novo composto. No segundo caso, o brometo de vinylo transforma-se num polimero evidentemente muito complexo pela sua natureza, mas não podendo já reproduzir o composto primitivo, qualquer que seja o tratamento a que fôr submettido. No caso do chloral obtem-se a formação do metachloral ou chloral insolúvel, do qual se reproduz o composto primitivo, não o transportando para a escuridão, mas, ao contrario, expondo-o a um aquecimento de 100°. Emfim, no quarto caso, obtem-se a formação do para-anthraceno, que reproduz o anthraceno por sublimação, e tambem simplesmente pondo-o ao abrigo da luz, phenomeno este estudado com cuidado por LUTHER e WEIGERT (12). Ahi estão quatro typos diferentes de transformações em volta dos quaes se podem agrupar todos os casos de polymerisação.

Para as transformações dos compostos organicos em isomeros basta-nos considerar dois casos, os isomeros de constituição e os estereoisomeros. Um exemplo para o primeiro caso é fornecido pela transformação do acido angelico em tiglico, observada por WISLICENUS; e varios exemplos do segundo caso temo-l'os na transformação do acido cinnamico em acido allocinnamico (13), do acido maleico em acido fumarico (14), de algumas oxymas na forma "sin „ (15).

Os casos de phototropia, nome introduzido por MARCHWALD (16), ao qual se deve tambem a primeira observação d'esse genero, são todos reversiveis. STOBBE occupou-se d'elles com successo nos seus estudos importantes sobre os fulgides (17); e o professor PIUTTI descreveu uma serie de compostos phototropos, entre os quaes algumas imidas de derivados phtalicos, pyrocinchonicos e maleicos, as diamidas fumaricas e mesaconicas e alguns derivados phenicos do acido itaconico (18).

N'este mesmo primeiro grupo de transformações d'uma substancia unica em outra devem-se considerar, d'um modo particular, as oxydações intermoleculares. Observaram-se nos com-

postos nitricos e BAYER tinha notado varios exemplos, que, comtudo, não são devidos á luz, na formação do indigo a partir do acido o-nitrophenyloxyacrylico (19) e do do acido o-nitrophenyllactico-methylacetona (20), na formação da isatina partindo do acido o-nitrophenylpropiolico (21). Uma transformação característica foi observada desde 1895 por FRIEDLÄNDER (22), a do acido nitronaphtalindisulfurico em acido nitrosonaphtoldisulfurico. Uma reacção inteiramente analoga pode ser obtida pela acção da luz, e CIAMICIAN e SILBER provaram que o aldehydo nitrobenzoico se transforma em acido nitrosobenzoico, e o-nitropiperonal em acido o-nitrosopiperonilico.

No segundo grupo reunimos as hydrolyses e as decomposições produzidas pela luz. Emquanto ás decomposições no sentido esticto da palavra, ha poucos exemplos na chimica mineral, e creio que não se encontrariam facilmente na chimica organica.

As alterações que soffrem, por exemplo, os iodetos alcoolicos não foram ainda estudadas com cuidado; e, por outro lado, não podem ser simples scissões moleculares em partes mais simples; quanto a todas estas reacções que se indicam geralmente pelo nome de decomposições das substancias organicas pela luz, devem considerar-se como verdadeiras transformações que se podem incluir nos outros casos estudados. Pode talvez considerar-se como um caso de decomposição o do nickelcarbonylo, rapidamente decomposto pela luz (23). Como exemplo de hydrolyses, basta-me recordar as pesquisas de ST. VICTOR e CORVISART (24) sobre o amido, as de RAOULT sobre o assucar de canna e as outras de CIAMICIAN e SILBER sobre as acetonas (25), que provam que a acetona ordinaria se decompõe em acido acetico e methano, emquanto que a menthona, composto cyclico, abre a sua cadêa e transforma-se em acido decilico.

A reacção é analoga á observada por CHANCEL, já em 1860, com a benzophenona, que se desdobra em acido benzoico e benzina e é completada pela que foi estudada por FAY (26), que provou que os acidos acetico, propionicos e isobutyricos, em presença dos saes de uranylo e pela acção da luz, dão o methano, o ethano e propano.

No terceiro grupo classificam-se as addições, as substitui-

ções, as etherificações e os processos de oxydação e de redução. Os phenomenos de addição dos compostos organicos, sobretudo com os halogenios, são bastante numerosos e muitas d'elles facilitados pela intervenção da luz, outros não se verificam senão em presença da propria luz, e não é preciso ter o trabalho de os citar, porque são conhecidos. Basta lembrar somente o caso do acido tiglico, que, segundo WISLICENUS (27), não se adiciona ao bromo senão á luz; emquanto que o acido angelico não se adiciona ao bromo senão na obscuridade. Tambem as substituições dos elementos halogenios nos corpos organicos são facilitados pela luz, e habitualmente os productos de substituição mais completa não se formam senão pela sua intervenção. Basta notar os trabalhos de DUMAS, MALAGUTI e REGNAULT para encontrar numerosos exemplos do que acabo de dizer.

Mas um facto importante é muito conhecido no que diz respeito á formação dos productos de substituição, e á sua diversidade, conforme foram preparados á luz ou na obscuridade.

Sabia-se já que o calor produz um facto analogo, e nota-se que na acção do chloro e do bromo sobre o tolueno, estes halogenios a frio atacam de preferencia o anel aromatico (28), e a quente a cadêa lateral.

Verifica-se a mesma coisa, e talvez de modo mais nitido, na acção da luz; é por isso que SCHRAMME descobriu que nos homologos da benzina os halogenios entram para o anel aromatico na obscuridade (29). H. APOLSKI (30) tambem estudou a chloração e a bromação do thiopheno.

A influencia da luz na etherificação não foi estudada d'um modo systematico; comtudo conhecem-se casos em que a etherificação d'um acido com um alcool, a uma certa temperatura, não se faz na obscuridade e realisa-se á luz. A etherificação do acido cinnamico e a do acido apiolico, observadas por CIAMICIAN e SILBER, são exemplos d'isto.

Os phenomenos de oxydação e de redução que a luz provoca, ou torna mais rapidos, foram estudadas diffusamente, e seria quasi impossivel traçar-lhes a historia, porque tambem encontraram grande numero de applicações na photographia, e os seus estudos estão entrelaçados com os que dizem respeito a esta arte. Referindo-me ás transformações no sentido puramente chimico, já assignalei que BERTHOLLET tinha dado ás

experiencias de RUMFORT uma interpretação, admittindo que o hydrogenio das substancias organicas, taes como o ether, a terebinthina e os oleos, actuavam como reductores, e que desde 1828 se tinha observado a reduçãõ do chloreto de ferro por meio do ether. As propriedades reductoras dos alcooes, tornadas mais activas pela luz, foram empregadas á proporção e medida do progresso da chimica; reconheceram-se e estudaram-se propriedades semelhantes para o acido oxalico e o acido formico; e para outras substancias, como o aldehydo e a hydroxylamina, por exemplo, reconheceu-se n'ellas a propriedade reductora desde a sua descoberta. Por outro lado, a oxydação ao ar de algumas substancias pela intervençãõ da luz, com formaçãõ habitual de agua oxygenada (31), foi objecto d'estudos importantes e notou-se tambem que os saes mineraes, os de uranio sobretudo, teem alguma influencia sobre a rapidez do phenomeno (32).

Mas outras reacções muito importantes, fazendo-se sem a acção dos raios solares, entre duas substancias organicas das quaes uma é reduzida e outra oxydada, foram objecto de estudos interessantes, independentemente dos referentes á reduçãõ dos saes metalicos pelas substancias organicas e ás oxydações dos mesmos pelos saes ou pelo oxygenio athmospherico. Para melhor precisar, estudou-se d'uma maneira muito pormenorizada a acção reductora dos alcooes sobre as substancias organicas.

O primeiro que empreendeu estudos n'esse sentido foi KLINGER, que, nos "*Sitzungsberichten der Bonn Gesellschaft für Natur und Heilkunde*," em 1883 e 1885, publicava os resultados obtidos expondo á acção da luz o benzilo e a phenantrenequinona no alcool. Demonstrou que este ultimo se oxyda, transformando-se em aldehydo, emquanto que a phenantrenequinona fornece a hydroquinona correspondente e o benzilo dá um producto de reduçãõ. Estes resultados foram publicados nos *Berichte* de Berlim em 1886 (33). Quasi contemporaneamente a esta publicação, CIAMICIAN provava que a quinona, em condições semelhantes, é transformada em hydroquinona (34). CIAMICIAN e SILBER descobriram em seguida que a nitrobenzina se reduz a quinaldina (35), e KLINGER, n'uma memoria publicada nos *Liebig's Annalen* (36), estendia as suas experiencias, dan-

do-lhes um alcance maior ainda; demonstrava que o aldehydo acetico entra em combinação com a phenantrenequinona produzindo a monomethylphenantrenequinhydrone e dava, assim, dizia elle, a primeira synthese obtida pela acção da luz; obtinha tambem reacções semelhantes com o aldehydo isovalerico e benzoico.

Pouco tempo depois, em 1890, **ŒCHSNER DE CONINCK** e **DERRIEN** (37) notaram que as acetonas tambem eram reduzidas pelo alcool; as suas experiencias foram feitas com a benzophenona e a acetophenona, como tinha tambem feito **KLINGER** com uma diacetona, o benzilo.

CIAMICIAN e **SILBER** contribuíram notavelmente, de 1902 a 1906, para os estudos sobre a acção reductora dos alcooes sobre as quinonas e as acetonas. Provaram por um lado que a transformação da quinona em hydroquinona se faz com todos os compostos tendo funcção alcoolica, como a glicerina, a erythrite, a mannite, a dulcete, a glucose, e que outras quinonas, como a thymoquinona, se comportam dum modo analogo. Tambem provaram que a redução da quinona em hydroquinona pode ser feita por certos acidos, taes como o acido formico, o acido acetico e o acido propionico, e pelos hydrocarbonetos, taes como o ether do petroleo.

Esta facilidade que os alcooes tem de ceder o hydrogenio, e de se transformar nos aldehydos correspondentes, torna-se ainda maior pela acção da luz directa, comquanto se manifeste tambem somente por effeito da temperatura: basta lembrar o methodo de **TRILLAT** para a preparação do formaldehydo pelo alcool methylico, e sobretudo os importantes trabalhos de **IPATIEW**. Este chimico provou que do alcool ordinario a 800-820° e dos alcooes butylico e allylico se obtem os aldehydos correspondentes, e que o alcool isopropylico dá a acetona (38).

CIAMICIAN e **SILBERT**, além d'isso, explicaram a reacção observada por **ŒCHSNER** e **DERRIEN** entre o alcool e a benzophenona; demonstraram que a reacção se faz de um modo completamente analogo á transformação do benzilo, estudada por **KLINGER**, e que tem como consequencia a formação de benzopinona; tambem obtiveram, por uma reacção semelhante, a hydrobenzoina, partindo do aldehydo benzoico, a hidroanizoina,

partindo de aldehydo anisico e da benzoina obtiveram a hydrobenzoina.

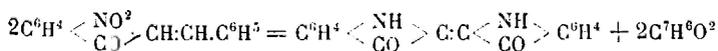
Mas CIAMICIAN e SILBER não se limitaram somente ao estudo pormenorizado da redução das quinonas e das acetonas. Pela acção do alcool sobre a nitrobenzina e o nitrotolueno obtiveram, ao mesmo tempo que a anilina, a toludina, a quinaldina e a methylquinaldina; da isatina derivaram a hydroisatina; da alloxana, a alloxantina.

As reacções syntheticas obtidas pela luz não são em verdade muito numerosas. Salvo fazer-se uma classificação mais precisa em seguida, podem-se comprehender n'um primeiro grupo as obtidas pela polymerisação.

Dois casos notaveis são os da transformação do bromoacetileno em tribromobenzina e do acido propiolicico em acido trimesitico (39).

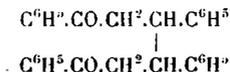
KLINGER, como dissemos, reclama a prioriedade para a primeira synthése; mas trata-se d'uma formação d'um ether e não d'uma soldadura de carbono a carbono.

Outras syntheses, cujo typo é o mesmo observado por KLINGER na transformação do benzilo em benzoylbenzoino, e todas as analogas entre si, são as da transformação das quinonas em quinohydronas, das acetonas em pináconas; dos aldehydos aromaticos em hydrobenzoina e hydroanizoina, da alloxana em alloxantina, em todas as quaes ha uma redução e uma soldadura successiva, molecula a molecula, do producto reduzido com o producto primitivo. Mas estas reacções, que se verificam d'uma maneira bastante simples pela acção do hydrogenio, confirmando completamente o poder reductor do alcool sob a acção dos raios solares, não apresentam nada de novo, e particularmente interessante, sob o ponto de vista da synthese em chimica organica. De maneira que, se se exceptuaram as syntheses por polymerisação já mencionadas, a primeira synthese verdadeira feita pela acção da luz é, segundo a nossa opinião, a do anil realizada por ENGLER e DURANT em 1895 (40), partindo da benzilidene-o-nitroacetophenona:



Outras syntheses importantes são: a da hydrovanilina par-

tindo da vanilina, na qual se passa d'um derivado da benzina a um derivado do diphenylo (41); a do triphenylglycol pela addição do alcool benzylico com a benzophenona (42); a da quinaldina e dos seus homologos (43); e finalmente as observadas por BENRATH (44) com os productos que se formam condensando o aldehydo benzoico com a quinolina, a quinaldina e o acido cinnamico, de que se obtem o dibenzoyldiphenilbutano (45):



Eis aqui, a largos traços, quaes são os nossos conhecimentos a respeito da acção da luz sobre a substancias organicas e sobre as syntheses que se puderam realizar por ella. A maior parte das reacções observadas limitam-se a phenomenos de *reducção* ou *oxydación*, que se podem obter por outros meios. Segue-se que não sómente o estado actual d'estes estudos não permite a illusão de que a chimica tenha entrado no caminho que nos deve conduzir á explicação das syntheses que se verificam nas plantas; mas tambem que até aqui os chimicos não obtiveram d'um agente poderoso como a luz solar todas as vantagens que certamente d'elle se podiam tirar.

E visto que em alguns casos nos quaes se obtiveram transformações com substancias que não os alcooes não se tinham estudado os productos das transformações e não se tinha nenhum conhecimento do mecanismo das reacções, eu pensei que não era inutil emprehender estas pesquisas.

Por emquanto occupar-me-hei sómente das investigações feitas com o dr. G. CHIEFFI sobre o comportamento dos hydrocarbonetos com a benzophenona, com alguns aldehydos ou com algumas outras substancias oxygenadas tendo a propriedade de lhes tirar o hydrogenio. Os factos principaes que tivemos occasião de observar são os seguintes:

1.º O amyleno (trimethylethylene) entra directamente em combinação com as acetonas e aldehydos aromaticos, dando completamente origem a uma série de compostos muito importantes pela sua constituição e comportamento;

2.º Os hydrocarbonetos saturados são transformados em hydrocarbonetos com dupla ligação, que se combinam com uma

parte da acetona para dar compostos semelhantes aos precedentes, ou tambem que fornecem alcooes terciarios por combinação directa;

3.º Os hydrocarbonetos aromaticos actuam segundo a natureza da cadeia lateral, formando hydrocarbonetos complexos, alcooes terciarios e substancias diversas;

4.º Differentes substancias organicas, os ethers compostos, os oxydos de radicaes alcoolicos, etc., reagem perdendo hydrogenio, e formando compostos não saturados, que, adicionando-se, combinam-se com as acetonas ou dão outros productos por addição;

5.º Os productos de addição das acetonas com os hydrocarbonetos não saturados da série gorda ou aromatica, ou com outros productos não saturados derivados de substancias oxygenadas, teem muitas vezes a apparencia, as propriedades e o compartamento das rezinas ou dos balsamos naturaes, tendo uma composição definida, um pezo molecular facil de determinar, e uma estructura chimica completamente comprehensivel.

Estes resultados, como se verá pelo que se segue, não são sem valor, e abrem um caminho novo e vasto a novas investigações ainda mais importantes; mas infelizmente, repito-o, seria absurdo pensar que possam desde já realizar um passo decisivo no problema da synthese organica que se faz nas plantas. Para attingir tal fim é preciso, primeiro que tudo, precisar a influencia real da luz na série complexa dos phenomenos que presidem á elaboração dos principios immediatos nas plantas. Porque, se está provado que a luz é indispensavel á assimilação do carbonio, sabe-se tambem que a decomposição do anhydrido carbonico se faz nas folhas ainda vivas. Sabe-se mais que certos principios vegetaes, taes como as côres das flores, para cuja formação a luz é necessaria, alteran á luz, logo que as circunstancias as põem fóra do circulo biologico da planta; e que outros principios parecem dotados de propriedades photophobas, pois que se accumulam e escondem nas partes mais bem collocadas ao abrigo da luz, ou então provocam na planta movimentos, permittindo-lhe expôr á luz a menor superficie possible.

E' preciso ainda recordar que as condições que se teem até aqui realizado em todas as photosyntheses não teem nada

de commum com as condições que se verificam nas plantas, ainda que se tenha recorrido a temperaturas mais baixas que as empregadas ordinariamente nos laboratorios e que não se empreguem methodos graduaes e successivos que se propõem a attingir um resultado dado.

Nas plantas, com effeito, todas as reacções fazem-se em presença da agua, emquanto que todas as photosyntheses se effectuam sem a intervenção d'este dissolvente. Nas plantas, com excepção dos albuminoides, as materias gordas e os hydratos de carbono, todas as outras substancias ahí elaboradas são produzidas n'uma proporção bastante pequena, em relação ao pezo da planta, e são immediatamente eliminadas ou então accumulam-se em órgãos determinados.

A maior parte dos principios immediatos das plantas representam por consequencia o que nas reacções ordinarias são os productos secundarios; emquanto que nas reacções photochimicas os compostos examinados são os productos principaes da reacção.

Na planta temos, enfim, condições especiaes, taes como a pressão, a acção da capillaridade, o estado quer de insolubilidade quer colloidal das materias que entram em reacção, a permeabilidade differente das paredes cellulares aos differentes productos elaborados ou em laboração, a presença de grande numero de corpos que actuam como catalysadores. Todas estas condições devem necessariamente ter a sua influencia sobre a marcha das reacções, e nós estamos bem longe de ter tentado reproduzil-as nas nossas protosyntheses. Não é um signal de falta de coragem se formos forçados a concluir que ainda não podemos levantar a ponta do veu do mecanismo pelo qual duas sementes, muitas vezes tão semelhantes na apparencia e na composição, collocadas nas mesmas condições de meio, dão origem a duas plantas tão differentes uma da outra e em cujos órgãos se elaboram, sempre na mesma successão, e ahí se acumulam os alimentos mais uteis, os aromas mais agradaveis, os remedios mais preciosos, os venenos mais perigosos, as substancias de mais desagradavel sabor e cheiro. Se concluirmos assim, isto não significa que a audacia do espirito humano e o labor paciente dos sabios não possam um dia assegurar á sciencia esse novo triumpho.

(Continua)

Documentos para a historia de toxicologia em Portugal

III.— Da influencia das ptomainas na investigação
dos alcaloides vegetaes nos casos de envenenamento

POR

A. J. FERREIRA DA SILVA

(1892)

PRIMEIRA PARTE

O assumpto que nos serve de epigraphe tem sido extensamente tratado em muitas publicações periodicas e nos modernos tratados de toxicologia. Entre estes é conhecido o *Manuel de toxicologie*, de G. DRAGENDORFF, professor da universidade de Dorpat, cuja ultima edição franceza, com a data de 1886, foi publicada com o concurso do auctor pelo dr. L. GAUTIER. No assumpto especial de que se occupa este artigo, esta edição, alem de ser menos completa, differe em alguns pontos da terceira edição allemã, publicada no anno de 1888, em Gottingen. (1) Estas circumstancias nos justificarão de tornar conhecidas as ideias do sabio toxicologista e seus collaboradores, já em parte vulgarisadas entre nós pela traducção franceza sobre a materia importante de que se trata, acompanhando-a por vezes d'algumas reflexões que nos possam suggerir e de referencias a diversos trabalhos d'outros chimicos e toxicologistas, sobre o mesmo assumpto.

I

A realidade da formação de substancias azotadas, tendo as reacções geraes dos alcaloides vegetaes e por vezes até algumas das suas reacções especiaes, sob a influencia da putre-

(1) *Die gerichtlich-chemische Ermittlung von Giften in Nahrungsmitteln, Luftgemischen, Speiseresten, Körpertheilen, etc.*

facção, está fóra de toda a duvida, depois dos trabalhos de SELMI, GAUTIER, BRIEGER, POUCHET, NENKI, MARINO-ZUCO, BOCKLISH, FINKLER, PRIOR, etc.

Tambem está demonstrado que taes productos diversificam um pouco de natureza conforme a substancia putrefacta, o tempo decorrido desde o começo da putrefacção, a temperatura, o accesso mais ou menos facil do ar, a quantidade de agua, etc., etc.

E' a taes productos que se costuma dar o nome de *ptomainas*, *alcaloides cadavericos*, *alcaloides de putrefacção*. A formação d'elles está dependente do processo putrefactivo.

E' problema ainda não resolvido a determinação de todos os alcaloides cadavericos que se podem formar nos varios estadios da putrefacção dos diversos órgãos e tecidos; alem d'isso, existem geralmente estes em tão pequena quantidade nas condições em que têm sido determinados, que não é possivel reconhecel-os nos casos ordinarios das investigações toxicologicas. Para resolver, pois, embora provisoriamente, a questão da influencia das ptomainas sobre a investigação dos alcaloides vegetaes, deve-se determinar a putrefacção em condições diversas e verificar em cada caso as reacções alcaloidicas obtidas; e depois comparar os resultados com as analyses de misturas de visceras, no mesmo grau de putrefacção, e com os principaes alcaloides.

Já SELMI tinha indicado este caminho, que foi trilhado tambem pela commissão italiana das ptomainas, por BROUARDEL, BOUTMY, OGIER, MINOVICI, etc.

O dr. GRAEBENER realisou trabalhos semelhantes em 1882 na Universidade allemã de Dorpat, a pedido do professor DRAGENDORFF. Soccorremo-nos do resumo feito por este eminente professor, para dar conta dos resultados d'estes estudos.

Póde-se d'elles concluir que o perigo de isolar por meio do ether de petroleo, da benzina, do chloroformio, em soluto acido ou alcalino, a par dos alcaloides vegetaes venenosos, as ptomainas, em quantidade tal que estas tornem impossivel o reconhecimento das primeiras, é menor que usando o ether; com o alcool amylico já assim não succede, sendo, por isso, que é necessario usar d'este reagente com alguma precaução.

Se o alcaloide vegetal póde ser bem caracterizado pelas reacções chemicas especiaes, embora venha misturado com algu-

mas ptomainas no processo usual de extracção, não impedem estas o reconhecimento d'aquelle. E' claro que já isto se não póde dar com os alcaloides que não têm boas reacções chimicas especiaes (cinchonina, etc.)

Dos solutos na benzina, no chloroformio e no alcool amylico podem eliminar-se por meio de cinco ou seis lavagens com agua a maior parte das ptomainas; mas este processo de eliminação não se póde recommendar em geral para purificar o alcaloide vegetal quando elle exista, porque se corre o risco de perder tambem, em grande parte, o alcaloide.

Os resultados obtidos por GRAEBENER com os diversos solventes podem-se resumir como se segue:

O *ether de petroleo* não extrahe dos solutos aquosos acidos das visceras putrefactas nada que possa determinar confusão com os alcaloides vegetaes, materias amargas, oleos essenciaes, acidos aromaticos, etc., que podem ser extrahidos por meio d'este solvente.

Dos solutos aquosos tornados ammoniacaes tambem só raras vezes se extrahem vestigios duma substancia de reacção alcaloídica. Esta particularidade é de grande importancia e justifica o valor do emprego do ether de petroleo, com o qual, entre outros, são determinados os alcaloides volateis, a conicina e a nicotina, no methodo de DRAGENDORFF. O uso d'este vehiculo não póde dar margem á confusão da conicina com certas ptomainas que SELMI apontou por diversas vezes como existentes nos cadaveres putrefactos.

O residuo obtido pela evaporação do ether de petroleo, tratado pelo acido chlorhidrico ethereo, como se procede na indagação d'aquelles alcaloides volateis, dava em alguns casos massas crystallinas, como a conicina; mas a forma do residuo e a falta de reacções alcaloídicas e de acção toxica tornavam impossivel qualquer confusão com os alcaloides volateis verdadeiros.

A *benzina* tirava dos solutos acidos das visceras putrefactas quantidades não insignificantes de substancias que reduzem o acido iodico e o ferricyaneto de potassio; e dos solutos ammoniacaes, quantidades menores. Mas taes substancias quasi nunca podem ser isoladas em quantidade sufficiente e em estado proprio para poderem precipitar pelos reagentes geraes mais

sensíveis e importantes dos alcaloides, como são o chloreto d'ouro, o chloreto de platina, o reagente de MAYER (iodeto duplo de mercurio e de potassio), o acido picrico, etc. E', portanto, pouco de presumir a possibilidade de confusão d'estas materias com um alcaloide vegetal propriamente dito.

E' preciso, comtudo, examinar se as ptomainas, associadas a um alcaloide realmente existente nas visceras, mascaram as reacções d'este ultimo e tornam impossivel a sua determinação.

GRAEBENER estudou a questão especialmente para os alcaloides verdadeiros que podem ser extrahidos dos solutos ammoniacaes, e achou que a investigação d'estes não era muito difficultada. Alem d'isso, averiguou d'um modo positivo que as bases cadavericas não participavam das reacções especiaes dos alcaloides em questão.

A importancia d'estes factos é manifesta, pensando em que o grupo benzenico ammoniacal abrange uma grande variedade de toxicos energicos, entre outros, a delphina, a quinina, a atropina, a nicotina, a pilocarpina, etc.

Emquanto ás substancias extrahidas por meio da benzina nos solutos acidos, a maior parte das quaes não são alcaloidicas e não precipitam pelos reagentes geraes d'estes ultimos, pôde dizer-se que as colorações que ellas tomam com o acido sulfurico e outros reagentes não se confundem com as dos productos cadavericos, e que o perigo d'estes mascararem as reacções dos primeiros não é muito grande.

O que acaba de dizer-se com relação á benzina tem inteira applicação ao *chloroformio*, como liquido de agitação com que se extrahem em soluto acido a narceina, a papaverina, a cinchonina e vestigios d'outros alcaloides (brucina, narcotina, delphinoidina, etc.) e principios não alcaloidicos; e, em soluto ammoniacal, a cinchonina, a narceina, a papaverina e a morphina (em parte).

O *alcool amylico* tem de todos os solventes empregados o maior poder dissolvente para os alcaloides; mas não deve dar-se por este facto muita importancia aos erros que podem resultar do emprego do reagente, porque só a solanina e a morphina são, entre os alcaloides importantes, os unicos que

exigem o emprego d'este vehiculo. Pelo que respeita á morphina, têm os alcaloides cadavericos de commum com ella o reduzirem o acido iodico e o ferrocyaneto de potassio; mas não dão, como a morphina, a coloração azul com o perchloreto de ferro, e comportam-se com o reagente de FROEHDE e com os acidos sulfurico e azotico d'um modo muito diverso. Não ha perigo de confusão, a não ser que, indevidamente, se faça uso, quer para as reacções chemicas citadas, quer para as experiencias physiologicas, de extractos não privados, por inteira evaporação, do alcool amylico, que é retido com certa pertinacia pelos extractos.

Resta fallar do valor dos reagentes empregados para a investigação dos alcaloides vegetaes.

Notou GRAEBENER que, entre os reagentes precipitantes das ptomainas, occupa o primeiro logar o iodo, e que o acido iodhydrico é um pouco mais activo que o iodeto de potassio iodado. Mas taes reagentes não podem considerar-se como especificos das bases cadavericas, porque precipitam tambem os alcaloides vegetaes e outros principios. Entretanto o seu uso tem vantagem, porque, não dando precipitados, dispensa experiencias ulteriores.

Tambem as ptomainas reduzem o acido iodico, pondo o iodo em liberdade; dão um precipitado de azul de Prussia com a mistura de perchloreto de ferro e de ferricyaneto de potassio e coloração azul quando se junta ammonia ao precipitado obtido com ellas por meio do reagente de SONNENSCHFIN (acido phosphomolybdico); mas nenhuma d'estas reacções é primitiva das ptomainas, dando-se todas com alguns alcaloides, particularmente com a morphina.

A reacção estudada por TROTARELLI e fundada sobre o emprego do azotato de palladio com nitroprussiato de sodio tambem não tem valor.

Emquanto aos outros reagentes geraes, o de MAYER, o tannino e o chloreto de platina, só dão precipitados evidentes com os solutos ethereos e amylicolcos. O acido picrico só em casos muito raros produz precipitados. O chloreto d'ouro é mais sensivel.

Entre os reagentes colorantes, o acido sulfurico pro-

duz colorações geralmente pardas, algumas vezes acompanhadas de avermelhado pallido, mas nunca a coloração violete que dão alguns alcaloides.

Com o bichromato de potassio e acido sulfurico obteve-se em geral a côr verde-pardacenta ou verde pura, e nunca tinta violete (que dá a *strychnina*).

O acido sulfurico e o bromo córam as mais das vezes de pardo; e só em casos raros de avermelhado.

O acido sulfurico concentrado e o assucar dão com as ptomanias, nos solutos procedentes dos residuos amylalcoolicos, uma coloração avermelhada.

O acido sulfoselenico, a quente, córa algumas vezes de violete-avermelhado os residuos dos solutos amylalcoolicos, o que poderia dar margem a uma confusão com a solanina; mas esta coloração não se observa de modo algum pelo tratamento com acido sulfurico alcoolisado, o que permite distinguir immediatamente a ptomaina do alcaloide vegetal acima referido.

O reagente de FROEHDE córa-se d'azul com alguns residuos dos solutos amylalcoolicos e ethercos, e uma só vez tomou uma coloração violete, podendo dar margem a uma confusão com a morfina. Com os solutos dos residuos benzenicos e chloroformicos fica geralmente pardo ou verde-pardacento.

Só algumas vezes se observaram effeitos toxicos sobre as rans experimentando com os alcaloides cadavericos procedentes dos residuos amylalcoolicos, e não com os que foram isolados por meio da benzina, chloroformio e ether de petroleo.

II

No mesmo sentido dos trabalhos do dr. GRAEBENER e n'um intuito semelhante foram realisadas em 1887 importantes investigações por BROUARDEL, OGIER e MINOVICI no Laboratorio de toxicologia da Prefeitura de Policia de Paris (1).

(1) Na ultima edição allemã do seu Tratado de toxicologia, DRAGENDORFF dá noticia d'estas investigações, mas dum modo muito succinto.

A nossa analyse, baseada sobre publicações recentes, é muito mais minuciosa.

O plano dos estudos d'estes auctores foi analysar, sob o ponto de vista especial da investigação dos alcaloides, e adoptando um methodo tão geral quanto possivel, as visceras principaes (figado e rins) de individuos não envenenados, escolhidos em estados de conservação muito diversos; realizar sobre os residuos obtidos as reacções de mais valor, empregadas para revelar a existencia dos alcaloides toxicos importantes, e observar se as ptomainas contidas n'estes residuos davam reacções comparaveis ás dos alcaloides.

Fazendo estas investigações com um fim exclusivamente tecnico, não foi intento dos auctores citados, como o não fora o do dr. GRAEBENER, isolar as ptomainas (quereriam antes achar um meio seguro de evitar completamente a sua presença); mas sim o de applicar a residuos contendo ptomainas, e não alcaloides vegetaes, as principaes reacções utilizadas na pesquisa d'estes ultimos.

O methodo usado para a extracção das ptomainas foi o empregado correntemente por OGIER para a separação dos alcaloides vegetaes, methodo que é uma combinação do processo de STAS com o de DRAGENDORFF: extrahem-se os alcaloides em massa, seguindo o methodo de STAS, por meio do ether em presença do bicarbonato de sodio; depois elimina-se o ether, e procede-se, sobre o residuo d'esta operação, á separação dos alcaloides segundo o methodo de DRAGENDORFF, isto é, esgota-se *em solução acida* o residuo pelo ether de petroleo, pela benzina e chloroformio; e, em seguida, em soluto alcalinizado pela ammonia, pelos mesmos solventes e depois pelo alcool amylico.

Além d'estes tratamentos, procedeu-se á agitação do liquido primitivo, esgotado pelo ether, com o alcool amylico, afim de isolar a morphina.

Os residuos obtidos foram tratados por um certo numero de reagentes, como se se procurasse determinar os alcaloides vegetaes toxicos. Os reagentes foram os seguintes: reagente de BOUCHARDAT (iodeto de potassio iodado) e reagente de MAYER (iodeto de mercurio e potassio), como reagentes geraes dos alcaloides; o ferricyaneto de potassio e o perchloreto de ferro, considerados por BROUARDEL e BOUTMY como reagentes geraes das ptomainas; o reagente de FROEHDE (sulfomolybdato de sodio), proprio para reconhecer a morphina pela coloração vio-

lete que com ella se produz; o reagente de MANDELIN (sulfovanadato d'ammonio), que dá com a estrychnina uma coloração violete e com a colchicina uma côr verde; o reagente de LAFON, isto é, sulfoselenito d'ammonio, que cora de verde a codeina e morphina; o bichromato de potassio e acido sulfurico, que com a estrychnina produzem uma coloração violete; o acido iodico, que é reduzido pela morphina, ficando o iodo livre; a agua iodada, que cora d'azul a narceina; o acido sulfurico alcoolisado e o perchloreto de ferro, que produzem coloração verde com a digitalina; o perchloreto de ferro, reagente que dá com a morphina, quando sufficientemente pura, uma coloração azul; o acido azotico de densidade 1,4, que dá colorações bastante nitidas com a morphina, brucina e colchicina; e, emfim, o acido nitrico e a potassa alcoolica, por meio dos quaes se obtem uma coloração violete caracteristica com a atropina (reacção de VITALI).

D'esta enumeração se vê que foram usados os reagentes mais importantes para caracterisar os principaes alcaloides.

As experiencias foram feitas sobre 25 cadaveres, desde aquelles em que a putrefacção não tinha ainda começado, até outros em que estava extremamente adiantada, tendo a exhumacção sido realisada vinte e sete mezes depois da morte.

D'esta longa serie de trabalhos, abrangendo milhares de observações, deduziram-se resultados importantes, que, nas suas linhas geraes, confirmam os já obtidos pelo dr. GRAEBENER, e que passamos a enumerar.

D'um modo geral pôde dizer-se que os residuos extrahidos quer do figado quer dos rins do mesmo cadaver têm propriedades analogas e as mesmas reacções.

Dos vehiculos empregados para a separação dos alcaloides é o alcool amylico que dá residuos mais abundantes, quando ha putrefacção. Depois d'este são a benzina e o chloroformio, em solução acida, que extrahem maior quantidade de materias alcaloidicas; em solução alcalina, os residuos da evaporacção da benzina e do chloroformio são geralmente insignificantes. O ether de petroleo não deixa em regra residuos alguns.

Nos residuos obtidos encontram-se quasi sempre materias precipitando pelos reagentes de MAYER e de BOUCHARDAT; n'um caso, que se referia a um cadaver que não apresentava vestigios

de putrefacção essas mesmas reacções faltaram. Os precipitados eram muito pequenos ou quasi nullos quando a putrefacção não tinha começado ou apenas se achava iniciada.

Os residuos obtidos são amarelllos, pardo-claros ou pardos: têm geralmente cheiro forte e desagradavel; são, pela maior parte, solidos; alguns, comtudo, apresentam-se sob a forma de gottas oleosas; têm geralmente reacção fortemente alcalina ao papel de tornesol.

A quantidade de ptomainas varia muito com o estado de putrefacção. Estas já são bastante sensiveis depois de dois a quatro dias de putrefacção, á temperatura do estio; augmentam depois á medida que a putrefacção avança, parecendo que as doses mais consideraveis se encontram depois duma putrefacção franca de oito a vinte dias. Nota-se, porém, que as quantidades de ptomainas além de certos limites, em vez de augmentarem, são muito menos consideraveis que nos estadios acima indicados, tendo-se observado que os cadaveres de dois annos e mais dão já poucos alcaloides cadavericos. Deve, comtudo, dizer-se que estas apreciações são muito vagas, porque a putrefacção depende duma multidão de factores diversos.

Passando agora a apreciar o valor dos reagentes usados para a investigação dos alcaloides vegetaes, observaram os auctores citados os factos seguintes que têm uma grande importancia na toxicologia.

Dos dois reagentes geraes usados, o mais sensivel é, sem duvida alguma, o reagente de BOUCHARDAT.

O perchloreto de ferro nunca deu nenhuma coloração com as ptomainas; é, pois, um excellentre reagente para a morfina, com a qual dá coloração azul.

A potassa alcoolica junta aos residuos oxydados pelo acido azotico nunca deu uma coloração violete como dá a atropina (reacção de VITALI). E', por isso, tambem um bom reagente para este alcaloide.

Tambem o acido nitrico nunca deu coloração violete comparavel á que se produz em presença da colchicina. Deve reputar-se, por consequente, este acido muito proprio para a determinação do referido alcaloide.

O acido azotico só produz, as mais das vezes, sobre os

residuos, colorações amarellas ou alaranjadas, muito menos vermelhas do que as que se obtêm com a brucina, mas que se podem confundir, até certo ponto, com as que dariam vestígios de morphina. E', pois este reagente proprio para a brucina, mas de pouco valor para a morphina.

Com o bichromato de potassio e acido sulfurico, apenas uma unica vez se obteve uma côr violacea, analoga á que dariam vestígios de estrychnina.

O emprego dos reagentes contendo um grande excesso d'acido sulfurico (reagente de FROEHDE, de MANDELIN e de LAFON e FERREIRA DA SILVA) torna-se incerto pela presença das ptomainas. Obtêm-se com effeito, as mais das vezes, colorações variaveis, pardas, avermelhadas, azuladas, ou violaceas, quasi sempre identicas áquellas que daria o acido sulfurico só.

As colorações violaceas com o reagente de FROEHDE podem até certo ponto fazer suspeitar a presença da morphina; devemos, porém, acrescentar que o uso d'outros reagentes, como o de LAFON e FERREIRA DA SILVA, poderá fazer dissipar o perigo da confusão.

Certos residuos cadavericos deram com o acido sulfurico alcoolisado e o perchloreto de ferro cores esverdeadas que poderiam ser confundidas com a que dá a digitalina.

Estes ultimos reagentes, por consequente não são d'uma segurança absoluta; e é preciso que o perito chimico esteja prevenido prudentemente contra as causas de erro que podem resultar d'estas analogias de coloração.

Os auctores fazem muito bem notar, contudo, que se não devem exagerar estas causas d'erro.

“Estas reacções coradas, dizem elles, verificadas sobre residuos contendo só ptomainas, reacções que podiam ser confundidas com as de certos alcaloides vegetaes, nunca foram tão francas, tão evidentes, como o teriam sido com as bases vegetaes puras. Nunca um perito consciencioso concluiria formalmente pela presença d'um alcaloide vegetal toxico, apoiando-se unicamente sobre observações tão vagas; procuraria primeiro purificar os residuos de maneira a tornar os resultados mais nitidos; não se contentaria com uma unica reacção, mas diligenciaria accumular um conjuncto de provas, comparando os caracteres chimicos com os resultados da experimen-

tação physiologica, com as observações da autopsia, com os documentos relativos aos symptomas que precederam a morte,„.

“Em fim (continuum) os alcaloides, d'accordo com o nosso methodo de separação, não podem encontrar-se em todos os residuos indistinctamente, por isso que tal methodo está organizado de modo a estabelecer uma especie de classificação ou separação em grupos d'estes alcaloides. Portanto, para tirar qualquer conclusão não é sufficiente observar uma reacção córada indifferentemente em qualquer dos residuos; é essencial que a reacção indicativa de tal ou qual alcaloide se manifeste com os residuos que devem conter este alcaloide, e não com os outros; bem entendido que é sempre preciso ter presente a reserva de que a separação dos alcaloides pelo metodo de DRAGENDORFF e OGIER não pôde ser considerada como absoluta,„.

Por isso pensam que os reagentes empregados na investigação dos alcaloides não têm todos o mesmo valor, dando alguns com as ptomainas reacções parecidas com as de certos alcaloides vegetaes; mas (accrescentam): “como estas reacções são sempre pouco nitidas; como uma só reacção córada não poderia ser sufficiente para permittir a um perito consciencioso formular conclusões precisas; como taes conclusões só devem ser estabelecidas sobre um conjuncto de caracteres chimicos e physiologicos, que rarissimas vezes se ajustarão no seu complexo com os dos alcaloides animais, vê-se que em realidade as probabilidades d'erro são infinitamente pequenas,„.

Se nos residuos existem realmente alcaloides vegetaes a par das ptomainas, concebe-se que estas possam mascarar as reacções proprias d'aquelles. Assim, por exemplo, se a um residuo contendo vestigios de morphina se juntar o reagente de FROEHDE, deveria manifestar-se a coloração violete indicativa d'aquelle alcaloide; mas, se junto a este ultimo existem ptomainas, dando com o referido reagente uma coloração parda mais ou menos intensa, pôde ser que esta segunda coloração obste a que se reconheça com nitidez a primeira.

Na pratica é isto que deve acontecer as mais das vezes.

E', pois, indispensavel purificar quanto possivel os residuos; separando os alcaloides das ptomainas.

Infelizmente uma separação completa das ptomainas é as mais das vezes impossivel ou muito difficil.

BROUARDEL, OGIER e MINOVICI lembram, em primeiro lugar, que muitos alcaloides de putrefacção são destruidos e se resinificam por dissolução no acido chlorhydrico, emquanto que os alcaloides verdadeiros ficam inalterados: póde-se, pois, aconselhar a filtração e evaporação consecutiva da solução chlorhydrica do alcaloide no vacuo, em presença da cal viva.

Em segundo lugar, é um facto averiguado a alterabilidade das ptomainas ao contacto do oxygenio do ar. Com effeito, examinando os solutos chlorhydricos dos residuos, immediatamente á sua extracção e alguns dias depois, nota-se que os reagentes geraes produzem precipitados muito menores n'este ultimo caso. Eis, pois, um processo de separação que póde ser applicado aos alcaloides vegetaes, quando estes se não oxydarem. Estas separações, comtudo, quasi nunca são absolutas, e ha difficuldades reaes a vencer para obter residuos de alcaloides inteiramente purificados.

Este longo estudo de que temos dado conta termina pela seguinte conclusão.

“Em fim, deve-se observar que as ptomainas são causas de erros importantes na investigação toxicologica dos alcaloides vegetaes. Mas pensamos que estas causas d'erro têm por effeito principal tornar muitas vezes difficil, e algumas vezes impossivel, a caracterisação d'alcaloides existentes realmente nos residuos; nas mãos d'um perito consciencioso, habituado a avaliar a intensidade e o valor das reacções e a não tirar conclusão alguma senão quando póde basear a sua opinião n'um conjuncto de factos concordantes, não cremos que a presença das ptomainas possa falsear os resultados até ao ponto de fazer admittir erradamente a existencia d'um alcaloide vegetal „.

Os auctores rematam com a seguinte phrase: “Para resumir este longo trabalho diremos, que os nossos erros n'esta difficil materia da investigação dos alcaloides vegetaes têm por effeito, muito mais fazer considerar como innocente um culpado, do que fazer condemnar um innocente „ (1).

(1) P. BROUARDELET J. OGIER. — *Le laboratoire de toxicologie: méthodes d'expertises toxicologiques; travaux du laboratoire*. Paris, 1891, p. 119-152. Os auctores do trabalho analysado no texto tinham publicado um resumo no *Bulletin de l'Académie de Médecine*, par MR. BERGERON et A. PROUT, tomo XVII, n.º 26, Séance du 28 Juin 1887 — Paris, 1887, sob o titulo: *Les ptomaines au point de*

Esta ultima asserção não pôde ser tomada á lettra, mas sim como meio de esclarecer mais as ideias anteriormente expostas. No fundo é incorrecta; com effeito, o perito toxicologista não tem que ver com a culpabilidade ou innocencia d'este ou d'aquelle; dá á justiça as suas informações, baseando-se no resultado das investigações technicas que tem de realizar d'accordo com os preceitos da sciencia e em dados authenticos que lhe são fornecidos. Póde a sua conclusão ser negativa, e nem por isso se deve admittir desde logo que não exista veneno, por isso que são limitados, e por vezes imperfeitos, os nossos actuaes meios de investigação, sobretudo na questão delicada dos alcaloides vegetaes; os indicios poderão em tal caso ser tão graves que se não deva affastar a hypotese de culpabilidade. Póde o resultado ser positivo e não ser licito, por isso só, concluir pela existencia d'um crime (accidentes, trocas de medicamentos, etc.). A' justiça compete decidir sobre a questão de culpabilidade ou innocencia, tendo em vista o conjuncto de todas as provas e indicios.

III

Refere-se DRAGENDORFF muito rapidamente ao relatorio da Commissão italiana encarregada do estudo das ptomainas e não relata os resultados consignados n'esse relatorio. Preencheremos essa lacuna.

A *Commissão italiana das ptomainas* foi nomeada por decreto de 11 de abril de 1880 pelo governo italiano, afim de estudar até que ponto as descobertas de SELMI invalidavam a segurança dos methodos usados na toxicologia para a investigação dos alcaloides. (1)

vue des causes d'erreur dans les recherches toxicologiques. O Dr. ROUSSY no n.º 64 (15 Octobre, 1888) da *Revue des sciences médicales en France et à l'étranger*, analysa este trabalho (p. 738-739).

(1) Eis o texto do Relatorio que precede o decreto e este ultimo, bem como o programma adoptado pela commissão para os seus trabalhos.

RELAZIONE A S. M. DEL MINISTRO GUARDASIGILLI PRESENTATA IN UDIENZA DELL' 11 APRILE 1880 SUL REGIO DECRETO COL QUAL VENNE ISTITUITA UNA COMMISSIONE PER COMPIERE ALCUNI STUDI ED EXPERIMENTI RELATIVI ALLA PROVA GENERICA NEI REATI DI VENEFICIO. *Sire.*—Uno dei più ardui problemi dei quali la Giustizia penale chiede alla scienza una pronta e sicura soluzione, è

A Comissão, a principio presidida pelo proprio SELMI, e depois da morte d'este (1881) por CANNIZARRO, era composta dos Srs. professores GUARESCHI, MORIGGIA, MOSSO, PATERÒ, SPICA e TOSCANI. Em 1885 publicou um relatorio com o titulo *Relazione delle esperienze fatte nel laboratorio speciale della commissione ammessa all' Istituto chimico della R. Università di Roma sulle così dette ptomaine in riguardo alle perizie tossicologiche*, escripto pelo dr. F. MARINO-ZUCO, no qual são relatadas certas investigações importantes.

Segundo as instruções recebidas por intermedio do presidente da Comissão, occupou-se este chimico, desde 1882 até Março de 1885, de determinar praticamente se, nas condições exactas em que se fazem os exames toxicologicos, existem nos cadaveres substancias que possam induzir em erro os peritos.

quello che si riferisce agli elementi di prova generica nei procedimenti per veneficio.

La tossicologia si trova oggi in uno stato di profunda e deplorabile confusione in ordine specialmente ai veleni cadaverici. Le ptomaine che si producono spontaneamente nel cadavere dell'uomo e degli animali hanno tale rassomiglianza col curaro, colla cineina, colla nicotina ed altre basi organiche, che può sorgere il terribile dubbio dell' impunità dell' assassino; perchè le piccole dosi, pur sufficienti ad uccidere, possono troppo facilmente confondersi coi principii velenosi che si sviluppano normalmente nel cadavere.

Molti e pur troppo recenti furono i casi nei quali alle inquiete ed insistenti indagini del Giudice penale la scienza non seppe rispondere che opponendo le sue incertezze ed i suoi dubbi, e la giustizia dovette piegare la testa impotente ad ogni riparazione.

Non mancano certo nè altrove, nè in Italia, dove le discipline medico-legali ebbero la culla e non interrotte tradizioni di opere e di studi, i valorosi che s'adoprarono e si adrono tuttavia in torno a questo grande problema; ma i loro sforzi, per quanto animosi, non hanno potuto ancora dar promessa di un pronto e sicuro risultato.

Importa una lunga e preordinata serie di esperimenti; un sistema ben determinato di investigazioni; la certezza che gli elementi di fatto siano constatati com criterii ben determinati con chiarezza e precisione: e che finalmente da un complesso ricco ed abbondante di elementi si abbiano a dedurre quelle leggi che diano norma e ragione sicura nei singoli casi al perito ed al Giudice.

Tutto ciò non mi parve ci potesse così facilmente e sollecitamente raggiungere, attendendo dal tranquillo e modesto laboratorio di un privato, per quanti pur siano i sacrifici da lui sostenuti, i risultati de'suoi sforzi individuali. Mi parve invece che se vi è caso nel quale il Governo debba prestare ausilio ed incoraggiamento all'opera dello scienziato, sia codesto in cui, a nome della sicurezza sociale, gli è domandato un altissimo ufficio di pubblica tutela.

Nel fine pertanto di tradurre in atto l'esposto concetto, sembra opportuno di affidare ad una Commissione composta de persone note per la loro speciale competenza nelle discipline della medicina legale, delle scienze alla medesima ausiliarie, l'incarico di procedere agli studi ed agli esperimenti necessari alla soluzioni del grave problema.

O relatorio divide-se em duas partes: na primeira são expostas as experiencias feitas sobre substancias frescas, e na segunda as que recahiram sobre cadaveres em plena putrefacção. Os methodos usados para a extracção dos alcaloides foram primeiro o de STAS, e depois o de DRAGENDORFF. As materias frescas sobre as quaes se experimentou foram ovos, cerebro e cerebello, figado, baço, rins, pulmões, coração e sangue.

Com a albumina do ovo obteve-se, usando os dois methodos de extracção, vestigios apenas apreciaveis d'um corpo basico, tendo sido necessario empregar, para obter estes vestigios de base, a materia de cem ovos. Com as gemmas foram maiores as quantidades obtidas pelo methodo de STAS e relativamente importantes pelo de DRAGENDORFF.

Para se poder determinar se a existencia d'este corpo

A tale affetto prego V. M. a volersi degnare di accordare la sovrana sua sanzione all'unito Decreto.

UMBERTO I, PER GRAZIA DI DIO E PER VOLONTÀ DELLA NAZIONE RE D'ITALIA. — Ritenuta la convenienza di nominare una Commissione per lo studio e gli esperimenti necessari a stabilire norme sicure relativamente alla prova generica nei reati di veneficio;

Sulla proposta del Nostro Guardasigilli Ministro Segretario di Stato per gli affari di Grazia e Giustizia e dei Culti;

Abbiamo decretato e decretiamo:

Articolo 1. — E' istituita una Commissione con l'incarico di compiere gli studi e gli esperimenti che essa ravviserà più opportuni nel fine di stabilire gli elementi sicuri per accertare la prova generica nei reati di veneficio; e specialmente per determinare i caratteri differenziale tra le vere e proprie sostanze venefiche e quei principii velenosi, che normalmente si sviluppano nei cadaveri.

Articolo 2. — La Commissione é composta dei Signori:

1 — Lazzaretti cav. Giuseppe, professore di medicina legale presso l'università di Padova;

2 — Moriggia cav. Aliprando, professore de fisiologia sperimentale presso l'università di Roma;

3 — Mosso Angelo, professore di materia medica sperimentale presso l'università di Torino;

4 — Paterno cav. Emanuele, professore di chimica presso l'università di Palermo;

5 — Selmi comm. Francesco, professore di chimica e direttore della scuola di farmacia a Bologna;

6 — Toscani cav. David, professore di medicina legale presso l'università di Roma.

Il nostro Guardasigilli Ministro Segretario di Stato per gli affari di Grazia e Giustizia e dei Culti é incaricato della esecuzione del presente Decreto.

Dato a Roma, li 11 aprile 1880. — UMBERTO. — *T. Villa.*

LAVORI DELLA COMMISSIONE ISTITUITA PER COMPIERE STUDI ED ESPERIMENTI RELATIVI ALLA PROVA GENERICA NEI VENEFICI. — Con decreto reale in data dell' 11 aprile 1880, venne istituita una Commissione con incarico di compiere gli studi e gli esperimenti opportuni nel fine di stabilire elementi sicuri

basico poderia obstar ao reconhecimento d'um alcaloide, foram feitas misturas de albumina e de gemma do ovo com strychnina na proporção de dois decigrammas d'este alcaloide para tres kilos de materia. A strychnina pôde ser reconhecida e doseada nitidamente em ambos os casos, mas com maior perda na experiencia feita com a gemma dos ovos.

Sobre as materias já sujeitas ao tratamento pelo methodo de STAS procedeu-se de novo á extracção pelo methodo de DRAGENDORFF, cam o fim de, ou obter os vestigios de strychnina que tinham escapado na operação anterior, ou ter reacções completamente negativas no caso de não existirem mais bases nas materias primas.

Os resultados d'estas experiencias foram do molde a impressionar o experimentador. Obtiveram-se, com effeito, pela

per accertare la prova generica nei reati di veneficio; e specialmente per determinare i caratteri differenziali tra le vere e proprie sostanze venefiche e quei principii velenosi, che normalmente si sviluppano lei cadaveri.

I Commissari, incominciando i loro lavori, si riunirono il 27 giugno decorso nel ministero di grazia e giustizia e quivi tennero varie adunanze, nelle quali dopo di essersi costituiti nominando a presidente il comm. professore FRANCESCO SELMI e a segretario il professore ANGELO MOSSO, discussero dei mezzi coi quali essi avrebbero potuto convenientemente adempiere all'ufficio loro affidato.

Quindi per stabilire di comune accordo un programma cui attenersi nelle indagini, formularono i seguenti problemi, riservandosi di ampliare o di modificare i medesimi secondo lo sviluppo dei lavori e le intelligenze da prendersi in una seconda convocazione.

1.º — Cercare in cali condizioni del cadavere si formino sostanze venefiche; determinarne la natura e stabilire i caratteri chimici o fisiologici per distinguerle dagli alcaloidi vegetali e da altre sostanze velenose di natura organica.

2.º — Cercare se e come si svolgono prodotti venefici nelle parti di cadaveri conservate nell'alcool a norma di quanto si usa per le perizie e controperizie.

3.º — Quale sia la dose minima di veleno capace di uccidere un animale, e se questa dose sia reperibile nell'animale stesso mercè l'analisi chimica.

4.º — Modificazione degli effetti fisiologici prodotti dalle sostanze venefiche in riguardo alla loro dose, al modo di amministrazioni ed alla specie degli animali.

5.º — Cercare quale è la quantità de una data sostanza venefica che si può estrarre da un animale in rapporto a quella che gli fu somministrata per produrne la morte.

6.º — Determinare la resistenza e le modificazioni che possono subire veleni durante il processo putrefattivo.

7.º — Se la costituzione chimica delle sostanze venefiche può essere alterata dalle operazioni occorrenti per estrarle dai cadaveri e purificarle.

8.º — In qual modo e fino a qual punto negli-estratti cadaverici le materie eterogenee che rimangono unite alle sostanze velenose propinate influiscano per modificarne le reazioni chimiche e le proprietà fisiologiche.

9.º — Quali modificazioni negli effetti fisiologici e nelle reazioni chimiche siano prodotte dalla mescolanza di due o più veleni.

exhaustão com o chloroformio alcalino, materias basicas semelhantes ás que tinham sido extrahidas, nas analyses feitas pelo methodo de DRAGENDORFF, das materias não adicionadas de *strychnina*.

D'aqui se concluiu que nas substancias analysadas não preexiste base alguma, e que a base encontrada resulta da acção dos acidos empregados no methodo d'extracção sobre qualquer substancia existente em maior quantidade na gemma do que na clara do ovo.

N'esta ordem de ideias, MARINO-ZUCO exaggerando a quantidade de acido sulfurico e a duração da extracção na pratica do methodo de DRAGENDORFF, obteve a referida base em quantidade sufficiente para lhe fazer a analyse. Esta base era a *nevrina* e resultaria do desdobraimento das lecitinas. Pôde até, certo ponto, mascarar as reacções dos alcaloides vegetaes.

Operando directamente sobre a lecitina (extrahida da gemma dos ovos) com os mesmos methodos de extracção, resultou que esta se comporta como o amarello do ovo, dando uma base, a qual em parte se extrahé pelos dissolventes e em maior quantidade fica nos liquidos aquosos das extracções.

D'aqui se concluiu que a acção dos acidos empregados nos methodos toxicologicos sobre visceras frescas, se reduz á decomposição parcial das lecitinas.

As outras experiencias que se fizeram sobre os órgãos pareceram confirmar este modo de ver; as visceras que dão sempre com os methodos d'extracção maiores quantidades da base, offerecendo as reacções dos alcaloides, são sempre as mais ricas em lecitinas. Assim se obtiveram quantidades moderadas pelo tratamento da massa encephalica, do sangue e do figado, e quantidades pequenissimas do pulmão e coração.

No tratamento do figado e do baço encontrou-se, alem da base costumada, uma outra que era extrahida pelo ether, depois de se ter alcalinizado o soluto chlorhydrico pelo bicarbonato de soda. O sulfato acido e o chlorhydrato d'esta base apresentaram fluorescencia violeta; os reagentes geraes comportavam-se com os seus saes como com os saes de quinina, mas a acção dos reagentes especiaes era muito diversa, particularmente a do chloro e ammoniaco, que em vez de produzirem coloração verde davam só precipitado branco.

D'ahi concluiu o analysta que este alcaloide era a *chinoisina animal*, já estudada por BENCE JONES e DUPRÉ. A quantidade d'esta base era tão minima que nem se pôde fazer a sua analyse quantitativa, nem estudar mais profundamente os seus caracteres.

Comparando as quantidades da base ordinaria (nevrina) obtidas pelos dous methodos de STAS e de DRAGENDORFF, observa-se que com o primeiro methodo se obtêm sempre porções minimas de base e com o segundo quantidades importantes.

A nevrina é insolúvel nos solventes ordinarios, como o ether, o ether de petroleo, a benzina e o chloroformio; nas condições de extracção dissolve, porem, grande quantidade de materias gordas extractivas, e é, por meio d'estas, transportada para os solventes.

À parte esta base, não existem nos órgãos alcaloides em quantidade tal que se lhes possa attribuir alguma importancia practica, não podendo de qualquer forma embaraçar as experiencias toxicologicas.

Os estudos feitos nas visceras em plena putrefacção recahiram sobre quatro cadaveres. D'um d'elles foram feitas amostras separadas: 1.º dos musculos da coxa, perna e braço; 2.º da massa encephalica; 3.º do intestino, estomago e esophago, com os respectivos contentos; 4.º dos pulmões e coração; 5.º do figado, baço e rins. Foram feitas cinco extracções separadas, usando do methodo de DRAGENDORFF, e empregando apenas como solventes, o ether de petroleo, a benzina e o chloroformio, excepto na ultima analyse.

Dos outros tres cadaveres (n.º 2, 3, 4), fez-se uma amostra unica, comprehendendo todas as visceras acima indicadas. O fim que se teve em vista foi operar sobre uma massa consideravel de visceras de todas as especies, em condições muito mais desfavoraveis do que nos casos de toxicologia ordinarios, de modo a acumular, quanto fosse possivel, as bases cadavericas nos extractos.

Às visceras do cadaver n.º 4 juntaram-se cinco centigrammas de strychnina, afim de determinar se este veneno poderia ser reconhecido n'um cadaver em plena putrefacção, e em que condições. Para operar em circumstancias mais desfavoraveis, o unico solvente empregado n'esta analyse foi o chloroformio;

d'esta maneira as materias extractivas accumular-se-hiam em quantidade consideravel nos residuos.

Em todas estas investigações, os extractos obtidos pela evaporação dos solventes que serviram á exhaustão dos liquidos acidos, ainda mesmo quando eram abundantes e muito côrados, não davam com os reagentes gerais dos alcaloides nenhuma reacção, ou apenas vestigios despreziveis.

Os residuos da evaporação dos solventes que serviram á exhaustão dos liquidos alcalinizados pela ammonia, como se pratica no methodo de DRAGENDORFF, depois de tratados pelo acido chlorhydrico diluido e evaporados, deixavam residuos geralmente bastante abundantes, xaroposos, côrados, pela maior parte soluveis na agua, e dando as reacções geraes dos alcaloides com o reagente de MAYER, de DRAGENDORFF, com o iodeto de cadmio e de potassio, etc.

O residuo da evaporação dos chlorhydratos ptomainicos, diluido em agua e tratado pelo bicarbonato de soda, ficou, em todos os casos, ulteriormente insolavel, pela maior parte, no mesmo vehiculo que primeiro o tinha extrahido, exactamente como acontecia com a base que fôra extrahida das visceras frescas⁽¹⁾; somente, no caso de que se trata, a porção era sempre menor, consistindo a maior parte do residuo em materias extractivas. A base nunca pôde ser obtida em quantidade sufficiente para se poder proceder á sua analyse quantitativa.

No cadaver n.º 2 notou-se, comtudo, que, pelo mesmo tratamento effectuado sobre o residuo benzenico, o solvente extrahia ainda, depois da acção do bicarbonato de soda, uma substancia alcaloidea. Pôde reconhecer-se com certeza que esta substancia era a quinina, tendo-se verificado nitidamente as reacções caracteristicas (crystalisação do sulfato, fluorescencia azul dos solutos acidulados por acido sulfurico, solubilidade na benzina, coloração verde com o chloro e ammoniaco, coloração vermelha com o ferricyaneto de potassio) d'este alcaloide. O doente a

(1) Isto seria devido a não ser este chlorhydrato decomponivel pelo bicarbonato de soda, não ficando por isso a base livre, e não sendo por tal motivo arrastada em solução pelo solvente empregado, por ser mais soluvel na agua do que n'este solvente; os chlorhydratos dos alcaloides vegetaes são, pelo contrario, decompostos nas mesmas condições (*Relazione delle esperienze*, etc., p. 24, 42 e 48).

que pertenciam as visceras tinha tomado um sal de quinina antes da morte.

Na analyse das visceras do cadaver n.º 4, onde existia um alcaloide vegetal, o mesmo phenomeno se observou; e, depois de tres tratamentos pelo bicarbonato de soda e exhaustão por meio do chloroformio, chegou-se a obter um residuo alguma coisa amarellado, sobre o qual se poderam effectuar todas as reacções caracteristicas e geraes que servem para reconhecer a *strychnina*.

O relator da commissão apresenta, entre outras, as seguintes conclusões:

1.^a Os liquidos empregados para a extracção dos alcaloides, no tratamento das visceras pelos methodos usuaes, contêm sempre uma base que é extrahida dos liquidos alcalinos por meio dos solventes ordinarios, e que tem um caracter constante, a saber: depois do tratamento do seu *chlorhydrato* pelo bicarbonato de soda fica insolúvel nos mesmos solventes que primeiro tinham sido usados para a sua dissolução; fórma um *chloroaurato*, pouco soluvel na agua fria, muito na agua quente, e um *chloroplatinato* extremamente soluvel. Esta base *parece* ser a *nevrina*, que se obteve pelo tratamento das substancias frescas; os seus caracteres são muito semelhantes, e como ella pode ser eliminada.

2.^a Os *chlorhydratos* dos alcaloides vegetaes (*strychnina*, *quinina*, etc.) distinguem-se dos da base precedente, por que, dissolvidos em agua, tratados por bicarbonato de soda e exhaustidos de novo pelos solventes, abandonam a estes ultimos o alcaloide vegetal quando este existe.

3.^a As experiencias feitas não permitem affirmar que na putrefacção se não possam formar outros alcaloides, alem da *nevrina*; mas póde affiançar-se que, nas condições exactas em que se encontra o toxicologista, tratando de cadaveres sepultados na terra e operando sobre quantidades limitadas de visceras, não se encontram taes alcaloides em quantidades apreciaveis.

4.^a Provavelmente os vestigios de bases, que se encontram sempre depois do tratamento com bicarbonato de soda, representam aquelles alcaloides que nas diversas condições de putrefacção se poderão produzir em quantidades mais importantes.

A theoria enunciada pelo relator da commissão italiana, segundo a qual as chamadas *ptomainas* de SELMI seriam em grande parte constituídas por nevrina, não é em toda a sua nitidez justificada por trabalhos ulteriores, como teremos occasião de mostrar no seguimento d'esta exposição.

Este importante trabalho mostrou d'um modo bem claro a possibilidade de extrahir a *strychnina* e a *quinina* de visceras em pleno estado de putrefacção, e forneceu algumas noções de valor sobre a purificação dos residuos obtidos na investigação toxicologica dos alcaloides.

Não são tambem para se terem em menos consideração os resultados que se referem á funesta influencia que pôde ter na investigação dos alcaloides a quantidade excessiva d'acido, particularmente d'acido sulfurico, no processo de DRAGENDORFF. (1)

Já outros chimicos italianos, entre os quaes GUARESCHI e MOSSO, PATERNÒ, SPICA e COPPOLA tinham, em trabalhos dignos de apreço, chegados a esta mesma conclusão, e até consignado a ideia de que o methodo de DRAGENDORFF, tal como foi formulado pelo seu auctor, devia ser absolutamente abandonado nas investigações toxicologicas, considerando-lhe sempre preferivel o de STAS. (2)

BRIEGER, nos seus estudos sobre as *ptomainas*, associa-se tambem a estes reparos contra o emprego do acido sulfurico (3), muitos annos antes já formulados e reduzidos ao seu verdadeiro valor pelo eminente chimico belga STAS. (4)

Sem levar tão longe esta critica, é necessario acceitar o fundo de verdade que n'ella se contem, evitando na extracção dos alcaloides o excesso d'acidos fortes. Cumpre tambem effe-

(1) Na 2.^a edição franceza do *Manuel de toxicologie* de DRAGENDORFF, já citada no começo d'estes artigos, recommenda-se o emprego de 15 cc. de acido sulfurico diluido a $\frac{1}{15}$ para cada 100 cc. da mistura das visceras (pag. 159).

(2) Il metod^o di *Dragendorff* deve essere assolutamente abbandonato nelle ricerche tossicologiche e è preferibile quello di *Stas-Otto* (GUARESCHI e Mosso).

(3) « Dagegen läuft man allerdings bei der Operation mit Schwefelsäure, welche das DRAGENDORFF'sche Verfahren erheischt, leicht Gefahr, Kunstproducte zu schaffen, da sich, wie *Guareschi und Mosso* vor Kurzem auch hervorgehoben haben, die Einwirkung dieses kräftigen Reagens auf thierische Gewebe gar nicht controliren lassen ». BRIEGER (L.) *Ueber Ptomaine* — Berlin, 1885, p. 67).

(4) A pag. 99 das suas — *Recherches médico-légales sur la nicotine*, Bruxelles, 1852, p. 99.

ctuar as evaporações a temperaturas pouco elevadas para não determinar a destruição ou alteração d'alguns d'esses alcaloides.

O proprio DRAGENDORFF, apesar de declarar, ao referir-se a estas criticas, que nada indica que elle tenha cahido nos erros n'ellas consignadas (1) e que é necessario aguardar mais exactas indicações sobre estes factos para lhes dar a devida importancia (2), fez a devida justiça a estas apreciações, modificando o seu primitivo methodo no sentido de diminuir a quantidade de acido a adicionar ás materias suspeitas (3).

IV

A referencia que temos feito aos trabalhos mais recentes, (4) tendentes a determinar com precisão a influencia que podem ter as ptomainas na determinação dos alcaloides vegetaes, não nos pôde dispensar por fórmula alguma de alludir aos numerosos e importantissimos estudos que sobre este assumpto foram feitos por SELMI, a quem são devidas as noções principaes que, no dominio da toxicologia, possuímos sobre a doutrina das ptomainas.

São muito variadas as publicações de SELMI, que durante toda a sua vida não cessou de se occupar do interessante capitulo de toxicologia que elle creou. Seria extensa uma analyse de todos estes trabalhos; por isso limitar-nos-hemos, no que vae dizer-se, a expôr o resumo das conclusões a que conduziria um exame minucioso das suas memorias. Este resumo, de resto, foi feito pelo proprio auctor e a elle nos soccorremos n'esta exposição.

Diversificam muito as ptomainas encontradas nas investigações chimico-legaes e nos estudos de laboratorio (5).

Umás são liquidas e a tal ponto volateis que se envolvem

(1) Veja-se a nota (1) da p. 197 do *Manuel de Toxicologie*.

(2) Veja-se *Die gerichtlich-chemische Ermittlung von Giften*, Dritte Auflage, Göttingen, 1888, p. 161

(3) A proporção d'acido agora aconselhada por DRAGENDORFF é a terça parte, ou ainda menos, da que era proposta na ultima edição franceza.

(4) BRIEGER (L.) *Obra citada*, p. 18 e 148.

(5) Sobre este assumpto deve tambem ver-se a *Encyclopedia* de SELMI, 3.º vol. do *complemento e supplemento*, art.º de GUARESCHI, p. 502.

com ether fervente; outras são liquidas e fixas, outras solidas e crystallisadas.

Algumas são extraídas das soluções aciduladas, por agitação com o ether ordinario, o ether de petroleo e a benzina; o maior numero passa dos solutos alcalinos para os mesmos vehiculos; outras são insolueis n'estes ultimos e passam para o alcool amylico; outras ha ainda que, não sendo dissolvidas, nem pelo ether, nem pela benzina, nem pelo alcool amylico, se encontram no liquido final que resta da agitação com os solventes, comportando-se sob este ponto de vista como a curarina.

SELMI classifica as suas ptomainas nos seguintes grupos: 1.º ptomainas extrahidas dos liquidos acidos por meio do ether; 2.º ptomainas extrahidas dos liquidos alcalinos por meio do ether; 3.º ptomainas extrahidas pelo chloroformio dos liquidos alcalinos; 4.º ptomainas extrahidas dos mesmos liquidos pelo alcool amylico; 5.º ptomainas extrahidas dos liquidos já exauridos por meio do ether e alcool amylico. Refere-se, alem disso, ás ptomainas extrahidas das materias gordas cadavericas que já contêm acidos livres, e aos productos volateis que se podem obter das visceras em putrefacção.

Precipitam todas pelo tannino e pelo reagente de BOUCHARDAT e quasi todas pelo reagente de MAYER, pelo de SONNENSCHNIG, de MARMÉ, de DRAGENDORFF, pelos chloretos d'ouro e de platina. Umaz precipitam tambem pelo acido picrico, pelo cyaneto de prata e de potassio, pelo bichromato de potassio. etc; outras não. O chloreto de mercurio precipita-as ou não, conforme a natureza e concentração dos seus saes; mas geralmente forma com elas um chloromercurato, crystallisavel depois da solução na agua fervente.

Os compostos crystallinos que por vezes se formam com o acido iodhydrico iodado têm analogia com os que produzem alguns alcaloides vegetaes.

D'aqui se conclue que, pela acção dos reagentes geraes, não é possivel em regra differenciar um alcaloide cadaverico d'um alcaloide vegetal.

As ptomainas dão com certos reagentes especiaes reacções coradas, as quais podem manifestar-se ou não, conforme a putrefacção que as gerou estiver mais ou menos adiantada e consoante o modo de extracção.

As principaes reacções córadas das ptomainas são as seguintes. Com o acido sulfurico moderadamente concentrado dão geralmente côr vermelho-violacea. O acido chlorhydrico só, ou melhor, misturado com o acido sulfurico, dá por aquecimento mais distinctamente a côr vermelho-violacea. O acido sulfurico e a agua do bromo dão côr vermelha, mais ou menos clara, á qual depois d'algum tempo se segue a descoloração. Com o acido azotico oxydam-se tornando-se amarelladas; aquecendo moderadamente e depois neutralizando pela potassa tomam a côr amarello d'ouro ou amarello canario. Com acido iodico, acido sulfurico e carbonato de soda dão côr vermelha violacea, mais ou menos apparente, podendo até certo ponto confundir-se com a coloração que dão a morphina e a codeina. O acido iodico é reduzido immediatamente por algumas, por outras não. Com o perchloreto de ferro produz-se geralmente côr vermelha-ferrugem; n'um só caso appareceu verde.

Combinam-se com os acidos e dão saes crystallisaveis muito alteraveis em presença d'um excesso de acido mineral, que as córa de rosa ou vermelho e depois precipitam rapidamente uma resina parda.

Todos os observadores são accordes em attestar a muita instabilidade e oxydabilidade das ptomainas.

O seu poder reductor comprehende-se facilmente se attendermos a que são formadas em regra nas putrefacções que se realisam fóra do contacto do ar, ou pelo menos, com accesso insufficiente d'este; estas propriedades manifestam-se especialmente n'aquellas que, isoladas pelo methodo de STAS-OTTO, passam das soluções alcalinas para o ether.

Entre estas reacções de redução é digna de referencia a precipitação do azul de Prussia, quando a um soluto d'uma ptomaina se junta o ferricyaneto de potassio e o perchloreto de ferro; esta reacção tinha sido considerada por BROUARDEL e BOUTMY como propria a distinguir as ptomainas dos alcaloides vegetaes, os quaes, segundo aquelles auctores, não operariam a redução immediata do ferricyaneto, como as ptomainas. Sabe-se hoje que este meio de distincção não é rigoroso, porque, entre outros alcaloides, ha a aconitia, a atropina, a apormophina, a brucina, a codeina, a conicina, a digitalina, a morphina, a narceina, a strychnina, a verátrina e a picrotoxina que dão a mesma reacção.

Por este poder reductor se explicam as alterações que experimentam ao contacto do ar e pela acção do calor, tornando-se mais ou menos pardas e convertendo-se em outras substancias alcaloidicas e em materias, ou resinosas, ou viscosas. N'esta decomposição desenvolvem cheiro urinoso desagradavel: algumas vezes é viroso, ou analogo ao da conicina; outras vezes o cheiro desenvolvido é agradável, penetrante, persistente e parecido com o perfume de certas flores ou de certos aromas (silindras, rosa, laranjeira, canela, almiscar).

As ptomainas têm a maior parte das vezes sabor acre e picante e produzem uma especie de entorpecimento mais ou menos duradoiro na lingua; por deglutição produzem prurido e adstricção na garganta. Algumas ha, comtudo, que têm sabor amargo (1).

Das ptomainas soluveis no ether e das insoluveis n'elle, mas soluveis no alcool amylico, ha umas que são innocentes para os animais e outras que são toxicas em alto grau. As que se encontram nos cadaveres recentes são inoffensivas.

Os principais symptomas de envenenamento pelas ptomainas nas rãs são: a dilatação pupilar, seguida em breve trecho do estreitamento; o affrouxamento instantaneo e irregularidade das pulsações cardiacas; alguns movimentos convulsivos, e, depois, flacidez muscular; a perda da contractilidade muscular; o coração *post-mortem* exangue e em systole.

A maior parte d'estes factos foi confirmada pelos observadores que se seguiram a SELMI.

Já fizemos sentir a importancia que elles tinham na toxicologia dos alcaloides. Apesar d'isso, SELMI, levado naturalmente a exagerar um pouco a importancia das bases organicas por elle descobertas, não deixava de reconhecer que a distincção das ptomainas e dos alcaloides vegetaes era possivel, e, n'esse sentido, forneceu criterios de valor em relação á *codeína*, *morphina*, *atropina* e *delphina*.

São estes os alcaloides vegetaes que, segundo os trabalhos de SELMI, mais facilmente podem dar margem a uma confusão com as ptomainas, quando o toxicologista não proceda com cautela e intelligencia.

(1) SELMI, Ptomaine et alcaloïdi cadaverici, já citado, p. 195.

Entre as ptomainas que o ether extrahе dos liquidos alcalinizados, ou insolueis no ether mas soluueis no alcool amylico, encontrou de facto SELMI frequentes vezes algumas que reduziam o acido iodico, davam com o acido azotico a côr amarella tendendo para o alaranjado, córavam de vermelho-violaceo com o acido sulfurico, ou melhor, com a mistura dos dois acidos — chlorhydrico e sulfurico, e davam um residuo roseo quando eram tratadas pelo acido iodico, acido sulfurico e bicarbonato de soda (¹).

São as duas primeiras reacções citadas semelhantes ás da *morphina* e as outras comparaveis ás d'este alcaloide e da *codeina*. São, portanto, reacções cujo valor se deve considerar como limitado para definir estes alcaloides, por causa da influencia perturbadora das ptomainas. SELMI, porem, affirmava já, no tempo em que escrevia, que havia meios sufficientes para verificar se, realisando-se as reacções referidas, se tratava da *morphina* e *codeina* ou d'uma ptomaina. As reacções apontadas para esta distincção são as seguintes:

a) *Perchloreto de ferro*. — Só a *morphina* dá com este reagente coloração azul, e não as ptomainas. Já vimos que o facto apontado por SELMI tem sido sempre confirmado pelos toxicologistas que lhe seguiram.

b) REACÇÃO DE PELLAGRI (-). — A *morphina* e a *codeina* dão com esta reacção coloração verde. Esta reacção, diz SELMI, é importantissima porque permite revelar minimas porções de *morphina* e *codeina*, ainda quando sejam acompanhadas de materias heterogeneas que obstam ao bom resultado d'outros reagentes.

(¹) Eis o modo de realisar esta reacção: O residuo secco, contendo o alcaloide ou a ptomaina, banha-se com uma pequena porção do soluto de acido iodico, depois, com uma ou duas gottas de acido sulfurico; agita-se até que a materia se dissolva, e, depois, junta-se bicarbonato de soda até a mistura ter reacção alcalina.

(²) Realisa-se esta reacção do modo seguinte: n'uma pequena capsula de porcellana deitam-se algumas gottas do liquido onde se supõe existir o alcaloide; evapora-se a banho-maria; juntam-se algumas gottas de acido chlorhydrico ao residuo e depois uma pequena gotta de acido sulfurico; aquece-se a 120.º em banho de oleo, até se evolver todo o acido chlorhydrico; tira-se a capsula do calor e juntam-se algumas gottas de acido chlorhydrico e depois agua; filtra-se, se fôr necessario, para obter o liquido limpido; neutralisa-se o acido com bicarbonato de soda, depois junta-se uma ou duas gottas de tintura de iodo e aquece-se para expellir o todo em excesso.

c) *Acido iodico, acido sulfuroso, acido sulfurico, bicarbonato de soda* (chamada tambem reacção dos tres acidos e bicarbonato de soda). Só a morphina dá a côr vermelho cereja nesta reacção; nem as ptomainas, nem a codeina a produzem ⁽¹⁾.

Ainda SELMI dá alguma importancia á reacção observada depois de vinte e quatro horas de contacto com o acido sulfurico concentrado, ao reagente de ERDMANN e ao acetato de bioxydo de chumbo.

Conhecem-se actualmente outros meios químicos para evitar a confusão.

As experiencias physiologicas, termina SELMI, deverão concorrer para eliminar as incertezas; os narcoticos provocam symptomas especiaes e muito diversos dos effeitos produzidos pelas ptomainas, as quaes dão, ou simples movimentos convulsivos, sem a paralyisia dos membros inferiores, ou ainda convulsões tetanicas ⁽²⁾.

Por vezes as ptomainas obtidas por evaporação de ether que serviu para a exhaustação dos liquidos acidos ou alcalinizados dão com o acido sulfurico ou com a mistura de acido chlorhydrico e acido sulfurico, aquecida até que o primeiro dos dois acidos seja eliminado, o cheiro particular e agradável de flor de lorangeira, que tambem dá a *atropina* (reacção de GUGLIELMO), e que se percebe melhor se se neutralisar com bicarbonato de soda o acido livre ⁽³⁾; mas estas ptomainas não provocaram a dilatação immediata e permanente da pupila dos mammiferos, nem os outros symptomas physiologicos que são proprios da atropina.

Além d'isso, differencam-se d'este ultimo alcaloide pelos caracteres seguintes: a) as ptomainas odoriferas abandonadas a si proprias em soluto aquoso dão espontaneamente, depois de

⁽¹⁾ Começa-se por addicionar o acido iodico, como na reacção anteriormente apontada; junta-se depois a porção de soluto concentrado de acido sulfuroso, sufficiente para descorar todo o iodo posto em liberdade; addicionam-se em seguida duas ou tres gottas de acido sulfurico, satura-se finalmente com o bicarbonato de soda.

⁽²⁾ SELMI: *Ptomaine ed alcaloidi cadaverici*, p. 34.

⁽³⁾ No seu notavel trabalho — *Sugli alcaloidi cadaverici o ptomaine del Selmi*, — os sis. CARLO GIANETTI e AUGUSTO CORONA repetem esta reacção com as ptomainas, empregando simplesmente o acido sulfurico e o bicarbonato de soda (veja-se — *Memorie della Accademia delle Scienze dell'Istituto de Bologna, serie IV, tomo I, 1880, p. 693 e seg.*).

dois ou trez dias, o aroma agradável que as distingue, o que a atropina não faz; *b*) as ptomainas odoríferas tratadas com os ácidos nítrico, sulfurico e phosphorico separadamente, a quente ou a frio, dão d'um dia para o outro o aroma agradável de que já se fallou; a atropina com os referidos ácidos *a frio* permanece inodora; *c*) o composto salino formado pelas ptomainas odoríferas, tratadas a quente pelos ácidos sulfurico e chlorhydrico, saturados depois com o bicarbonato de soda, continua a desenvolver por muito tempo o aroma agradável; com a atropina a producção do cheiro é fugaz.

A *delphina* não possui, diz SELMI, reacções específicas de tal nitidez e segurança que possa ser determinada d'uma maneira irrefragavel, quando se extrahê das materias cadavericas, indo então inquinada mais ou menos de productos heterogeneos que tornaram menos nitidos os caracteres chimicos pelos quaes se reconhece (1).

As reacções côradas da *delphina*, apontadas por SELMI, são: com o ácido sulfurico concentrado côr parda-clara ou vermelho pardacenta, persistindo 18 horas pelo menos; com o ácido sulfurico e agua de bromo, vermelho muito fugaz; com o reagente de FROEHDE, côr avermelhada; com o ácido phosphorico, a quente, côr vermelha algum tanto suja; com o ácido sulfurico e assucar, uma mancha parda circundada d'uma aureola d'um verde sujo, passando o pardo a verde pela addição d'uma gotta de agua.

Ora algumas ptomainas produzem exactamente as trez primeiras reacções citadas (2), e as duas ultimas não são constantes (3).

Um caracter de bastante importancia é o sabor acre, amargo e picante da *delphina*, em contraposição ao sabor d'ordinario picante e acre das ptomainas: mas o amargo do alcaloide não é perceptivel, se elle é em muito pequena quanti-

(1) SELMI — *Ptomaine od alcaloidi cadaverici*, pag. 36.

(2) Parece que estes factos são desconhecidos pelo sr. Dr. H. BECKURTS que, n'uma publicação critica feita em Portugal, ainda dá como característica para a *delphina* a reacção do ácido sulfurico e agua de bromo. A reacção é, de mais d'isso, commum á digitalina.

(3) Vê-se, por isso, que não podem ellas servir de per si só para dehinir o alcaloide.

dade. Além d'isso as ptomainas algumas vezes tambem apresentam um sabor um tanto amargo.

Por isso, diz SELMI, os meios chimicos conhecidos até agora para determinar a delphina ⁽¹⁾ não bastam; é de muito mais importancia a experiencia physiologica, pois que, d'accordo com os trabalhos dos professores CIACCIO e VELLA, a delphina injectada nas rãs mata-as deixando o coração em diastole, operando em estação quente ou em ambiente de temperatura artificial entre 35 e 40 graus, ao passo que as ptomainas matam os mesmos animais, deixando o coração constantemente em systole e vasio de sangue.

A acção da delphina sobre os animais e a particularidade do coração em diastole, já observada em 1874 por BOEHM e SERCK ⁽²⁾, póde pois ser aproveitada com vantagem pelo toxicologista, para distinguir a *delphina* da ptomaina analoga.

Da exposição que até agora temos feito se vê que SELMI, apesar de ter demonstrado que o toxicologista não deve dar confiança exaggerada aos reagentes gerais, differenciais e especificos, utilizados para a determinação dos alcaloides, e de aconselhar constantemente as maiores cautelas e a maxima circumspecção na affirmativa da existencias de venenos organicos em visceras submettidas á analyse toxicologica, considera, comtudo, possivel em alguns casos a determinação dos alcaloides. mesmo quando se encontram a par das ptomainas, podendo-se recorrer para tal fim a certas reacções chimicas especificas e caracteristicas, ou á experimentação physiologica ⁽³⁾.

⁽¹⁾ SELMI — *Ptomain od alcaloidi cadaverici*, pag. 38.

⁽²⁾ *Archiv für exper. Path. und Pharm*, V., pag. 301 (citação de SELMI).

Estas noções fundamentaes carecem de ser tomadas em consideração, se se quizer discutir devidamente a questão do envenenamento delphinico. Contudo os sr.s dr.s BISOHFF e BRIEGEN, sabios alemães muito conhecidos entre nós, n'uns relatorios criticos que, attenta a falta de moderação e de lealdade, não podemos considerar seriamente, fazem taboa raza d'estes e outros trabalhos capitães, e, em assumpto de experiencias physiologicas relativas á delphina, não passam de 1864, citando FALCH (aliás FALCK) e ROEHRIG, VAN PRAAG, ALBERT, HOERN e DARDEL (aliás DARBEL) e omitem os estudos mais recentes e muito mais importantes de WENLAUD e do Dr. P. CAYRADE (1869), de RABUTEAU e de SERCK (1874) de BOEHM e SERCK (1875) já citados por SELMI em 1881, e de KARASOTJANOW e KOBERT (1889).

⁽³⁾ Veja-se a *Encyclopedia de Chimica de SELMI*, t. 3.º. *Complemento e Supplemento*, art.º de GUARESCHI, p. 502.

V

Os reagentes especiaes empregados como colorantes dão, como temos observado, reacções córadas que se parecem mais ou menos com a de alguns alcaloides vegetaes. Seria erro concluir d'aqui a impossibilidade de distinguir os alcaloides das ptomainas: dissemos, com effeito, que, se as ptomainas se parecem ordinariamente com um alcaloide vegetal n'uma ou n'outra das suas reacções especificas, não lhe são comparaveis na totalidade d'estas, de modo que a distincção se poderá basear geralmente no conjuncto dos caracteres chimicos. Se estes não bastarem, recorre-se aos effeitos physiologicos, e assim se differenciarão as bases vegetaes d'aquellas ptomainas com as quaes teem mais analogia nas restantes propriedades e no modo como se comportam com os reagentes (1).

A seguinte resenha dos principaes exemplos consignados na litteratura scientifica a este proposito, patentêa a verdade do que acabamos de enunciar, e corrobora as conclusões a que temos chegado nas analyses anteriormente feitas.

As ptomainas volateis semelhantes á *conicina* ou á *nicotina*, não só pela sua volatilidade, como tambem pelo cheiro e sabôr acre, teem sido encontradas em visceras extrahidas de cadaveres em putrefacção e inhumados por longo tempo.

BROUARDEL e BOUTMY encontraram no cadaver d'uma mulher que tinha morrido com symptomas cholericiformes, depois de ter comido uma ave recheada, um alcaloide semelhante á conicina. Este alcaloide tinha um cheiro caracteristico de urina de rato, era volatil, desenvolvia um cheiro acre pelo aquecimento; precipitava em violete pelo chloreto d'ouro, em branco pelo tannino, em pardo-kermes pelo reagente de BOUCHARDAT e em vermelho alaranjado pelo phospho-molybdato de sodio, reacções que todas condizem com as da conicina; mas não córava de vermelho pela acção do gaz acido chlorhydrico, nem desenvolvia cheiro a acido butyrico pela oxydação produzida

(1) OTTO, *Anleitung zur Ausmittelung der Gifte*, pag. 90; DRAGENDORFF, *Ermittlung von Giften*, edição citada, pag. 157, onde se lê o seguinte: « Es darf hier wohl nochmals darauf aufmerksam gemacht werden, dass bei keinem dieser Körper Wirkung und Reaction mit denen eines bekannte Pflanzengiftes zusammenfallen ».

pela mistura de acido sulfurico e bichromato de potassa. Tambem, apesar de ser venenoso, não produzia sobre as rãs os mesmos symptomas de intoxicação que a conicina (1).

O mesmo alcaloide foi encontrado nos restos da ave que servira de alimento.

SCHWANERT, em 1874, tambem extrahiu, pelo methodo de STAS-OTTO, das visceras em plena putrefacção d'uma creança fallecida de repente um alcaloide liquido, que, por causa da volatilidade e do cheiro particular, parecido algum tanto com o da propylamina, se podia approximar da conicina ou nicotina. A ideia de que esta base era d'origem putrefactiva foi confirmada pela circumstancia de se ter conseguido obter uma substancia semelhante examinando do mesmo modo as visceras (figado, baço, intestino, etc.) d'um cadaver humano em completa putrefacção, por exposição á temperatura de cerca de 30° durante 16 dias. Um exame cuidadoso por meio dos reagentes precisou as differenças entre esta base e os alcaloides vegetaes mencionados.

OTTO demonstrou que o pretendido alcaloide a que, conjunctamente com o arsenico, se tinha attribuido a morte do padre Krebs no celebre processo Brandes-Krebs, julgado em Brunswick em 1874, não era a conicina, como os primeiros peritos tinham supposto. Pôde, com effeito, reconhecer que a substancia de que se trata, convenientemente purificada, se apresentava sob a forma d'um liquido oleoso amarello-claro, que desenvolvia um cheiro especial muito desagradavel, essencialmente differente do da conicina; dissolvia-se na agua, e o soluto aquoso não turvava pelo calor; comportava-se, sob a acção dos chloretos d'ouro, de platina e de mercurio, como a nicotina; distinguia-se, comtudo, d'este alcaloide, não só porque o seu chlorhydrato era crystallino e refrangente, como pela acção do iodo. Era uma base extremamente toxica. OTTO mostrou assim que tal base não podia ser identificada, não sómente com a nicotina e a conicina, como com nenhum dos outros alcaloides conhecidos.

MARQUARDT mencionou já em 1865 uma base semelhante á conicina, mas differençando-se d'esta porque o seu soluto não

(1) Vejam-se os — *Annales d'hygiène et de médecine légale*, 3.^a serie. t. IV, 1680, pag. 344 a 355.

turvava pelo calor. Mais tarde HAGER (1874) parece ter isolado por diversas vezes substancias analogas, a que dava o nome de *septicina*. (1)

SELMI (1876) refere-se á formação destes alcaloides na putrefacção cadaverica.

WOLKENHAR extarbiu do cadaver, em plena putrefacção, d'uma mulher, fallecida por abuso de bebidas alcoolicas, um alcaloide muito parecido com a nicotina; esta base era fluida, não amarga, mas levemente urente; a principio amarella, tornava-se pardo amarellada ao contacto do ar e volatilizava-se completamente sem resinificação. O cheiro lembrava o da nicotina; mas era mais forte que o d'esta ultima. Dissolveu-se na agua em todas as proporções, e o soluto não turvava pelo calor; o seu chlorhydrato era amarello e tinha cheiro forte. Já este chlorhydrato se afastava, pelas suas propriedades, do chlorhydrato de nicotina; tambem o alcaloide se afastava d'esta ultima pelas reacções do chloreto d'ouro, chloreto de platina, chloreto de mercurio, soluto de iodo, iodeto duplo de potassio e bismutho. Alem d'isso, não tinha acção toxica.

No tratamento da solução alcalina por meio do ether, segundo o methodo de STAS-OTTO, achou LIEBERMANN em um estomago putrefacto, contendo arsenico, uma ptomaina que estabelece a transição entre as bases volateis e liquidas, parecidas com a conicina e a nicotina, e as ptomainas fixas.

Esta base formava pela volatilisação da sua solução etherea gottas oleosas; mas por evaporação completa de todo o solvente dava uma massa resinosa, amarello-pardacenta, d'um cheiro particular, muito differente do da conicina, e que não se evolvia nem pelo vapor aquoso, nem a 200°. Tambem não era toxica. Precipitava em branco pelo tanino, em pardo carregado com o reagente de BOUCHARDAT, em amarello com o acido phospho-molybdico; mas não precipitava nem pelo chloreto d'ouro, nem pelo chloreto de platina.

BROUARDEL, OGIER e ROUCHET, no decurso das investigações a que procederam a proposito do caso R * * *, em que as analyses recahiram sobre visceras d'um cadaver que tinha es-

(1) HAGER suppunha que esta substancia era uma mistura de amylamina e caprylamina, ou butylamina.

tado inhumado durante dez mezes, reconheceram que em certas circumstancias se podem formar durante a putrefacção compostos alcaloidicos, capazes de dar, com os reagentes mais caracteristicos da *colchicina*, colorações que se approximam até um certo ponto das que dá a propria colchicina. Estes alcaloides cadavericos precipitam pelo tannino, pelo reagente de BOUCHARDAT, pelo iodeto duplo de mercurio e potassio e dão com o acido nitrico, de densidade 1,40. uma coloração rosa-violacea e com o acido sulfo-vanadico côr verde suja. A côr obtida com o acido nitrico não é *francamente violete* como a que dá a colchicina pura e recentemente dissolvida no chloroformio; mas parecia-se com a côr que dá a colchicina modificada e dissolvida desde muito naquelle vehiculo. (1)

BAUMERT, nas visceras d'um cadaver, examinadas vinte e dois mezes depois da morte, encontrou uma ptomaina semelhante á colchicina, que tambem se distinguia d'esta ultima porque, alem de dar as reacções das peptonas com o reagente de MILLON, precipitava facilmente por meio do chloreto de platina e do acido picrico; não dava com o acido azotico a côr francamente violete, mas sim vermelha, nem com o chloreto de ferro a côr verde: podia ser extrahida dos solutos acidos por agitação com a benzina, o que não é possivel fazer com a colchicina pura.

Para isolar esta ptomaina e separal-a da colchicina, recorreu ao methodo proposto por DANNENBERG, baseado no emprego do tannino e do oxydo de chumbo: o alcaloide isolado pelo chloroformio é dissolvido na agua, e a dissolução, depois de filtrada, precipita-se pelo tannino; o precipitado, após lavagem, é misturado intimamente com oxydo de chumbo humido e fervido em seguida com alcool diluido; filtrando de novo e evaporando o *filtratum*, obtem-se um residuo que só pode conter a colchicina, havendo-a, e não a ptomaina analoga (2).

LIEBERMANN tinha já encontrado anteriormente uma pto-

(1) O relatorio d'este caso medico-legal, que é muito interessante e merece ser lido por quantos se dedicam aos estudos de toxicologia, acha-se publicado nos — *Annales d'hygiène publique et de médecine légale*, 3.^a serie, t. XV, 1886, pag. 230—282.

(2) Veja-se DRAGENDORFF. *Die gerichtlich-chemische Ermittlung der Gift*. 3.^e Auflage, p. 156 e 289 a 290.

maina analoga, que extrahira d'um cadaver putrefacto pela agitação, em soluto acido, com ether.

D'entre as ptomainas analogas á *strychnina* mencionaremos em primeiro logar a que foi tomada por aquelle alcaloide pelo professor F. R. CIOTTO, na analyse chimico-legal, referente ao processo A . . . V . . . julgado em Verona. O cadaver sobre que recahiu esta analyse estava sepultado apenas ha um ou dois dias, na occasião em que foram extrahidas as visceras, mas achava-se já n'um estado muito adiantado de putrefacção. A . . . V . . . era desde ha muito tempo doente, anemico, epileptico; o organismo achava-se n'um estado de depressão grande, e havia razões para se acreditar que se tratava d'um d'estes casos em que a putrefacção começara em vida, proseguindo rapidamente no cadaver. A base organica encontrada pela analyse tinha de commum com a *strychnina* não só a precipitação com o acido iodhydrico isolado, sob fórma crystallina, como tambem a coloração com o bichromato de potassio e acido sulfurico. SELMI mostrou que havia ptomainas que davam estas mesmas reacções e que o alcaloide de CIOTTO não era a *strychnina*, não só porque não possuia o sabôr extraordinariamente amargo d'esta, como tambem porque não produziu sobre as rans as convulsões tetanicas que são caracteristicas da *strychnina* (¹). SELMI chegou até a encontrar em certos extractos de milho alterado ptomainas semelhantes á *strychnina* não só nas reacções chimicas, como até na acção physiologica sobre as rans; mas estas ptomainas distinguem-se do alcaloide vegetal pelo facto de não passarem da solução aquosa alcalina para o ether.

AUTHOR, citado por CHAPUIS, encontrou duas vezes n'um cadaver de oito dias um alcaloide cadaverico possuindo as mesmas propriedades da *strychnina*; comtudo, entre o alcaloide e a ptomaina ha as seguintes differenças: a ptomaina é menos venenosa, é soluvel no ether e muito mais no alcool amylico; o gosto é muito menos amargo; dá com o prussiato amarello, prussiato vermelho e chromato de potassa precipitados amor-

(¹) Com o titulo de — *Di alcuni criterii per la ricerca degli alcaloidi vegetali in differenza delle ptomaine*, acha-se a discussão d'este caso publicada no já citado livro de SELMI, *Ptomaine od alcaloidi cadaverici*, p. 185 a 236.

Vejam-se especialmente na parte que respeita ao estado do doente as paginas 228 a 232.

phos, emquanto que os da *strychnina* são *crystallinos*; a coloração obtida com o *bichromato* de potassa e *acido sulfurico* é d'um azul menos persistente do que com a *strychnina*.

BRUGNATELLI e ZENONI referem-se tambem a *ptomainas* analogas, pelos *effeitos physiologicos*, á *strychnina*.

Uma *ptomaina* analogá á *delphina* foi encontrada pelos peritos que tinham procedido ao exame das *visceras* do general GIBBONE (Italia). N'este processo celebre, que se realisou perante os tribunaes de Roma, era accusado um creado do general de o ter envenenado. A *ptomaina* em questão passava d'uma solução aquosa alcalina para o ether; dava pelo aquecimento com o *acido sulfurico* concentrado uma côr pardo-avermelhada.

SELMI, tendo feito a analyse das *visceras* d'um cadaver exhumado no cemiterio de Bolonha, achou n'ellas um *producto* semelhante, e conseguiu demonstrar que no caso em questão não se tratava de *delphina*, como os primeiros peritos supuseram, mas sim d'uma *ptomaina*, attendendo ao sabor do *producto*, á acção *physiologica*, ao resultado das reacções com o *acido sulfurico* e *agua de bromo*, com o reagente de FROEHDE, com o *solutu ethereo* recente de *chloreto* de platina e com o *hyposulfito* d'ouro e de soda. A SELMI valeu principalmente para a distincção a *experimentação physiologica*: emquanto que a *delphina* produzia a morte das rans, deixando o coração em diastole, os dois *alcaloides* *cadavericos*, isto é, o tirado das *visceras* do general Gibonne e o das *visceras* do cadaver do cemiterio de Bolonha deixavam-o em *systole* (1).

Uma *ptomaina* analogá á *veratrina* foi encontrada por BROUARDEL e BOUTMY, examinando os restos d'um cadaver que tinha estado perto de dezoito mezes debaixo de *agua*, e que se encontrava quasi todo transformado em *gordura* de cadaver. Esta *ptomaina*, que passou do *solutu* aquoso alcalino para o ether, não era volátil, tornava azul o papel vermelho de torne-

(1) Veja-se: SELMI. — *Ptomaine od alcaloidi cadaverici*, Bologna, 1881, p. 52 a 55; e o que já escrevemos anteriormente.

O professor TH. HUSEMANN, n'uma serie de importantes artigos sobre *ptomainas*, publicados nos *Archiv der Pharmacie*, occupa-se d'este caso, resumindo o trabalho de SELMI. — Vejam-se os *Archiv der Pharmacie*, 3. Reihe, 1880, p. 329 — 332.

sol, precipitava pelo reagente de MAYER, dava com a potassa um precipitado branco floccoso, não corava a frio pelo acido nitrico, mas sim a quente, ficando violete; tratada pelo acido sulfurico e bioxydo de baryo tornava-se, a frio, vermelha côr de tijolo, e violete, a quente; corava de vermelho-cereja sob a influencia do acido chlorhydrico concentrado e fervente, como acontece com a veratrina. Mas esta ptomaina distinguia-se da veratrina, não só porque reduzia instantaneamente o ferrocyaneto de potassio, como tambem porque não produzia as contracções musculares espasmodicas, que são características d'aquelle alcaloide (1).

Uma ptomaina semelhante nos seus effeitos physiologicos aos alcaloides mydriaticos, particularmente á *atropina* e *hyosciamina*, foi encontrada por SONNENSCHNEIN e ZUELZER nos liquidos putridos da maceração da carne muscular. Tambem esta ptomaina se comportava exactamente como a atropina com o chloreto de platina e outros reagentes dos alcaloides, mas distinguia-se d'ella por não dar por aquecimento com o acido sulfurico e os oxydantes nenhum cheiro aromatico e agradavel (reacção de GUGLIELMO).

SELMI refere-se tambem a uma ptomatropina, que, sendo transportada dos liquidos aquosos alcalinos para o ether, possui as propriedades geraes dos alcaloides e até dá com a reacção de GUGLIELMO o aroma agradavel de flor de laranjeira que produz a atropina; mas distingue-se d'esta ultima porque o aroma agradavel de que se trata dão-o as ptomainas com o acido azotico e acido sulfurico pelo contacto a frio, d'um dia para o outro, enquanto que a atropina só dá origem a este phenomeno a quente; alem d'isso, estas ptomainas desenvolvem espontaneamente o mesmo aroma pelo repouso durante dois a tres dias.

Das soluções aquosas acidas podem passar para o ether ptomainas analogas á *digitalina*. ROERSCH e FASSBENDER (1871) tiveram occasião de encontrar n'uma analyse medico-legal uma semelhante ptomaina, que dava com o reagente de SONNENSCHNEIN

(1) Vejam-se os: *Annales d'hygiène et de médecine légale*, 3.^e série, t. IV, p. 351 — 352.

um precipitado que se dissolvia pelo calor com coloração verde e que passava a azul intenso pela addição de ammoniaco; distinguia-se, porem, da digitalina por não ter sabor amargo, mas ser insipida.

SELMI e TROTTARELLI tiveram tambem occasião de encontrar ptomainas analogas, mas que não eram toxicas. O primeiro destes toxicologistas adverte que taes ptomainas não dão a reacção da digitalina com o acido sulfurico e o bromo.

São numerosas as ptomainas soluveis no alcool amylico e insolueis no ether, que, por isso, podem ser confundidas com a *morphina* e *narceina*. Umas são innocentes, e outras venenosas em alto grau. Uma d'estas ptomainas, tomada como morphina, foi encontrada por dois peritos encarregados de proceder ao exame das visceras e materias extrahidas do cadaver de Adelaide Colombi (viuva SONZOGNO), de Cremona, fallecida em 23 de Dezembro de 1873 e exhumada em 5 de Janeiro do anno seguinte. Os commemorativos não davam indicios sufficientes para admittir a probabilidade do crime. A referida ptomaina, alem de passar dos solutos alcalinos para o alcool amylico, como succede com a morphina, tambem reduzia o acido iodico, pondo o iodo em liberdade.

Ainda d'esta vez SELMI mostrou que aquella ptomaina, quer nas suas restantes reacções, quer nos seus effeitos physiologicos, não tinha semelhança alguma com a morphina: não dava com o perchloreto de ferro a cor azul, nem as colorações caracteristicas da morphina com o reagente de PELLAGRI, e produzia a morte das rans deixando o coração em systole, o que a morphina nunca faz.

Tambem ha ptomainas que não são soluveis, nem no ether, nem no alcool amylico, nem no chloroformio, e que, por isso, nos methodos d'extracção usuaes se poderiam approximar da *curarina*.

SELMI teve occasião d'estudar uma ptomaina d'este grupo, quasi sem sabor, soluvel na agua, não dando reacção córada com o acido sulfurico e desenvolvendo um cheiro a ammoniaco quando é tratada pela potassa; dava um acetato micro-cristallino, e precipitava pelo reagente de BOUCHARDAT, pelo chloreto d'ouro e pelo chloreto de mercurio; mas não precipitava pelos outros reagentes geraes dos alcaloides.

Esta resenha historica mostra, pois, que as ptomainas, embora precipitem pelos mesmos reagentes geraes que os alcaloides propriamente ditos e tenham certas reacções que são especiaes a alguns d'estes, nunca se lhes ajustam completamente pelo conjuncto dos caracteres chimicos e pela acção physiologica. Um exame profundo permittirá quasi sempre decidir se se trata d'um alcaloide animal, se vegetal.

Deduz-se tambem do estudo feito que a maior circumspecção deve presidir aos trabalhos e conclusões dos peritos medico-legaes na resolução dos difficeis problemas de determinação dos alcaloides. Se a descoberta das ptomainas não desarmou a chimica legal, complicou, entretanto, a resolução do problema toxicologico.

E' necessario, pois, proceder no trabalho com o maior escrupulo, quer no que respeita á pureza dos reagentes empregados, quer no modo de conduzir as operações. E' essencial multiplicar as reacções; é preciso recorrer aos effeitos physiologicos, por meio de experiencias sobre animaes; e, depois de apuradas provas em grande numero, verificar ainda que os commemorativos da doença e as indicações do criterio anatomo-pathologico, reveladas pela autopsia, concordam com a acção do toxico denunciado pela analyse.

VI

Desde longa data se sabia que a putrefacção dos cadaveres dá origem a substancias toxicas. A acreditar o testemunho de alguns viajantes o factó seria até conhecido de certas tribus selvagens da Australia do Sul, que se servem de lascas de ossos embebidos das massas cadavericas putrefactas para dilacerarem a carne dos inimigos, que morriam no meio de atrozes sofrimentos (¹).

Muitos trabalhos se fizeram no sentido de determinar a natureza dos principios toxicos produzidos na putrefacção.

As memorias do sabio dinamarquez dr. P. S. PANUM, professor de physiologia na Universidade allemã de Kiel, e de-

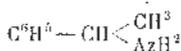
(¹) TAPLIN, citado por OTTO no livro — *Anleitung zur Ausmittlung der Gift*, etc; Braunschweig, 1884, p. 88, nota 3, refere o factó.

pois em Copenhague, são muito notaveis. Este sabio deixou demonstrado de um modo irrefragavel que o veneno de virus putrido é um veneno especial, soluvel, de natureza chimica; que o principio activo de um liquido putrefacto não residia nos organismos microscopicos que elle contém, nem era analogo aos fermentos que não são vivos ou organizados; que a sua acção especifica se manifestava, mesmo depois de terem sido eliminados todos os organismos microscopicos que pullulam n'aquelles liquidos ou tecidos. O sabio dinamarquez não approxima o veneno putrido, por elle isolado, das materias albuminoides; mas, com uma sagacidade notavel, considera-o, sem o demonstrar, como formado de substancias analogas aos alcaloides vegetaes. Deixando em aberto a questão de ser formado de uma materia chimica determinada ou de muitas materias differindo uma das outras pelos seus efeitos chimicos, como o opio que encerra muitos venenos distinctos e produzindo efeitos dessemelhantes, considera comtudo como mais provavel a hypothese de ser composto de muitas substancias venenosas.

O veneno putrido de PANUM era soluvel na agua, insoluvel no alcool absoluto, não volatil, nem destruido pela ebullicão. Os seus efeitos toxicos approximavam-se pela intensidade e caracter do veneno do curare e de alguns alcaloides vegetaes (1).

Depois d'este notavel trabalho, que foi seguido de muitos outros que seria ocioso enumerar, ha, dignos de nota, apenas os resultados obtidos por BENCE JONES e DUPRÉ e por NENCKI.

O ultimo conseguiu extrahir da gelatina putrefacta uma base organica, bem definida, capaz de se combinar com o chloreto de platina, com o qual formava um sal crystallizado em agulhas, e que tinha por formula $C^8 H^{11} Az$: era a *collidina* de NENCKI, que ele julga poder ser considerada como uma *isophenylethylamina*:



derivada da putrefacção da tyrosina.

(1) A memoria de PANUM acha-se inserta nos *Annales de chimie et de physique*, 5.^a serie, tomo IX, p. 356, e seguintes, sob o titulo — *Le poison des matières putrides, les bactéries, l'intoxication putride et la septicémie*. Vejam-se as pag. 378, 386, 403-404 a respeito das afirmações consignadas no texto; alguns auctores, ao referirem-se ás ideias de PANUM, não dão delias noticia exacta.

Os primeiros, em 1866, conseguiram extrahir, a principio da massa nervosa e depois de todos os tecidos, órgãos e liquidos do corpo do homem e dos animaes, com o tratamento pelo acido sulfurico diluido, um corpo alcaloidico, de effeitos physiologicos semelhantes ao curare, e que era possivel exhaurir dos liquidos tornados alcalinos pelo ether, e não dos liquidos acidos; o sulfato d'esta base tinha fluorescencia azul, parecendo-se n'isto com o sulfato de quinina. Deram por isso a esta base, então duvidosa, o nome de *quinoidina animal*, sem lhe terem podido fazer a analyse.

Nenhum d'estes trabalhos foi, porem, de molde a lançar verdadeira luz sobre a natureza das substancias formadas na putrefacção, nem para alargar os horizontes do campo da toxicologia classica, já então enriquecido com os methodos de extracção dos alcaloides de STAS, nem para chamar a devida attenção sobre o que podia ser uma causa séria de erros na investigação toxicologica dos alcaloides.

Cabe incontestavelmente a FRANCESCO SELMI, chimico italiano, professor de medicina legal na Universidade de Bolonha, a honra de ter demonstrado de um modo irrespondivel que as materias ou productos putridos contêm bases organicas novas; que, em vista d'isto, era necessario contar nas investigações toxicologicas não só com os alcaloides vegetaes, já muito estudados então, como com os *alcaloides* animaes, de genese putrefactiva, cuja existencia era suspeitada por diversos observadores, mas não estava demonstrada; que taes alcaloides animaes de putrefacção, que elle denominou *ptomainas*, eram de tal modo analogos aos alcaloides vegetaes, que se poderiam commeter erros graves nas investigações medico-legaes, se os peritos não atendessem cuidadosamente a esta fonte de perturbações.

SELMI tinha sido encarregado em 1870 pelo tribunal de Bolonha da investigação toxicologica referente a uma materia liquida que tinha sido recolhida do estomago de um cadaver, no qual se suspeitava a existencia de qualquer substancia venenosa; procedendo com o methodo de STAS-OTTO obteve uma materia alcaloidica, que, pelas reacções especificas, se não podia identificar com nenhum dos alcaloides então bem conhecidos. No anno de 1872, no exame de um estomago e do liquido n'elle contido, feitos por ordem do mesmo tribunal, encontrou de novo uma

substancia de natureza alcaloidica, tanto no extracto ethereo das materias acidas, como das alcanisadas, e que tambem não coincidia com nenhum dos alcaloides estudados.

Foi então que no seu espirito nasceu a idéa de serem estes alcaloides produzidos no proprio cadaver (¹).

Em 1872 (25 de janeiro) communicou á Academia das sciencias de Bolonha uma primeira memoria, onde já consigna nitidamente o facto de que no estomago das pessoas que succumbiram a uma morte natural existem substancias que se comportam com os reagentes como certos alcaloides naturaes, e em que asseverou não serem estes productos nem a creatina, nem a creatinina, nem a tyrosina.

Em 1874, depois de ter feito numerosas experiencias sobre cadaveres exhumados, demonstrava definitivamente que durante a putrefacção se geram verdadeiros alcaloides toxicos, analogos aos alcaloides vegetaes.

Em 1876, precisando mais a sua descoberta, determinava, por experiencias directas sobre a albumina pura em putrefacção, que era a desaggregação cadaverica das materias albuminoides, na fermentação putrida, a verdadeira origem dos alcaloides cadavericos, encontrados nas investigações chimico-legaes.

A par d'estas investigações de SELMI devemos citar as do illustre chimico francez dr. ARMAND GAUTIER, que, no intuito de estudar as causas da alcalinidade das substancias albuminoides em putrefacção, tinha chogado a determinar em 1873 que na putrefacção da fibrina do sangue se produziam, alem dos productos já conhecidos, alguns alcaloides complexos alteraveis, fixos ou volateis, em pequena quantidade (²). Mas GAUTIER não fez sentir a importancia d'estes factos na toxicologia.

(¹) SELMI, *Plomaine od alcaloidi cadaverici*, Bolonha, 1881, p. 49-50.

(²) Na sua *Chimie appliquée à la physiologie et à l'hygiène, avec les analyses et les méthodes de recherche les plus nouvelles*; Paris, 1874, 1 vol., p. 253, encontra-se o seguinte: «O liquido putrido é alcalino; n'elle encontram-se sempre, em um certo momento, os acidos formico, acetico, butyrico, valerico, caproico, lactico. Estão, as mais das vezes, em parte combinados com o ammoniaco, em parte com uma pequena quantidade de *alcalis organicos* ainda mal determinados. Estas aminas são sempre acompanhadas pela leucina e pela tyrosina, cujas proporções variam com as diversas substancias em putrefacção. Mais abaixo diz: «que o azoto das materias proteicas é eliminado pela putrefacção, em parte no estado de liberdade, em parte combinado com o hydrogenio no estado de ammoniaco, em parte sob a forma de *alcalis complexos* ainda mal estudados.»

Não é aqui o logar de explanar detidamente os trabalhos importantissimos de SELMI; importa consignar, comtudo, o facto de que elle fez, com a maior sagacidade, no terreno das investigações toxicologicas, a determinação das propriedades das ptomainas e das analogias e differenças que ha entre estas ultimas e as bases vegetaes já conhecidas. — Já dos resultados principaes d'estes estudos demos anteriormente ideia (1).

Não pôde levar SELMI as suas indigações tão longe que podesse isolar as suas bases novas no estado de pureza, nem determinar, por meio de analyses rigorosas, a sua composição e formula chimica. SELMI confessa que estas se encontram nos extractos cadavericos em tão pequena quantidade (2) que não pôde passar alem das determinações qualitativas.

Falla insistentemente na difficuldade de as obter puras e na sua instabilidade (3), tendendo a transformarem-se na sua maior parte, pela acção do calor e ao contacto do ar, em outras substancias alcaloidicas e em materias resinosas ou viscosas.

Mas, se SELMI não pôde analysar as ptomainas e caracterisar como especies chemicas os alcaloides da putrefacção, o que aliás era impossivel nas condições ordinarias dos exames toxicologicos, assentou, com a penetração d'um espirito superior, uma doutrina verdadeira sobre dados rigorosamente ex-

(1) Veja-se SELMI — *Ptomaine od alcaloidi cadaverici*, Bologna. 1881, p. 198 — 205 e p. 5 — 45.

(2) Eis como SELMI se exprime a este proposito no seu livro já mais vezes citado: *Ptomaine od alcaloidi cadaverici*:

« La tenue quantité che communemente se ne ritrae dai visceri cadaverici ne rende difficile uno estudio particolareggiato » (pag. 2).

« Dato poi che si giunga *ad avere* e un forte dubbio o la certeza de più ptomaine che sussistano insieme, non saprei indicare con quali spredienti si possa venire ad ottenerle isolate, daché fino ad ora nelle mie ricerche non mi accadde mai di raccoglierne in una operazione una quantità tale da spingere l'indagine fino ad esplorare qualle sia il miglior mezzo di separazione, poi ché non mi fu concesso tutt'al più che die estrarne uno o due decigrammi, e cio in casi rarissimi; il più delle volte la proporzione conseguita risultò di *tre o quatro centigr.* ed anche meno » (p. 131 e 132).

« La quantità ottenuta suole essere si piccola da non potere estendere le osservazioni al di là di certi confini » (p. 158).

(3) SELMI refere-se particularmente ás materias viscosas e resinosas que as acompanham pertinazmente. Vide SELMI, *Ptomaine od alcaloidi cadaverici*, p. 132, 137, 140 e 141.

perimentaes, doutrina que os trabalhos ultteriores teem confirmado e ampliado d'um modo brilhante.

Não é, pois, sem uma certa injustiça, que se pode escrever que os predecessores dos chimicos que se dedicaram ao trabalho de caracterisar aquelas especies marcharam n'um terreno propicio ás divagações e ás fantasmagorias dos arranjadores de hypotheses, como diz BRIEGER (1).

Parece-nos, tambem, menos exacto attribuir, sem demonstração, ás peptonas, aos saes de potassa e de ammoniaco e á glicerina, que se diz existirem nas massas xaroposas impuras com que trabalhavam os toxicologistas, todas as reacções communs ás ptomainas (2), e afirmar que as unicas provas que até BRIEGER se possuiam ácerca da existencia dos alcaloides cada-vericos repousavam, as mais das vezes, sobre simples experiencias physiologicas feitas com massas xaroposas impuras.

A natureza chimica dos alcaloides putrefactivos, baseada sobre determinações rigorosas e quantitativas, só começou a ser conhecida depois de 1881, pelos resultados dos trabalhos de GAUTIER e ETARD, seguidos dos de GUARESCHI e MOSSO, POUCHET, BRIEGER e outros.

Os dois primeiros mostraram em 1881 a 1883 que, entre as especies chimicas que se formam na putrefacção, aqueles que predominam e constituem o producto alcalino das bacterias que sobrevivem a todas as outras pertencem umas á serie pyridica: — taes são a *parvolina* $C^9 H^{13} Az$ e a *colidina*, $C^8 H^{11} Az$; outras á serie hydroypyridica, como a *hydrocollidina* $C^8 H^{13} Az$. Os mesmos auctores isolaram, alem d'estas, uma outra base de formula $C^{17} H^{38} Az^4$, a que denominaram *scombrina*.

Para poderem obter estes productos tiveram de deixar apodrecer centenaes de kilogrammas de carne de peixe, de cavallo e de boi.

A *parvolina* é uma base oleosa, de côr alambreada, de

(1) BRIEGER (Dr. L.), *Ueber ptomaine*, Berlin, 1885, p. 63; e traducção d'este livro intitulada: *Microbes, ptomaines, et maladies*, par le Dr. L. BRIEGER, traduit par le Dr. ROUSSY et J. WINTER, p. 101.

(2) BRIEGER, *Weitere Untersuchungen uber Ptomaine*, Berlin, 1885, p. 32, e traducção já citada sob o titulo *Microbes*, etc., p. 143-144. BRIEGER refere-se a estes extractos cu massas xaroposas e ao extracto a glicerina em outros logares (*Uber Ptomaine*, p. 11 e 65; *Microbes*, etc., p. 21, 23 e 104).

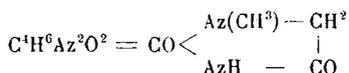
cheiro ás flores do espinheiro alvar, levemente solúvel na agua, muito solúvel no alcohol, no eter e no chloroformio, tornando-se escura e resinificando facilmente ao ar; é uma base muito tóxica.

A *collidina* já foi mencionada a proposito das investigações de NENCKI.

A *hydrocollidina*, descoberta em 1881 pelos auctores acima referidos, é, segundo eles, um producto constante e definitivo das fermentações das diversas materias albuminoides, quaesquer que sejam a sua origem e o modo como se determina a sua destruição putrida. É um liquido levemente oleaginoso, quasi incolor, de cheiro penetrante e persistente a flor das sylindras, de densidade 1,0296 a zero. Ferve a 210.º Abandonada ao ar, vai-se tornando lentamente mais escura, e resinifica com bastante rapidez. Attrahe o acido carbonico do ar. É uma substancia muito venenosa. O seu chlorhydrato é neutro e amargo; por um excesso de acido chlorhydrico torna-se vermelho e resinifica.

GUARESCHI e MOSSO, operando sobre a fibrina de boi, abandonada durante cinco mezes á putrefacção, conseguiram extrahir d'ella uma base oleosa, de cheiro pouco pronunciado lembrando o da pyridina, muito alcalina, pouco solúvel na agua, facilmente resinificavel, mesmo no vacuo. Esta base reduz o ferricyaneto de potassio (reacção de BROUARDEL e BOUTMY), precipita pelos reagentes de SONNENSCHNEIN et de SCHEIBLER, pelo bichloreto mercurico, pelos acidos picrico e tannico. O seu chloroplatinato conduz á formula $C^{10} H^{15} Az$ (ou $C^{10} H^{13} Az$). Esta base é provavelmente, segundo os auctores, uma tetrahydromethylquinoleina; apresenta os caracteres geraes das ptomainas de SELMI, e aproxima-se das bases estudadas por GAUTIER, particularmente da coridina, homologa superior da pyridina (1).

Da carne fresca, sem addição de acidos, mas operando sobre massas consideraveis de materia (30 kilogrammas) poderam os mesmos auctores extrahir a methylhydantoina:



(1) Vejam-se os *Archives italiennes de biologie*, t. 11, 1882, p. 384.

Mas concluem —: “Parece, em summa, que, na ausencia de um acido extranho, as materias animaes frescas, já acidas por si mesmas graças ao acido lactico, não dão nenhuma ou pouquissimas bases alcaloidicas; e as que dão provêm provavelmente da alteração que soffrem as substancias albuminoides, sobretudo durante a evaporação ao banho maria das grandes massas de liquido que é forçoso empregar, operando sobre quantidades consideraveis de carne ⁽¹⁾.”

Sob o ponto de vista physiologico não são menos dignos de nota os resultados obtidos por estes experimentadores. Segundo elles, o extracto obtido com a massa cerebral putrefacta tem uma acção physiologica analoga a do curare, mas a intensidade da sua acção é incomparavelmente menor; “este extracto (dizem) não pode confundir-se com nenhum dos venenos geralmente usados nos crimes de envenenamento, porque doses incomparavelmente menores de curare, de conicina, de nicotina, etc. teriam determinado certamente phenomenos muito mais graves de envenenamento, ou matado o animal; alem d’isso a acção d’estas ptomainas, embora seja forte, é muito mais passageira ou dura muito menos que a que é devida ao curare ⁽²⁾.”

Os extractos obtidos por meio de chloroformio com a fibrina putrefacta tem tambem acção analoga á do curare; mas distinguem-se facilmente, por causa da pequena intensidade de sua acção physiologica, dos venenos com que podiam ser confundidos tendo em vista as suas reacções chimicas. “A differença é tão consideravel, que elles se podem considerar como innocentes nas doses em que a conicina, o curare e a nicotina, etc. são profundamente mortaes „ ⁽³⁾.”

VII

As ptomainas ou bases do DR. G. POUCHET são fixas e oxygenadas e têm por formula $C^7H^{18}Az^2O^6$ e $C^5H^{12}Az^2O^4$. Encontram-se nos productos de putrefacção adiantada e algumas vezes entre os productos de desassimilação do organismo.

⁽¹⁾ I. GUARESCHI e A. MOSSO, in *Archives italiennes de biologia*, tom. III, 1883, p. 384.

⁽²⁾ I. GUARESCHI e A. MOSSO, *loco citato*. t. II, 1882, p. 390-392.

⁽³⁾ I. GUARESCHI e A. MOSSO, *loco citato*, tomo II, p. 395 e 398.

A sua formação parece ser favorecida pela acção prolongada dos alcalis ou dos acidos diluidos sobre as substancias proteicas. São substancias facilmente alteraveis. Segundo as analyses que foram feitas, estes compostos são oxybetaínas ou compostos muito visinhos, e oxynevrinas ou homologos superiores.

Falaremos agora das investigações de BRIEGER, que são das mais valiosas que se tem feito no sentido de determinar chimicamente as especies chimicas a que é devida a alcalinidade das materias putrefactas, embora, como teremos occasião de ver, algumas das suas analyses carecessem de ser rectificadas.

BRIEGER, querendo ampliar e precisar mais a doutrina das ptomainas, teve de arcar com todas as difficuldades que já haviam sido nitidamente indicadas por SELMI.

Reconheceu, como este ultimo, que a quantidade de ptomainas que dava cada operação nas condições em que as fazem os chimicos nos exames toxicologicos, isto é, recahindo sobre os órgãos de um só cadaver, era muito pequena (1).

Por isso, pretendendo isolar as ptomainas do cadaver humano, operava sobre muitos kilogramas de materia, procedente de trez ou mais cadaveres (2).

Precisou tambem modificar os methodos d'extracção até elle usados, porque os processos de STAS-OTTO e de DRAGENDORFF, usados na pratica corrente para extrahir os alcaloides vegetaes, lhe deram só maus resultados, applicados ás ptomainas (3).

(1) No seu livro intitulado *Ueber Ptomaine*, Berlin, 1885, a p. 13, exprime-se BRIEGER a este proposito do seguinte modo: Eine erhebliche Schwierigkeit in der Bebauung dieses Arbeitsfeldes ist die relativ geringe Ausbeute an Ptomainen, infolge dessen man gezwungen ist, mit recht betrachtlichen Mengen von Rohmaterial zu arbeiten ».

Veja-se tambem o livro do mesmo auctor, intitulado — *Weitere Untersuchungen uiber Ptomaine*, p. 17, 20, 23 e a traducção, já citada, dos livros de BRIEGER, *Microbes*, etc., p. 25, 119, 120, 124, 148, 163, etc.

(2) As experiencias relatadas na primeira parte do trabalho de BRIEGER são dez, e foram feitas: a 1.^a com visceras de muitos cadaveres; a 2.^a com os intestinos, pulmões, coração e figado, baço e rins de 4 cadaveres; a 3.^a e 4.^a com as mesmas visceras de 3 cadaveres; a 5.^a com 5 figados e 5 baços; a 6.^a com 5 pulmões, 3 corações, 4 figados e 11 rins; a 7.^a com 6 figados e 6 baços; a 8.^a com 11 figados e 7 baços; a 9.^a com 12 figados e 11 baços; a 10.^a com 15 figados e 12 baços.

(3) Veja-se BRIEGER, *Ueber Ptomaine*, Berlin, 1885, p. 13, 14, 41 e 65. A pag. 13 diz o seguinte: « Auch die in der gerichtlichen Praxis zum Nachweis der Pflanzenalkaloide gangbaren Methoden von STAS-OTTO und DRAGENDORFF gestat-

Na sua critica do methodo de DRAGENDORFF, para a extracção d'estas ultimas, BRIEGER não só condemna o uso do acido sulfurico, como até o emprego do alcool amylico, da benzina, do ether de petroleo e do chloroformio como dissolventes (1).

Tinha ainda que lutar contra a instabilidade das ptomainas (2).

Os estudos de BRIEGER recahiram sobre as ptomainas da peptona, da carne podre, de peixe putrefacto, do queijo corrompido, da gelatina e da levadura da cerveja putrefacta, das culturas de diversos bacillos pathogenicos, e do cadaver humano.

São os resultados obtidos relativamente a estas ultimas que, como mais interessantes, vamos resumir.

Entre os factos geraes deduzidos dos seus estudos, apresenta BRIEGER os seguintes:

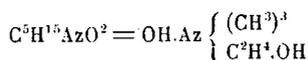
a) Os diversos estadios da decomposição dos órgãos cadavericos são assignalados pela produção de substancias basicas diversas;

b) Muitas ptomainas desaparecem com o tempo e são substituidas por outras;

c) Certas bases, raras no começo, augmentam com o desaparecimento de outras substancias basicas.

Passando agora á natureza chimica das ptomainas encontradas no cadaver, menciona BRIEGER as sete seguintes: *cholina*, *neuridina*, *cadaverina*, *putrescina*, *saprina*, *trimethylamina* e *mydaleina*.

Nos órgãos ainda não putrefactos, ou em que a putrefacção está apenas iniciada, a *cholina* é o unico alcaloide que se encontra; e ainda, para a obter em quantidade apreciavel, é necessario operar as visceras de muitos cadaveres. A *cholina*:



teten mir nicht mit Vortheil zu arbeiten, weshalb ich genöthigt wurde, mir die unten aufgeführten Methoden zusammenzustellen ».

Veja-se tambem *Weitere Untersuchungen*, p. 171; e *Microbes, ptomaines*, etc, p. 25, 67 e 68, 102 e 170.

(1) BRIEGER, *Ueber Ptomaine*, p. 66 e 67 e p. 40; e *Microbes*, etc. p. 66, 106, 107.

(2) BRIEGER, *Ueber Ptomaine*, p. 63; *Weitere Untersuchungen*, p. 64; *Microbes*, etc. p. 102, 186.

ou hydrato de trimethylhydroxethyleneammonio é a unica ptomaina oxygenada encontrada no cadaver do homem por BRIEGER; é um liquido xaroposo, muito soluvel na agua, e não toxico (1).

É um facto digno de nota que não existem ptomainas bem toxicas nos primeiros dias de uma putrefacção lenta dos órgãos humanos, parecendo que a formação de uma base venenosa corresponde ao desaparecimento da cholina (2).

A' cholina segue-se a *neuridina* $C^5 H^{14} Az^2$, diamina da serie gorda ou acyclica, a qual já pôde ser observada no terceiro dia da putrefacção; esta base augmenta depois dia a dia, acompanhando por algum tempo a cholina e desaparecendo proximo ao 14.º dia da putrefacção. A quantidade parece estar em relação com a natureza dos órgãos putrefactos: os intestinos são os que a fornecem em maior quantidade; os órgãos glandulosos, como o figado e baço, só em minimas porções. Não é toxica.

Depois da neuridina apparece a *cadaverina* ou *conicina cadaverica*, á qual BRIEGER dava a formula, extremamente duvidosa (3), $C^5 H^{16} Az^2$, que LADENBURG rectificou, convertendo-a em $C^5 H^{14} Az^2$, e considerando-a como pentamethylenediamina:



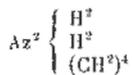
E' uma base liquida, de cheiro analogo ao da conicina, e cujo ponto de ebullicão é 115-120°. Existe em muito pequena quantidade no 3.º dia de putrefacção, mas vae augmentando depois á medida que a putrefacção avança e a cholina desaparece. BRIEGER encontrou-a em quantidade mais consideravel em visceras que estiveram abandonadas á putrefacção durante tres semanas. Não é toxica.

(1) BRIEGER, *Microbes*, p. 60, 61, 163.

(2) «Die Thatsache, dass bei der langsam vor sich gehenden Fäulniss der menschlichen Organe in den ersten Tagen das Vorhandensein stark giftiger Ptomaine nicht wahrgenommen worden ist, verdient jedenfalls Beachtung. Erst mit dem Termin des Verschwindens des Cholins tritt auch ein heftig toxisch wirkendes Ptomain auf». BRIEGER, *Weitere Untersuchungen*, p. 35 e *Microbes*, etc., p. 147 e 148.

(3) BRIEGER, *Weitere Untersuchungen*, etc., p. 39; e *Microbes*, etc., p. 152. Extremamente duvidosa, dizemos nós no texto, porque nas series da chimica organica não se conhecem diaminas mais hydrogenadas do que as que correspondem á serie $C^n H^{2n+4} Az^2$.

Segue-se a *putrescina* $C^4H^{12}Az^2$, ou tetramethylenediamina (1):



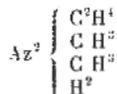
tambem diamina acyclica, liquida, fervente a 135° , não venenosa, e que apparece no quarto dia de decomposição, mas só depois do 11.º dia existe em quantidade relativamente consideravel, augmentando dos 15 aos 21 dias de fermentação putrida (2).

A *saprina*, metamera da cadaverina, encontra-se tambem pouco mais ou menos na mesma phase da putrefacção dos cadaveres humanos. A formula bruta que lhe dá BRIEGER, isto é, $C^5H^{16}Az^2$, está sujeita ás mesmas criticas que a da cadaverina. E' liquida e volatil, como a sua isomera, mas differe d'ella por algumas propriedades, e particularmente pelo facto do seu chlorhydrato não ser deliquescente.

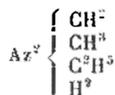
A *trimethylamina* $(CH^3)^3Az$ apparece nos productos de uma putrefacção que durou sete dias a par e depois do desaparecimento da cholina. E' uma base que tambem se não pode considerar como toxica, sendo a sua acção physiologica ainda menos apreciavel que a da cholina (3).

Assim, pode dizer-se que se não encontram substancias nitidamente toxicas no cadaver humano senão a partir do septimo dia do processo putrefactivo, e ainda assim, diz BRIEGER, n'este estadío da desagregação cadaverica as quantidades

(1) Alguns consideram-na como dimethylethylenediamina:



outras como ethylmethylethylenediamina:



(2) BRIEGER — *Weitere Untersuchungen*, etc., p. 42; e *Microbes*, et., p. 156.

(3) «A cholina só, administrada em dose forte, occasiona effeitos que podem lembrar os da muscarina; da trimethylamina é necessario injectar quantidade ainda mais forte para determinar effeitos toxicos». BRIEGER, *Weitere Untersuchungen*, p. 47; e *Microbes*, etc., p. 163».

são tão mínimas, que lhe fôra a principio impossivel fazer d'ellas um estudo profundo ⁽¹⁾. Todas estas substancias são, de mais d'isso, muito instaveis.

Segundo BRIEGER, as ptomainas verdadeiramente toxicas nos cadaveres humanos são apenas duas: uma, cuja formula ainda não foi determinada, encontra-se no 15.º dia de putrefacção e ainda em pequena quantidade, de modo que só se pode preparar e analysar o seu chloroplatinato.

A outra é a *mydaleina*, que só apparece em quantidade mais abundante depois de 3 semanas de putrefacção. E' uma diamina muito toxica, cuja formula não pôde ser definitivamente estabelecida pela analyse a que foi sujeita. E' parecida com a cadaverina, e talvez identica a algumas ptomainas venenosas de SELMI. Injectada em coelhos determina: um augmento de secreção das mucosas e das glandulas salivares, lacrimaes e intestinaes; dilatação das pupillas; injeção extraordinaria dos canaes auditivos; elevação da temperatura rectal de 1 a 2º C.; a principio acceleração, depois retardamento das pulsações cardiacas e dos movimentos respiratorios. No maximo da intoxicação havia paresia dos membros, primeiro posteriores, depois anteriores, e contracções fibrilares. Depois da morte do animal notava-se o coração parado em diastole; mas, á parte a contracção no intestino e na bexiga, nada de anormal, aparentemente, nos outros órgãos ⁽²⁾.

Do que tem sido exposto vê-se que as mais importantes ptomainas até agora encontrados no cadaver são: umas, diaminas, pela maior parte inoffensivas, pertencentes á serie gorda, de constituição relativamente simples e derivadas dos carbonetos ethylenicos C^mH^{2n} ⁽³⁾; outras são bases cyclicas ou aromaticas, pertencentes ás series pyridica, quinoleica e hydropyridica; outras ptomainas são acyclicas e oxygenadas e pertencentes ás series da cholina, da oxybetaina e da oxynevrina.

As propriedades d'estas ptomainas, particularmente das que foram estudadas por GAUTIER e ETARD, explicam perfeitamente um certo numero de factos já por nós consignados nas ptomainas de SELMI.

⁽¹⁾ BRIEGER, *Weitere*, etc., 47; *Microbes*, etc., p. 168.

⁽²⁾ BRIEGER, *obra citada*, p. 50 e 51; e *Microbes*, etc., p. 166.

⁽³⁾ BRIEGER, *obra citada*, p. 62, *Microbes*, p. 184 — 185.

VIII

DRAGENDORFF, depois de apresentar no seu tratado de toxicologia os resultados de mais importancia, colhidos no estudo analytico das ptomainas, como ellas se encontram de ordinario nos exames toxicologicos, e de notar a tal ou qual confusão que se pode entrever n'estes resultados, diz, referindo-se aos trabalhos expostos precedentemente (que se referem ás analyses que teem determinado a composição chimica e constituição d'algumas ptomainas, consideradas no seu estado de pureza), o seguinte:

“E' altamente satisfactorio que nos ultimos annos se tenha começado a fazer luz n'este cahos. BRIEGER, sobretudo, mostrou para este fim o caminho que nos deixa entrever a perspectiva de chegar a uma solução final n'estas questões palpitan-tes. BRIEGER e os seus discipulos estudaram as condições da formação das ptomainas e, principalmente, a participação das bacterias n'esta formação; elles e alguns outros auctores exploraram os productos de putrefacção alcaloidicos que se podem produzir em diversos alimentos, e assignalaram os caracteres das ptomainas obtidas. Assim, teem-nos fornecido alguns materiaes de que carecemos afim de apreciar com exactidão os ultimos erros já commettidos nas nossas investigações chimico-legaes, para os podermos evitar; ou, no caso de não poderem ser eliminadas essas faltas pelos methodos empregados até agora, instituir em logar d'esses methodos novos processos de investigação de venenos organicos,, (1).

BRIEGER, fallando das consequencias dos seus proprios estudos, diz:

“Taes são os trabalhos que me permittiram *demonstrar, pela primeira vez, de um modo exacto, que no cadaver humano existem substancias semelhantes aos alcaloides*. Deduzem-se d'ahi consequencias praticas, faceis de apreciar. De ora em deante, quando nos exames medico-legaes se tiver de determinar a presença de venenos vegetaes, não se deverá limitar o perito, para uma conclusão affirmativa, a operar sobre extractos ou massas

(1) DRAGENDORFF, *Die gerichtlich-chemische Ermittlung von Giften*, já cit., p. 157.

xaroposas impuras, e a notar as reacções que ellas fornecem. Para evitar confusões desagradaveis e condemnações injustas, é forçoso preparar productos puros, especies chimicas cuja identificação se deve fazer com precisão pelas suas reacções caracteristicas,, (1).

Seja-nos permittido exprimir aqui o que julgamos ser verdade a respeito das affirmações das duas auctoridades acima mencionadas.

A tal ou qual confusão que os trabalhos empheendidos sobre as ptomainas, nos primeiros tempos, lançaram n'este dominio da toxicologia, não nos parece ser objecto de surpresa, e a explicação impõe-se naturalmente por diversas razões.

Em primeiro lugar, as observações versaram sobre massas cadavericas nos graus mais diversos de putrefacção, umas inhumadas no solo, outras encontradas n'um meio aquatico. A idade do individuo a que ellas pertencem, a rapidez da decomposição cadaverica, as qualidades de permeabilidade e de humidade do terreno onde está inhumado o cadaver, a temperatura, etc., — todas estas circumstancias devem influir sobre os productos que se encontram no cadaver. As proprias experiencias de BRIEGER dão testemunho da diversidade dos alcaloides nas diversas phases de putrefacção e da coexistencia d'elles, em proporções variaveis, nos differentes estadios da desagregação cadaverica.

Devemos ainda accrescentar que os methodos de extracção dos alcaloides, usados por diversos auctores, são differentes, de modo que os resultados nem sempre são inteiramente comparaveis (2).

(1) Eis as palavras de BRIEGER, no seu livro — *Weitere Untersuchungen über Ptomaine*, Berlin, 1885, p. 75:

«Nachdem nunmehr durch diese meine Untersuchungen das Vorhandensein von alkaloidähnlichen chemischen Substanzen in menschlichen Leichentheilen zum ersten Male in exacter Weise dargethan worden ist, liegen die Consequenzen für die Praxis auf der Hand. Man wird bei gerichtlichen Gutachten sich nicht mehr begnügen dürfen, bei dem Verdachte auf die Existenz vegetabilischer Gifte, Extracte oder ungenugend gereinigte Krystallsyrup auf Grund von Tüpfelreactionen recognosciren zu wollen. Man ist nunmehr gezwungen, um unliebsamen Werweschlungen vorzubeugen und um sich nicht die schwere Verantwortung aufzubürden, verhängnissvolle Urtheile heraufbeschworen zu haben, reine chemische Individuen darzustellen und diese auf ihre charakteristischen Merkmale hin zu prüfen».

(2) Ha ainda a attender, segundo affiançam GUARESCHI e MOSSO, a que alguns resultados não devem ser tomados em linha de conta, por causa da impureza dos solventes usados nas extracções.

Apesar, porém, da diversidade d'estas substancias, tem-se conseguido, usando de methodos similares, chegar a um certo numero de conclusões que teem sido contraprovadas por diversos experimentadores: estão n'este caso as que dizem respeito á facil alterabilidade das ptomainas, ao seu poder reductor, á ausencia de um certo numero de reacções que dão os alcaloides vegetaes, e á diversidade da sua acção physiologica, pontos estes já tratados na primeira parte d'este estudo.

Na é difficil n'esse ponto ver a mais perfeita harmonia entre os resultados de SELMI, GRAEBENER, OGIER, BROUARDEL, MINOVICI, etc. (1).

Relativamente ao apreço que DRAGENDORFF dá aos estudos de BRIEGER e dos seus discipulos, apreço que não corresponde ás apreciações, por vezes injustas, que BRIEGER consagra aos methodos do illustre toxicologista de Dorpat, devemos ver n'essa critica benevola a significação de uma esperança que aquelle sabio tem n'aquelles estudos, e não a de uma realidade em consequencias uteis para a toxicologia criminal.

Com effeito, que methodos novos de extracção de alcaloides, devidos a BRIEGER, tem a toxicologia adoptado para as suas investigações? Que processos de purificação das bases vegetaes toxicas mais importantes, além dos que já se deduziram dos trabalhos de SELMI, de STAS e de outros toxicologistas, teem penetrado na chimica legal, como derivação dos ensinamentos de BRIEGER? Que modificações nos processos já conhecidos para exploração dos venenos nos orgãos do cadaver teem sido devidas á iniciativa proveniente dos trabalhos do mesmo chimico?

Creemos que a resposta a todas estas interrogações deverá ser por emquanto negativa.

Os methodos de extracção usuaes são ainda o de STAS-OTTO ou de DRAGENDORFF, e não qualquer modificação ou derivação dos processos de BRIEGER.

(1) Devemos ainda aqui alludir ás observações devidas a TAMBA e citadas por DRAGENDORFF, segundo as quaes, na mistura das ptomainas com alguns alcaloides, algumas reacções d'estes não são embaraçadas: -- taes são, a reacção de WEPPEM com a morfina; a do acido sulfurico e bichromato de potassa com a estrychnina; a do acido nitrico e soluto de azotato mercurioso com a brucina; a do acido sulfurico e chlorhydrico com a veratrina; a reacção de VITALI com a atropina; a da colchicina com o acido nitrico; a do acido sulfurico e nitrico com a codeína. Pelo contrario, seriam estorvadas as reacções da digitalina e da delphina com o acido sulfurico e bromo e o ensaio de LANGLEY com a picrotoxina.

Já alludimos á circumstancia de este sabio confessar que os methodos usuaes da toxicologia não lhe foram uteis para a exploração das ptomainas, e, por isso, os modificar profundamente. Até agora não sabemos de quaesquer resultados vantajosos colhidos do emprego d'estes methodos modificados, quando applicados á pesquisa dos venenos vegetaes.

Dos processos de purificação dos alcaloides, problema dos mais importantes e ainda longe de estar resolvido, o mesmo se pode dizer. Os que já mencionamos no seguimento da nossa exposição (¹), e derivam da instabilidade e transformação das ptomainas ao contacto do ar, já eram conhecidos.

Vê-se, portanto, que, apesar de toda a importancia que teem os trabalhos de BRIEGER no dominio da investigação chimica e biologica, elles não alteraram os fundamentos da toxicologia, porque nos não forneceram meios mais exactos e precisos de extrahir os alcaloides das visceras, nem de affastar ou annullar a influencia funesta das ptomainas.

Ora, emquanto se não poder conseguir annullar esta funesta influencia, os estudos já comprehendidos na direcção indicada por SELMI, e trilhada por OGIER, MINOVICI, BROUARDEL e BOUTMY, dr. GRAEBENER, TAMBA, etc. no intuito de determinar até que ponto devemos prestar confiança ás reacções dos alcaloides naturaes puros, quando eles se encontram, como é quasi inevitavel nos exames toxicologicos, associados ás ptomainas, teem interesse real e utilidade prática no dominio da analyse toxicologica dos alcaloides.

Ao consignar estas affirmações, claramente manifestamos a nossa impressão sobre o estado imperfeito dos methodos actuaes da toxicologia classica no capitulo dos alcaloides, e da perturbação que n'ella produziu a importante descoberta de SELMI.

(¹) DRAGENDORFF, no seu *Ermittlung von Giften* já citado, refere-se ao processo de eliminação das ptomainas aconselhado por TAMBA e HILGER. Este processo consiste em preparar os extractos ethereos com os residuos da evaporação dos solventes em presença do gesso, e, precipitar estes extractos com um soluto ethereo de acido oxalico; os oxalatos de muitos alcaloides são precipitados, e os das ptomainas, não. Comtudo, o mesmo DRAGENDORFF, apoiando-se nas observações de BOCKLISCH, diz que o da cadaverina precipita tambem.

Já dissemos que as reacções dos alcaloides, cujos caracteres chimicos são sufficientemente numerosos e caracteristicos, podem, por vezes, ser em grande parte estorvadas, quando elles se acham em presença das ptomainas, a ponto de passar despercebido um alcaloide realmente existente, sobretudo quando este se acha em pequena quantidade.

Em outros casos, estas reacções chimicas caracteristicas podem faltar ou ser insufficientes; e embora a acção physiologica seja, por vezes, capaz de derimir as duvidas, pode em outras não ser bastante, ou por ser banal nos seus resultados, ou por exigir uma massa bastante consideravel de veneno, de que geralmente não se pode dispôr.

Mas a imperfeição não representa a impotencia para resolver em todo e qualquer caso o problema.

Em primeiro lugar, se o exame chimico fôr feito pouco tempo depois da morte, ou em condições em que a putrefacção se não tenha manifestado ou esteja apenas iniciada, o desenvolvimento dos alcaloides cadavericos estará pouco adeantado, o veneno investigado não terá experimentado sensível alteração; e, se em taes condições se puder isolar um alcaloide que, pelos caracteres chimicos, physicos e physiologicos, concordar com um veneno vegetal, temos, em consciencia, o direito de concluir pela presença d'esse alcaloide.

Em segundo lugar, os methodos actualmente conhecidos para eliminar as ptomainas, se ainda deixam a desejar, alguns resultados uteis permitem conseguir.

Em terceiro lugar, já foi apontado que, mesmo em presença de ptomainas, e usando de dissolventes successivos, como se pratica no methodo de DRAGENDORFF, certas reacções caracteristicas podem dar-se, e os effectos physiologicos serem tão especiaes que o perito possa ter elementos para basear uma affirmação segura.

Não ha razão para abandonar este caminho, quando é certo que conhecemos muitos methodos analyticos na chimica mineral e organica onde um elemento ou substancia pode ser perfeitamente, ou sem duvida alguma, determinado, embora esteja associado a diversos corpos heterogeneos e variadissimas impurezas.

Pelo que respeita ás phrases de BRIEGER, nem é exacta a asserção de ter sido elle quem pela primeira vez demonstrou

de um modo preciso a presença de substancias analogas aos alcaloides nas visceras em putrefacção, nem é rigorosa a consequencia que muito arbitrariamente d'ella deduz.

Foram SELMI e GAUTIER os verdadeiros descobridores dos alcaloides cadavericos, e o primeiro d'estes sabios é que, com notavel sagacidade, patenteou em toda a luz a importancia da descoberta no campo da toxicologia (¹). SELMI não fez, é certo, analyses quantitativas das ptomainas, nem caracterizou nenhuma como especie chimica. Mas, sob o ponto de vista analytico, não era preciso esse predicado para que as suas conclusões fossem, como em realidade eram, rigorosas e inatacaveis; do mesmo modo que não é preciso, no terreno da analyse chimica, isolar as especies chemicas que constituem um albuminoide ou um corpo gordo, para dar testemunho da existencia de uma substancia pertencente a qualquer d'estas classes.

BRIEGER não descobriu o facto, nem foi o primeiro a dar a demonstração d'elle; trouxe mais uma sancção, ou, como diz GAUTIER, "veio dar um complemento precioso e uma confirmação brilhante ás ideias e aos factos já descobertos e annunciados 14 annos antes".

As conclusões que derivam d'esta descoberta, portanto, não devem ser outras senão as que, mais logicamente, deduzira SELMI dos seus trabalhos, quer dizer:—visto que se podem encontrar nos órgãos putrefactos materias semelhantes aos alcaloides nas suas propriedades chemicas e até na acção physiologica, não se deve confiar absoluta e cegamente nas reacções chemicas geraes e mesmo nas especies, nem basear unicamente na acção physiologica inducções definidas, quando ellas não sejam nitidamente privativas de certos venenos vegetaes; e só

(¹) GAUTIER faz a devida justiça aos merecimentos de SELMI nos seus trabalhos tocantes ás ptomainas, quando no *Journal de l'Anatomie et de la Physiologie* de C. ROBIN et G. POUCHET, 1881, t. XVII, p. 337, diz o seguinte: « Si je soulève ici cette question d'histoire ce n'est certes pour contester en rien les droits et le mérite des travaux de SELMI. Ses recherches sur les alcaloides, qu'il parvint à extraire des produits cadavériques et qu'il reconnut ne pas donner les réactions des alcaloides jusque-là connus, sont la preuve d'une rare sagacité. Ses premières observations ont été, d'ailleurs, un peu antérieures aux miennes. Et quoique SELMI ne s'expliquât pas au debut la formation des alcaloides qu'il extrayait des produits putrides, il n'en a pas moins bientôt saisi leur origine et l'intérêt toxicologique de cette decouverte. Son nom restera donc très-particulièrement et à bon droit attaché, grace à ses longs et multiples travaux, à ce chapitre nouveau si important de la toxicologie moderne ».

fazer affirmações absolutas quando haja concordancia perfeita entre o chimico, o physiologista e o medico, isto é, “ quando as reacções apuradas pelo primeiro, os phenomenos observados pelo segundo em experiencias sobre animaes, os symptomas conhecidos pelo terceiro durante a doença e o criterio anatomopathologico revelado pela autopsia, possam apparecer harmonisados n’uma só e mesma conclusão.” Quando tal acontecer, a apreciação poderá alcançar um tal grau de segurança que, na consciencia dos peritos, não fique a menor suspeita de erro.

O preceito estabelecido por BRIEGER para regra dos exames medico-legaes na investigação dos alcaloides é um preceito estreito e acanhado, em face dos principios geraes que dirigem o analysta na pesquisa dos elementos e substancias nos corpos mineraes e organicos.

IX

E’ agora occasião de resumir a longa exposição que temos feito e de deduzir as conclusões que em nosso intender se devem tirar de semelhante estudo.

No dominio da toxicologia SELMI, em 1872, descobriu no cadaver corpos de natureza basica ou alcalina, comportando-se nas suas propriedades geraes, physicas e chemicas, como alcaloides vegetaes, e exercendo alguns sobre o homem e os animaes effeitos physiologicos e toxicos muito semelhantes; deu a estas substancias o nome de *ptomainas*, e demonstrou que eram de genese putrefactiva. Pela mesma epocha, o chimico francez sr. dr. ARMAND GAUTIER, demonstrou a presença de bases organicas nos productos de putrefacção das materias albuminoides.

Esta importante descoberta determinou duas ordens de trabalhos scientificos: os primeiros consistiram em determinar, como se se tratasse d’um exame toxicologico, os caracteres chemicos e physiologicos dos residuos alcaloidicos, obtidos no tratamento de visceras em estado de putrefacção mais ou menos adeantada e addicionadas ou não de alcaloides conhecidos; os segundos visaram a determinar as especies chemicas que constituíam as ptomainas.

Pertencem ao primeiro grupo os estudos feitos por BROUAR-

DEL e BOUTMY, GRAEBENER, OGIER, MINOVICI, TAMBA, MARINO-ZUCO, COPPOLA etc.; ao segundo, as investigações de GAUTIER e ETARD, POUCHET, GUARESCHI, MOSSO, BRIGER, etc.

Estes ultimos lançaram já alguma luz sobre a natureza e constituição chimica das bases cadavericas.

Estas bases acham-se umas incluídas na familia dos alcaloides organicos pyridicos e hydropyridicos (collidinas, hydrocollidinas, etc.); outras são diaminas da serie gorda contendo radicaes ethylenicos C^mH^{2n} ; ha outras ainda que são oxygenadas, taes como a cholina, a nevrina e algumas bases proximas da oxynevrina, da oxybetaina, etc.

Variam estes alcaloides conforme a natureza do terreno ou meio em que se produzem (carne de mammiferos, peixes, molluscos), e o tempo depois do qual começou a putrefacção; mas qualquer que seja a natureza do terreno são os compostos hydropyridicos, e especialmente a hydrocollidina, os que se encontram d'um modo constante (GAUTIER).

Apuraram-se algumas consequencias valiosas para a toxicologia, relativas aos methodos de extração, aos reagentes geraes das ptomainas, á quantidade d'estas, á purificação dos alcaloides vegetaes quando acompanhados de ptomainas, ao valor dos reagentes empregados para caracterisar os alcaloides, á importancia da experimentação physiologica e aos embaraços que podem trazer aos peritos na difficil investigação dos venenos vegetaes.

Os methodos d'extração mais usuaes consistem essencialmente no tratamento das visceras por um acido que se combina com o alcaloide supposto, tratamento seguido da acção dos dissolventes. No methodo de STAS-OTTO emprega-se o acido tarttrico; no de DRAGENDORFF o acido sulfurico.

Os chimicos italianos GUARESCHI, MOSSO, MARINO-ZUCO e CAPPOLA concluem, dos estudos que fizeram sobre estes methodos, que as quantidades de acido sulfurico indicadas por DRAGENDORFF são excessivas, e que o tratamento das visceras por doses tão exaggeradas d'acido e as manipulações subseqüentes, em que as materias são aquecidas em presença de um agente tão energico, eram de per si sufficientes para gerar, mesmo em substancias frescas, compostos artificiaes semelhantes ou identicos ás ptomainas. O methodo de STAS-OTTO seria, na opinião

d'aquelles chimicos, muito preferivel. Em todo o caso é bom preceito não empregar senão a quantidade de acido justamente indispensavel para dar á mistura das visceras uma reacção acida, e evitar durante as manipulações os fortes aquecimentos, ou, melhor ainda, effectuar as evaporações no vacuo.

Emquanto aos solventes, reconheceram os mesmos chimicos a necessidade de estudal-os convenientemente sob o ponto de vista da sua pureza, especialmente a benzina e o alcool amylyco que devem ser isentos de substancias basicas, o que nem sempre acontece com os productos fornecidos pelo commercio. BRIEGER tinha tambem affirmado que o chloroformio, mesmo puro, podia produzir decomposições e gerar productos toxicos (carbylaminas artificiaes) em liquidos alcalinos, em presença de substancias azotadas, e, portanto, nas condições em que se fazem os exames toxicologicos; mas este reparo não é fundamentado (GUARESCHI).

Pelo modo como se comportam com os reagentes usados para distinguir os alcaloides uns dos outros, as ptomainas são multiplas; variam com o meio submettido á putrefacção e com a epocha mais ou menos adiantada d'esta.

Não ha uma reacção chimica especifica das ptomainas que permita com segurança distinguil-as dos alcaloides vegetaes. A coloração azul produzida pelo ferricyaneto de potassio e o perchloreto de ferro, que BROUARDEL e BOUTMY consideravam como exclusiva das ptomainas, produz-se tambem com um certo numero d'alcaloides vegetaes. Comtudo esta reacção tem um valor pratico, quando não existem estes ultimos.

Não são bem precisas as indicações do maior numero de experimentadores sobre as quantidades de ptomainas produzidas por uma porção determinada de orgãos submettidos á putrefacção; resulta, porém, dos estudos feitos até aqui que ellas apparecem sempre em proporções minimas, a ponto tal que para se poderem analysar é necessario recorrer aos orgãos de muitos cadaveres, e que, se as considerassemos de natureza vegetal, não seriam em quantidade sufficente para matar um homem.

São substancias muito instaveis e alteraveis ao contacto do ar, mas sobretudo sob a influencia dos reagentes acidos, que determinam o desenvolvimento de productos aromaticos espe-

ciaes (flôres de silindra, laranjeira, etc.) e algumas vezes o cheiro urinoso, viroso ou cadaverico.

A separação completa dos alcaloides vegetaes das ptomainas é uma operação muito difficil e as mais das vezes impossivel.

Pode usar-se para esse fim a dissolução dos residuos que conteem aquelles productos nos acidos chlorhydrico ou acetico, e evaporar em seguida o soluto no vacuo em presença da cal viva; as bases da putrefacção resinificam geralmente pela dissolução nos acidos, ao passo que os alcaloides permanecem inalterados.

A simples exposição ao ar dos solutos chlorhydricos dos residuos, prolongada por alguns dias, é sufficiente, por vezes, para determinar a destruição das ptomainas e a sua transformação em productos que se não dissolvem, ou sómente muito pouco, nos acidos; é, pois, a exposição ao ar um processo muito simples para isolar o alcaloide vegetal, quando elle não fôr oxydavel.

Tambem os chlorhydratos de certos alcaloides de putrefacção não são decompostos pelo bicarbonato de soda, e ficam em solução nos liquidos aquosos, ao passo que os alcaloides vegetaes são decompostos nas mesmas condições e podem ser extrahidos pelos dissolventes.

Ha um certo numero de reacções cujo valor é incontestavel para definir a presença dos alcaloides mais commumente empregados para envenenamento: taes são a do perchloreto de ferro para a morphina, a de VITALI (acido azotico e potassa alcoolica) para a atropina, a do acido azotico para a brucina (côr vermelha) e para a colchicina (côr violete), a do bichromato de potassa e acido sulfurico para a estrychnina; porque as ptomainas, pode dizer-se, nunca dão estas colorações.

A experiencia physiologica é, em alguns casos, um valioso auxiliar da analyse chimica. Segundo alguns auctores, não produzem geralmente effeitos toxicos apreciaveis nas rãs os residuos benzenicos, chloroformicos e do ether de petroleo, quando se trata de visceras contendo só ptomainas e não alcaloides vegetaes, emquanto que são por vezes toxicos os residuos amylalcoolicos. As ptomainas produzem, entre outros effeitos, a perda de contractilidade muscular, mesmo sob a influencia

da excitação electrica, que os venenos vegetaes não determinam (CORONA).

Certos venenos vegetaes provocam por vezes effeitos physiologicos caracteristicos, mesmo quando os reagentes chimicos, por causa das impurezas ou ptomainas que inquinam aquelles venenos, dão resultados negativos; n'este caso o reagente vivo é mais sensível e mais fiel que os reagentes chimicos. E', por exemplo, o que acontece com a *strychnia*, que produz nas rãs as convulsões caracteristicas, que constituem o espasmo *strychninico*. E' um meio d'indagação a que se deve importancia real nas investigações toxicologicas.

Não havendo identidade nem de composição nem de propriedades chimicas e physiologicas, entre as ptomainas e um determinado alcaloide vegetal, um estudo comparativo e minucioso, sob o ponto de vista chimico e physiologico, permittirá a um chimico consciencioso não confundir uma ptomaina com uma base vegetal. E' o que demonstra a resenha historica que fizemos n'um dos capitulos antecedentes.

As reacções chimicas caracteristicas de certos alcaloides e os effeitos physiologicos podem ser mascarados pelas reacções proprias dos productos cadavericos, quando o veneno fôr em minima porção e o alcaloide de putrefacção predominar, pelo facto da analyse se não realisar senão bastante tempo depois da morte; e assim pode passar desapercibido, na analyse toxicologica, um veneno realmente existente. D'ahi toda a vantagem em realisar a pesquisa toxicologica pouco tempo depois da morte; ou, no caso de impossibilidade, conservar as visceras ao abrigo do processo putrefactivo por meios artificiaes (frio, ⁽¹⁾ alcool). Felizmente a producção das ptomainas, embora principiando pouco tempo depois da morte com o inicio da putrefacção, dá sempre uma quantidade de productos excessivamente pequena; e tão pequena que, sendo na maior parte dos casos bastante para permittir caracterisal-os, não é sufficiente para mascarar completamente as reacções especiaes dos venenos vegetaes mais bem caracterisados.

Assim, os peritos, tendo em vista os criterios clinico e ana-

(¹) *Annales d'hygiène publique et de médecine legale*, t. xxvii — 3.^e série, 1892, pag. 394.

tomo-pathologico, as indicações da analyse chimica e a experimentação physiologica, poderão, n'um certo numero de casos, adquirir elementos para affirmar seguramente o envenenamento, não obstante as incertezas e as duvidas causadas pelas ptomainas.

“Os peritos devem contar sempre que se tirem da producção cadaverica dos alcaloides argumentos muitas vezes especiosos contra as suas conclusões (diz um toxicologista distincto); mas, na maior parte dos casos poderão resolver as difficuldades e estabelecer por um conjuncto de provas peremptorias a realidade da existencia dos venenos vegetaes. „

“Quasi sempre a dose do veneno ingerido e encontrada é de tal modo grande, e o complexo dos seus caracteres de uma tal nitidez, que a questão das ptomainas, pendente, no dizer de BROUARDEL, sobre os mesmos peritos como uma espada de DAMOCLES, não poderá abalar a convicção d'aquelles a quem tenham de patentear a sua propria convicção, determinada por um conjuncto de provas decisivas. „

SEGUNDA PARTE

I

O estudo que antecede, e fôra publicado em 1892 na imprensa medica portugueza, foi integralmente traduzido por um outro jornal medico nacional que então dirigia a defeza do indiciado n'um processo celebre.

A tradução não foi publicada, como seria para desejar; mas não ha duvida que foi submettida á critica do Dr. HEINRICH BECKURTS, Professor na Escola Polytechnica de Brunswick, que já se manifestára contrario aos peritos judiciaes n'uns pareceres solicitados pela defeza.

O fim d'esta diligencia da defeza, preocupando-se com um estudo doutrinario sobre as ptomainas, em que se não alludia uma unica vez ao processo em questão, era manifestamente vibrar um golpe rude sobre o auctor d'elle, que era um dos peritos judiciaes.

O Snr. BECKURTS manifestou-se pelo teor seguinte sobre a

doutrina do nosso estudo n'um artigo com a data de 17 de Novembro de 1892 ⁽¹⁾, e sob o titulo — “ *A investigação dos alcaloides venenosos nos exames chimico-legaes sob o ponto de vista do estado actual do estudo sobre as ptomainas.* „

No *Correio Medico* de Lisboa, 1892, n.º 9 e seguintes, e na *Medicina Contemporanea*, n.º 19 e seguintes, foi publicado recentemente um trabalho do sr. FERREIRA DA SILVA, que se intitula — *Da influencia das ptomainas sobre a investigação dos alcaloides nos casos de envenenament* . O auctor d'este extenso trabalho é um dos quatro peritos portuguezes no processo URBINO DE FREITAS, cujos relatorios foram publicados no texto original e em traducção franceza no Suplemento ao n.º 2 da *Coimbra Medica* de janeiro de 1892.

A exactidão d'este relatorio, cujas conclusões trariam a condemnação do dr. URBINO DE FREITAS, foi, como é sabido, impugnada nos pontos principaes por diversos peritos, entre os quaes, a par dos professores dr. BRIEGER, dr. DRAGENDORFF, dr. HUSEMANN, dr. BISCHOFF, dr. LEWIN, se acha tambem o signatario d'este, sem que os peritos portuguezes, sériamente atacados, tenham até agora procurado refutar as objecções apresentadas contra os seus relatorios ⁽²⁾. O trabalho do sr. FERREIRA DA SILVA, de que tive conhecimento por uma traducção franceza do sr. professor dr. AUGUSTO ANTONIO DA ROCHA, parece-me ser destinado a attenuar a sentença dos sabios allemães, em lugar de a refutar completamente.

Este trabalho é um resumo incompleto dos trabalhos publicados até agora sobre as ptomainas, com insignificantes addições criticas do auctor.

Como é sabido, no processo URBINO DE FREITAS a questão versa sobre se na urina e nas visceras de MARIO GUILHERME AUGUSTO DE SAMPAIO existiam a morphina, a delphinina e a narceina. Os peritos portuguezos pretendem ter encontrado estes alcaloides; enquanto que os referidos sabios allemães, e outros peritos, explicam pela presença de extractos impuros, que contêm corpos indifferentes, ammo-

⁽¹⁾ Adoptamos sem alteração a versão da *Coimbra Medica*, inserida no n.º 24 do XII anno (15 de Dezembro de 1892) d'esse periodico.

⁽²⁾ As objecções apresentadas foram depois largamente contestadas. Vejam-se: *O caso medico-legal Urbino de Freitas*, Porto, 1893, 2.ª edição: 1 vol. de 542 pag.; e a traducção franceza — *L'affaire médico-legale Urbino de Freitas*, Porto, 1893, 1 vol. de 545 pag. (*Nota do auctor d'este estudo*).

niaco, toxalbuminas, bases pyridicas, phenoes e substancias basicas septicas, falsamente designadas ptomainas, aquellas reacções que os primeiros attribuem á presença dos mencionados alcaloides. Na critica d'aquelles relatorios por BISCHOFF, BRIEGER e BECKURTS foram produzidas as mais exactas demonstrações a este respeito.

E enquanto estas ficam sem refutação, no mencionado escripto de FERREIRA DA SILVA procura-se demonstrar, por citações de trabalhos referentes ás ptomainas, que no cadaver humano podem reconhecer-se com toda a segurança alcaloides de origem vegetal, ainda que n'elle existam conjunctamente bases da putrefacção (ptomainas). Pretende-se, segundo parece, provar por isto a exactidão das investigações expostas no mencionado processo e das respectivas conclusões.

No que vai seguir-se resumirei o meu modo de ver a respeito da importante questão da pesquisa dos alcaloides nos casos chimico-legaes.

Por motivo de investigações chimico-legaes de visceras, etc., tem-se n'estes ultimos vinte a trinta annos isolado, pelos processos usuaes de extracção dos alcaloides, corpos que possuem as reacções geraes d'estas bases e mesmo algumas das reacções especiaes. Estes corpos, considerados como productos de decomposição das materias albuminoides, foram designados por SELMI com o nome de *ptomainas* (alcaloides cadavericos). Repetidas vezes têm elles sido de grande importancia pratica para a chimica legal, porque se conhecem muitos casos crimes, nos quaes estes corpos denominados ptomainas foram confundidos com os alcaloides vegetaes.

Um costume *quasi geralmente seguido* de submeter, directamente ou depois de uma purificação insufficiente, ás reacções geraes e especiaes das bases vegetaes as substancias isoladas por um ou outro dos processos empregados para a extracção dos alcaloides, formou uma serie de observações e motivou a descripção de um grande numero das chamadas ptomainas, que por causa da similhaça de propriedades chimicas com certos alcaloides foram designadas *ptomo-delphinina*, *ptomo-morphina*, *ptomo-strychnina*, *ptomo-coneina*, etc.

Nenhum d'estes corpos apresenta o cunho da pureza chimica; entre elles não se encontram individuos chimicamente puros, pelo que melhor se explica o facto de, nas memorias relativas a este assumpto, não se mencionar que dos *diversos* cadaveres ou substancias em putrefacção foram isoladas duas ptomainas *semelhantes entre si* a todos os respeitos. Por isso estes corpos, a que SELMI deu o nome de *pto-*

mainas, não são considerados, debaixo do ponto de vista chimico, como combinações chimicas bem caracterisadas. E comtudo, como productos da putrefacção, foram por muito tempo contados n'aquelle numero, até que os trabalhos de BRIEGER, executados com perseverança e muito talento, nos fizeram conhecer um grande numero de bases da putrefacção bem caracterisadas, que já anteriormente haviam sido preparadas por alguns investigadores, como NENCKI, GUARESCHI, MOSSO, GAUTIER e ETARD.

Por ptomainas entende-se hoje não só os productos basicos de decomposição da albumina animal depois da morte, mas tambem todos os productos basicos da decomposição das materias albuminosas animaes ou vegetaes, mesmo quando elles se formaram no organismo vivo pela actividade das bacterias.

As ptomainas isoladas por BRIEGER são liquidas ou crystallinas; os seus saes apresentam as reacções *geraes dos alcaloides*; no entanto os das *differentes* ptomainas comportam-se de um modo *inteiramente diferente* com os reagentes ordinarios dos alcaloides, propriedade que era de esperar pela diferente constituição chimica d'estes corpos. Estas ptomainas não dão *reacções coradas* como os alcaloides vegetaes. No estado de pureza são pouco ou nada soluveis nos solventes ordinarios; pelo contrario, no *estado impuro* são dissolvidas por elles, especialmente pelo alcool amylico. Por este motivo não podem ser isoladas no estado de pureza pelos processos seguidos nas investigações chimico-legaes.

Em rarissimos casos será possivel, n'um exame chimico-legal isolar por outros processos, o de BRIEGER por exemplo, uma ptomaina em quantidade sufficiente para um seguro reconhecimento, porque só de enormes quantidades de material (dois a tres cadaveres) foi possivel a BRIEGER extrahir quantidades apreciaveis de taes substancias.

Applicando, portanto, o nome de ptomainas ás bases puras obtidas pela putrefacção ou por bacterias pathogenicas, a confusão dos alcaloides vegetaes com estas bases não pode ter logar, por causa da sua solubilidade nos solventes usuaes, e por causa da ausencia das reacções coradas.

Demais, os trabalhos de BRIEGER mostraram que a quantidade das ptomainas obtidas na putrefacção é tão extraordinariamente pequena, que para os fins toxicologicos podem ser desprezadas as mais das vezes, quando se trata d'ellas exclusivamente.

Não é porém este o caso, como se sabe!

Os corpos falsamente designados em outro tempo, e ainda hoje *algumas vezes*, com o nome de ptomainas, obtidos na investigação dos alcaloides pela evaporação dos liquidos extractores, e que dão reacções coradas como os alcaloides, devem ser considerados como uma mistura inqualificavel de productos completamente diversos (saes ammoniacaes, pyridina, toxalbuminas, peptonas, indol, phenoes, acidos gallicos e substancias septicas). Não lhes compete o nome de ptomainas, empregado *muitas vezes* abusivamente, porque se dá este nome a toda a substancia que nas investigações chimico-legaes se separa, acompanhada ou não de venenos organicos de origem vegetal.

Por isso já de ha muito tempo foi abandonada pelos verdadeiros peritos a pratica de submeter directamente aos ensaios dos alcaloides os extractos impuros obtidos por um dos processos usuaes. Já de ha muito tempo está reconhecido, nos circulos verdadeiramente scientificos, que nas investigações chimico-legaes, assim como em qualquer outro ramo da chimica analytica, se deve exigir a separação de individuos chimicamente puros. A exigencia de apresentar somente substancias crystallisadas para as demonstrações forenses é tão pouco para extranhar, quanto a maior parte dos alcaloides, principalmente no estado de saes, crystallisam facilmente por um tratamento apropriado, mesmo quando elles existem em pequenissima quantidade. Bastam com effeito 0,002 grammas de estrychnina para as investigações crystallographicas, reacções chimicas e physiologicas!

Os peritos portuguezes no processo URBINO DE FREITAS, em commum com FERREIRA DA SILVA, ainda não adoptaram o plano que fica esboçado, porque, como já se disse, empregaram para fazer as suas reacções extractos *impuros*, e não corpos *chimicamente puros*. Por isso cahiram nos enganos devidos ás reacções coradas d'aquelles extractos impuros, as quaes em alguns casos se assemelhavam ás das bases vegetaes.

FERREIRA DA SILVA só pôde, portanto, provocar o riso ao leitor instruido, quando no referido escripto pretende reforçar as suas erroneas asserções por citações de trabalhos que foram realisados com semelhantes extractos em tempos passados e que já de ha muito estão julgados.

Porque BROUARDEL, OGIER e MINOVICI, nos seus trabalhos executados em 1887, no Laboratorio da Prefeitura de Policia de Paris, nunca poderam isolar das materias cadavericas uma substancia que com o chloreto ferrico se corasse de azul com os saes de morphina,

conclue elle que o chloreto ferrico é um excellente reagente para a morphina!

Acaso ignora o auctor que esta reacção é egualmente produzida por numerosos corpos que se obtêm nas investigações chimico-legaes, taes como a pyrocatechina, o cresol, os acidos gentisico e homogentisico, o phenol, etc.?

Sabe o dr. FERREIRA DA SILVA que a reacção da morphina com o chloreto ferrico não é azul-esverdeada, mas sim azul-intensa, e só se obtem quando a morphina é muito pura?

E onde está a pureza da presumida morphina isolada no processo URBINO DE FREITAS? É puro o residuo côrado de amarello que o alco amylico deixou, do qual 5 centigrammas côraram distinctamente de amarello 10^{cc.} de agua fervente?

Pelo facto de, segundo BROUARDEL, OGIER e MINOVICI, e tambem segundo SELMI, nas investigações de materias cadavericas o acido azotico produzir algumas vezes, com os residuos da evaporação dos liquidos extractores, côres amarellas ou alaranjadas, que até um certo ponto se podem confundir com as que apresentam uns vestigios de morphina, tem a reacção do acido azotico, segundo FERREIRA DA SILVA, pouco valor para a morphina!

Pela côr avermelhada ou amarella que os residuos impuros, ainda fortemente côrados, da evaporação dos liquidos extractores dão com o acido azotico, ou com o acido azotico e sulfurico, acaso conclue hoje algum perito pela presença da morphina, que no estado de pureza e n'estas condições dá côr vermelha de sangue? Seguramente não!

A circumstancia apontada por SELMI, como nota FERREIRA DA SILVA, de haver difficuldade em demonstrar chimicamente a presença da delphinina, a qual todo o verdadeiro perito reconhece, deveria ter impedido FERREIRA DA SILVA e os seus collegas de interpretar as suas reacções, insufficientes e que nada provam, pela presença da delphinina.

Diz-se que a reacção da delphinina com o acido sulfurico e agua de bromo é ephemera e sem importancia para a demonstração da delphinina, porque pertence tambem á digitalina e a uma ptomaina isolada por SELMI.

Escapou a FERREIRA DA SILVA que SELMI, justamente pela ausencia d'esta reacção, no processo do general GIBBONE, concluiu pela ausencia da delphinina e pela presença de uma chamada ptomaina.

Não sabe o auctor que a digitalina se encontra n'um ponto differente da delphinina?

É porque razão, pergunto eu finalmente, não tira FERREIRA DA SILVA do facto de SELMI e outros investigadores terem obtido com productos da putrefacção todas as reacções que os quatro peritos portuguezes tomaram como sufficientemente provativas da presença da morphina, narceína e delphinina (reagente de FRÖHDE, acido iodico, reagente de LAFON, reagente de PLUGGE, etc.), a conclusão de que estas não são características para os mencionados alcaloides? Seria isso uma conclusão logica do seu modo de ver exposto na publicação, que seguramente n'este caso exprimiria a verdade. Por isso elle se abstem de tirar as ultimas consequencias, porque então todo o orgulhoso edificio dos relatorios dos quatro peritos portuguezes seria arruinado para dar lugar á sciencia e á verdade.

FERREIRA DA SILVA julga finalmente pequeno o perigo de uma confusão de ptomainas com os alcaloides, quando para a demonstração d'estas bases, em lugar de algumas reacções isoladas, se obtem um conjuncto de reacções chemicas e experiencias physiologicas. Segundo os auctores citados por elle é, portanto, mais provavel que das invesigações toxicologicas resulte ser antes um culpado tido por innocente, do que um innocente ser tido por culpado.

Admittimos isso, e aconselhamos o sr. FERREIRA DA SILVA que o tome em consideração em futuras investigações. No processo URBINO DE FREITAS infelizmente não aconteceu assim!

Todo aquelle que se occupa com investigações chimico-legaes sabe que não se pôde investigar nenhum cadaver que tenha entrado em putrefacção sem se deparar com as chamadas *ptomainas*, isto é, com aquellas substancias que antes dos trabalhos de BRIEGER eram assim denominadas, as quaes na realidade nunca são bases puras da putrefacção; algumas vezes são bases impuras, mas são principalmente representadas por outros productos da putrefacção das materias albuminosas, d'onde lhe vem o nome improprio de ptomainas. Se o esforço dos toxicologistas se limita a separar substancias puras tanto quanto possivel crystallinas, e a ensaiar estas chimica e physiologicamente, proclamando a identidade de uma base achada com a de um alcaloide só quando *todas* as reacções chemicas e conjunctamente a acção physiologica são as do alcaloide, poderá a demonstração dos alcaloides existentes apresentar-se muitas vezes sob o aspecto de um problema difficil, que talvez não possa em todos os casos resolver-se, mas hão de então desaparecer os lamentaveis enganos de que o processo URBINO DE FREITAS dá um testemunho.

II

Resposta á critica do sr. professor dr. HEINRICH BECKURTS

Tendo publicado uma serie de artigos sobre a influencia das ptomainas na investigação toxicologica dos alcaloides, nos quaes apenas me referi em uma curtissima nota ao sr. professor H. BECKURTS, estava muito longe de pensar que o illustre toxicologista me daria a honra de fazer uma apreciação dos meus modestos escriptos, n'um tom e por uma forma propria da discussão scientifica, e com uma attitude muito diversa da que tomou n'umas criticas que fez a um relatorio medico-legal de que sou o ultimo signatario. O sr. BECKURTS parece ter-se convencido finalmente de que o edificio dos taes relatorios poderá ser "orgulhoso,, mas não repete que é uma "funesta cadeia d'erros,, cujos elos tinham sido ligados ou unidos pela desonestidade de "autores parciaes,,.

Eu teria de agradecer ao sr. professor BECKURTS a honra de se occupar do trabalho incompleto e imperfeito (não ha n'isso a minima duvida) d'um desconhecido professor portuguez, se não observasse que essa critica,, longe de ser espontanea, obedece ao plano de defender e reforçar uma causa perdida, a das criticas a que acima me referi, feitas por alguns chimicos allemães. Assim, limito-me a consignar aqui a favoravel impressão que me deixou a contestação do douto escriptor.

Preciso, porém, de lhe fazer algumas rectificações.

Começarei em primeiro logar por advertir que o meu escripto não teve por fim attenuar qualquer sentença dada pelo sr. BECKURTS e seus collegas allemães ácerca dos relatorios dos peritos portuguezes no processo Urbino de Freitas. Os peritos portuenses *contestam absolutamente essa sentença*, e mostrarão perante o tribunal, onde o processo está ainda pendente, e perante os circulos scientificos, a completa improcedencia das accusações que lhes foram feitas, não admittindo como exacta a demonstração que se pretende ter dado de que as reacções consignadas nos relatorios são devidas a ammoniaco, toxalbuminas, bases pyridicas, phenoes, etc.

O signatario d'estas linhas responderá com os seus collegas a esses inconcebiveis libellos injuriosos, permitta o sr. BE-

BECKURTS que se empregue esta classificação exacta dos trabalhos que nos oppozeram.

E' certo que o sr. BECKURTS quer apoiar a sua critica e a dos seus collegas com os nomes de DRAGENDORFF, HUSEMANN e LEWIN; mas não ha auctoridades que possam sustentar consultas medico-legaes sem bases scientificas.

O meu fim foi unicamente tornar conhecidas, ampliando-as, pelo estudo das origens, as ideias expostas na ultima edição allemã do tratado de toxicologia de DRAGENDORFF, ácerca do capitulo importante relativo ás ptomainas, como claramente se acha declarado nas primeiras linhas do meu trabalho que o sr. ROCHA não devia ter eliminado da sua traducção.

Posto isto, releve-me o sr. prof. H. BECKURTS que não responda á materia que no seu artigo representa uma especie de reforço á sua critica e á dos seus collegas, porque isso será objecto d'um trabalho especial, cuja responsabilidade é dos quatro peritos signatarios dos relatorios; e que sómente me ocupe da parte doutrinaria da questão das ptomainas, unica que tratei no meu artigo, inteiramente independente do processo acima referido.

Parece querer-me censurar o sr. dr. BECKURTS de empregar a palavra *ptomainas* para designar "as misturas inqualificaveis de productos diversos", que se obtêm na investigação dos alcaloides pela evaporação dos liquidos extractores, em vez de a destinar aos productos chimicamente definidos que podem ser extrahidos das visceras pelos methodos de BRIEGER e outros.

Comtudo o sr. dr. BECKURTS não ignora que muitos toxicologistas ainda hoje empregam a palavra no mesmo sentido que nós a empregamos, e em que a usou SELMI, o descobridor de taes productos basicos da putrefacção; e não ha motivo razoavel para que deixe de continuar a usar-se. Usou-a em tempo o sr. dr. BECKURTS como synonyma de *septicinas*, n'um artigo que tenho deante de mim e que foi publicado nos *Archiv der Pharmacie* (1); vê-se ainda hoje empregada por DRAGENDORFF no seu tratado de toxicologia, publicado em 1885, e na edição

(1) *Archiv der Pharmacie*, 1882, XVII, pag. 104.

do corrente anno de 1892 do livro classico de toxicologia devido ao prof. Dr. OTTO, lente de chimica geral e toxicologia na escola de Brunswick e collega do nosso contradictor. Vejo-a ainda usada correntemente no ultimo volume do *Jahresbericht der Pharmacie*, de que é director o mesmo sr. dr. BECKURTS. (1)

De resto, trata-se d'uma questão de palavras, que é insignificante em relação á outra fundamental, a saber, se taes productos podem estorvar sempre a determinação dos alcaloides vegetaes nos casos d'envenenamento.

N'este assumpto, se bem posso apreciar o sentir do meu contradictor, parece que elle tem em vista demonstrar que todas as vezes que se não consiga fazer os ensaios chimicos para definir os alcaloides como especies chimicas ou corpos inteiramente puros, não se pode seguramente determinar taes alcaloides. LIZ effectivamente o sr. BECKURTS que "*embora seja um costume quasi geralmente seguido submeter, directamente ou depois d'uma purificação insufficiente, ás reacções geraes ou especies dos alcaloides as substancias isoladas pelos methodos usuaves de extracção, os verdadeiros peritos, nos circulos verdadeiramente scientificos, já de ha muito abandonaram esta pratica, contraria aos principios de chimica analytica. O auctor d'este escripto só poderá, pois, provocar o riso ao leitor, quando quer reforçar as suas opiniões com citações de trabalhos antigos já ha muito julgados*„.

Pois, muito embora pese ao illustre escriptor, a quem as minhas citações provocam o riso, direi eu que são as suas opiniões erroneas e contrarias aos principios geraes da analyse chimica.

E, para lh'o mostrar bem claramente, eu perguntaria ao meu illustre contradictor que methodo conhece d'analyse chimica que permita reconhecer e dosear o chloreto de sodio na agua potavel ou nas aguas mineraes, separando o chloreto de sodio no estado de pureza chimica completa, ou que permita determinar o bario ou o estroncio de qualquer sal d'estes dois metaes, pondo-os em liberdade.

(1) *Jahresbericht der Pharmacie, herausgegeben von deutschen Apothekerverein durch DR. HEINRICH BECKURTS; neue Folge, 25 Jahrgang; 1890; Göttingen, 1892, p. 674.*

Os processos da chimica *analytica* são outros; e eu faria injuria ao sr. dr. BECKURTS se pensasse, um instante apenas, na necessidade de entremostrar-lh'os.

O sr. prof. BECKURTS, fallando das ptomainas de SELMI, acha que ellas são extremamente variaveis, a ponto de que nas memorias dos auctores que se teem occupado do seu estudo não ha duas semelhantes entre si a todos os respeitos.

Se o sr. BECKURTS admitte como provada esta extrema variabilidade de ptomainas impuras, se por outro lado não pode duvidar de que uns certos alcaloides, bem estudados, teem reacções muito nitidas e sempre constantes, — como receia tanto que os chimicos tomem uma ptomaina por um alcaloide vegetal! Pois a variabilidade e inconstancia das primeiras, contraposta á fixidez e á invariabilidade dos segundos, já de per si só não será um bom criterio para a differenciação e um obstaculo á confusão das duas ordens de substancias?

Nós accrescentaremos, como BROUARDEL, OGIER e MINOVICI, que, ainda no caso de haver semelhança de algumas reacções coradas entre as ptomainas e os alcaloides, “estas reacções não são nunca, nem tão evidentes, nem tão francas como as dos alcaloides vegetaes puros.”

Não admira pois que aquelles alcaloides, para os quaes se conhecem boas reacções nitidas e sensiveis de coloração, ou cujos effeitos physiologicos se não confundem com os das ptomainas, se possam determinar com toda a segurança, embora se não achem em completo estado de pureza, como quasi geralmente acontece nos exames toxicologicos realisados sobre visceras.

E' baseando-se n'esta ordem de considerações que, não só os srs. BROUARDEL, MINOVICI e OGIER, como o Dr. GRAEBENER, que realisou as suas experiencias em Dorpat, concluem que “não ha que recear para um chimico consciencioso a confusão d'alcaloides cadavericos com os vegetais.”, admittindo comtudo uns e outros que, em certos casos, as ptomainas poderão mascarar, pelo seu predominio, as reacções d'estes ultimos.

O sr. prof. BECKURTS não me contestando tanto a mim, como aos srs. BROUARDEL, OGIER e MINOVICI, que, no laboratorio de toxicologia da Prefeitura de policia de Paris, fizeram trabalhos importantes sobre o valor dos reagentes usados para definir os

alcaloides vegetaes, estranha a importancia por nós dada ao perchloreto de ferro como reagente da morphina, e insiste em que este reagente só a pode identificar “quando dá a coloração azul intensa e não azul esverdeada,,.

O sr. BECKURTS não ignora por certo que o sr. professor DRAGENDORFF, a quem certamente concede auctoridade como “*verdadeiro perito*,, dá á reacção do perchloreto de ferro tanta importancia como os srs. BROUARDEL, OGIER e MINOVICI (1). Não ignora que só um profissional muito descuidado e pouco sabedor deixaria de empregar os meios para eliminar das urinas alguns phenoes e acidos aromaticos que lá se podem encontrar, e que poderiam muito ao de longe imitar a reacção com o perchloreto de ferro.

E pelo que respeita á importancia que agora dá á *côr azul intensa* com o reagente, não posso, para restabelecer a verdadeira doutrina, citar melhor auctoridade do que a do proprio sr. dr. BECKURTS, no seu *Handbuch der praktischen Pharmacie*, escripto em colaboração com o dr. BRUNO HIRSCH (2): “A morphina e a sua solução (dizem os autores citados) são coradas de azul pelo chloreto de ferro; um excesso do reagente muda a *côr azul* para verde, a qual é estorvada pelos acidos, não podem pelos alcalis.,” O sr. BECKURTS e o seu collega não falla aqui da “*côr azul intensa*,, e admittem a possibilidade da apparição da *côr azul esverdeada*, pelo excesso de reagente. Já ORFILA dava no seu tempo a explicação do trivial phenomeno.

O sr. BECKURTS dá, a seu modo, a explicação da composição das ptomainas de SELMI: “são productos complexos constituidos por saes ammoniacaes, pyridina, toxalbuminas, peptonas, indol, phenoes, acidos galhicos e substancias septicas.,” Nós estamos muito longe de admittir estas concepções, que só podem ser accites depois da demonstração rigorosa e experimental, *que não está feita*.

Citando o caso do general GIBONNE, na Italia, a proposito do qual se diz n’uma nota dos meus artigos que o sr. BECKURTS ainda dá como caracteristica da delphina a reacção do acido

(1) DRAGENDORFF (DR. GEORG), *Die gerichtlich-chemische Ermittlung von Giften*; Göttingen, 1888, pag. 153.

(2) DR. BECKURTS (H.) und HIRSCH (B.), *Handbuch der praktischen Pharmacie*; Stuttgart, 1888, t. II, pag. 249.

sulfurico e bromo, a qual já no seu tempo SELMI considerava como não especifica do alcaloide citado e commum a certas ptomainas, assevera o sr. dr. BECKURTS que foi justamente pela ausencia d'esta reacção que SELMI concluiu pela ausencia da delphina.

Ha aqui um lapso manifesto do illustre critico, que se revela immediatamente a quem ler as obras de SELMI, e particularmente o seu livro *Ptomaine od alcaloide cadaverici*, onde (a p. 52-56) narra o que se passou n'este processo. SELMI reconhecia a delphina como uma substancia de determinação difficil, pois que não possuia aquellas reacções caracteristicas precisas e evidentes que apresentam outros alcaloides, de modo que para a determinar com certeza não bastam os caracteres chimicos, mas é necessario principalmente recorrer á experiencia physiologica. SELMI ensaiou alguns reagentes novos para a determinar, — chloreto de platina em soluto ethereo, hyposulfito d'ouro e de sodio e hyposulfito de cobre e sodio (reagente de PESCI); mas o que o levou a proferir a ultima palavra pela negativa da existencia da delphina não foi o faltar a reacção do acido sulfurico e bromo, mas sim o produzir o alcaloide, tirado das visceras do general, a morte das rãs deixando o coração em systole, enquanto que com a delphina o coração pára em diastole. Foi este o *experimentum crucis* do sabio toxicologista, e não o ensaio mencionado pelo sr. BECKURTS.

O sr. BECKURTS quer ainda justificar-se da accusação que lhe fiz de que a reacção do acido sulfurico e bromo não é característica da delphina e é commum á digitalina, allegando que a digitalina se encontra n'um ponto differente da delphina.

Não se encontra tal no methodo de STAS-OTTO, que eu suppunha ser o seguido pelo erudito escriptor; não podia imaginar que o sr. BECKURTS se cingisse ao methodo de DRAGENDORFF, que por elle tem sido atacado, principalmente por causa do emprego do alcool amylico.

A parte final do artigo do sr. BECKURTS está tão confusamente redigida, talvez por defeito da traducção, que é impossivel a sua analyse; percebe-se, porém, que o sr. BECKURTS, na idea erronea de que o resultado positivo d'um exame toxicologico traz sempre como consequencia a condemnação do accusado e o resultado negativo a sua absolvição, lamenta os

nossos enganos medico-legaes, e aconselha-me a que tome em consideração, nas minhas futuras investigações, proceder por modo que resulte antes ser tido o culpado por innocente do que o innocente por culpado.

A este conselho do eminente toxicologista tenho, contudo, a oppôr que as phrases annotadas (1) não são minhas, mas dos srs. BROUARDEL e OGIER, e que eu mesmo me encarreguei de as corrigir, quando as commentei nos termos seguintes: "Esta ultima asserção não pode ser tomada á lettra, mas sim como meio de esclarecer mais as idéas anteriormente expostas. No fundo é incorrecta; com effeito, o perito toxicologista não tem que vêr com a culpabilidade ou innocencia d'este ou d'aquelle; dá á justiça as suas informações, baseando-se no resultado das investigações tecnicas, que tem de realizar d'accordo com os preceitos da sciencia e em dados authenticos que lhe são conhecidos. Pode a sua conclusão ser negativa, e nem por isso se deve admittir desde logo que não existe veneno, por isso que são limitados, e por vezes imperfeitos, os nossos actuaes meios d'investigação, sobretudo na questão delicada dos alcaloides vegetaes; e os indicios poderão em tal caso ser tão graves, que se não deva afastar a hypothese de culpabilidade. Pode o resultado ser positivo, e não ser licito, por isso só, concluir pela existencia d'um crime (accidentes, troca de medicamentos, etc.) A' justiça compete decidir sobre a questão de culpabilidade ou innocencia, tendo em vista o conjuncto de todas as provas e indicios," (2).

Tal é a doutrina accete por OTTO e todos os mestres de medicina legal, e que o sr. dr. BECKURTS parece recusar-se a vêr.

(1) « Os nossos erros, n'esta difficil materia da investigação dos alcaloides vegetaes, tem antes por effeito fazer passar um culpado por innocente, do que fazer condemnar um innocente.»

(2) E' o final do capitulo II da Primeira parte d'este estudo.

Sobre a existencia do Vanadio nos minerios uraniferos de Portugal

POR

G. COSTANZO E A. CORTEZ

Quando chegou às nossas mãos o folheto do Sr. ANTONIO A. A. PEREIRA DE SAMPAIO FORJAZ PIMENTEL, intitulado "*Estudos de análise espectral realizados sobre os minerais de uranio e de zirconio portugueses*", o qual faz parte do vol. III das "*Arquivos da Universidade de Lisboa*", foi com muito prazer e interesse que o acolhemos, visto ele representar o primeiro trabalho experimental publicado em Portugal sobre assuntos de Espectroscopia, e serem estes estudos daqueles que mais interesse nos teem merecido, como o demonstram os bons espectrografos que desde 1912 e 1913 possui o laboratorio de Fisica do Instituto Superior Tecnico, e as determinações feitas com eles, apezar de ineditas.

Confessâmos, porém, que a nossa boa disposição não foi sufficiente para nos eliminar as duvidas sobre o valor das conclusões a que chega o autor. Referimo-nos evidentemente às conclusões que apresentam alguma cousa de novo, pois no livro aparecem entre as conclusões do autor, proposições já conhecidas e universalmente admitidas entre os Fisicos. Não é nossa intenção fazer nestas poucas paginas a critica de todo o trabalho do Sr. PIMENTEL, ao qual não queremos deixar de afirmar toda a nossa consideração e de prodigalizar palavras de elogio pela sua louvavel tentativa; limitamo-nos apenas a expor algumas considerações e observações que nos parecem não concordarem com as do Sr. PIMENTEL, pelo menos na parte que particularmente nos interessa: a que se refere aos minerais radio-uraniferos.

E' sabido que já mais de uma vez se tem affirmado a existencia do vanadio nos minerais uraniferos de Portugal e que em particular se affirmou a existencia da Carnotite (Vanadato de Uranio). Como porem, um de nós, apezar de inumeras analyses feitas, durante anos, sobre minerais diferentes de uranio, provenientes dos diversos jazigos do paiz, nunca chegasse a

constatar por via quimica a existencia do vanadio, pensou recorrer á analise espectroscopica. Como então não dispozesse de aparelhos de precisão sufficiente, pediu ao illustre autor do classico "*Handbuch der Spectroscopie*„, o prof. H. KAYSER, o favor de proceder á analise em questão, pedido que o referido sabio satisfez prontamente. Para essa pesquisa lhe foi enviada uma amostra media tomada entre minerais diferentes das regiões uraniferas de Sabugal e de Vizeu. O resultado a que chegou o eminente professor da Universidade de Bonn é o que consta da seguinte carta:

KAYSER — *Bonn* — Humboldtstrasse, 2.

Le 8-vii-1911

Très honoré monsieur

J'a. photographié le spectre de votre minéral avec un grande réseau de ROWLAND.

Je ne trouve rien des plus fortes raies du Vanadium; il me paraît donc très vraisemblable qu'il n'existe pas dans votre minéral.

Votre très dévoué — Prof. H. KAYSER

A Mr. le Prof. Dr. G. COSTANZO.

R. Fanqueiros, 12 — Lisbonne.

A conclusão do Prof. KAYSER não concorda com as do Sr. PIMENTEL, o qual afirma a existencia das linhas do Vanadio nos espectros, dos tres minerais uraniferos por ele estudados, e conclue declarando que "a carnotite acompanha a autunite e a torbernite na região radio-uranifera de Portugal „.

Como tínhamos ao nosso dispor algumas boas amostras de torbernite da mina do Picoto, perto de Nelas, decidimos de examinar o seu espectro, imaginando que precisamente a este mineral se refira o Sr. PIMENTEL, quando fala da torbernite de Nelas. Utilizamos para isto o espectro de arco da 1.^a ordem obtido por meio d'um reticulo de ROWLAND de 90 cm de raio, 35 mm. de largura e 800 traços por milimetro, e recolhido sobre uma pelicula pancromatica de 25 cm. de comprimento.

Impressionamos varias pelliculas, em cada uma das quaes dispozemos o espectro de referencia do vanadio intercalado entre dois espectros do mineral a estudar. O espectro do vanadio era obtido empregando o cloreto de vanadio purissimo de Merck.

A inspecção de *todas* as fotografias obtidas não deixa duvida a respeito da não existencia do vanadio no dito mineral. Se não as reproduzimos é porque não se prestam a isso, visto apresentarem-se veladas, por terem mais de dois anos de existencia no nosso laboratorio, o que não impediu, comtudo, que se impressionassem devidamente e permitissem iniludivelmente chegar á conclusão que acabamos de expor.

Quizemos na interpretação das nossas photographias tambem a opinião do bem conhecido espectroscopista, Sr. GEORGE URBAIN da Sorbonne, e a sua opinião concordou completamente com a nossa.

Depois d'isto resta dar uma explicação dos numeros exarados nos quadros que occupam 52 paginas do folheto. A este respeito o exame das nove photogravuras estampadas mostra immediatamente que tornava-se muito difficil, ou a melhor dizer, impossivel ao Sr. PIMENTEL fazer medidas de precisão em unidades Angström. Além d'isso o emprego da liga EDER que o Sr. PIMENTEL preconiza como a melhor para fornecer espectros de referencia, parece-nos que teve de entrar nas causas principaes de erros, pois, tendo em conta os recursos experimentais de que dispunha o Sr. PIMENTEL, esse espectro era pouco conveniente para as suas medidas.

Não comprehendemos qual o criterio seguido pelo Sr. Pimentel para attribuir frequentemente a determinados elementos, riscas cujos valores, pelos seus calculos, se affastam bastante dos indicados nas tabellas-guias para os ditos elementos. Esta liberdade de interpretação dos resultados levou talvez o Sr. PIMENTEL a attribuir algumas riscas dos seus clichés ao radio e á emanação do radio, corpos que allias sabemos de antemão existirem nos minerios de uranio, quando é sabido que a contração dos minerios de uranio, mesmo puros, não é sufficiente para dar no espectroscopio as riscas do radio e da sua emanação.

Tambem em relação ás riscas do radio encontradas pelo Sr. PIMENTEL, não concordamos com a sua proposta de attri-

buir maior sensibilidade á risca 4682,4 (que tem a intensidade 25 na escala de CROOKES) do que á risca 3814 (intensidade 100 na mesma escala), proposta que se baseia no facto dos clichés do Sr. PIMENTEL não terem registado a risca 3814,6 e sim uma risca de 4683,6 de intensidade L, risca que o Sr. PIMENTEL identifica como sendo a risca 4682,4 que é sabido pertencer ao radio. O facto de não se registar a risca mais característica do radio confirma a nossa opinião de que nos clichés não figuram as riscas d'este elemento e que não é justificado attribuir-lhe a risca calculada 4683,6.

Lisboa, Laboratorio de Fisica do Instituto Superior Tecnico,

21 de Abril de 1917.

Sobre algumas objecções
feitas aos "Estudos de analyse espectral
realizados sobre os minerais
de uranio e de zirconio portuguezes

PELO

DR. A. PEREIRA-FORJAZ

(Carta ao director da "Revista,")

... Sr. Director. Tendo-me V. facultado o artigo dos Srs. G. COSTANZO e A. CORTEZ, intitulado — "Sobre a existencia do vanádio nos minerios uraniferos de Portugal," — em que se fazem objecções a algumas das conclusões propostas na minha memoria sobre os mineraes de uranio e de zirconio, eis o que sobre o assumpto tenho a dizer:

As objecções feitas são em numero de cinco:

1) — As analyses espectroscopicas a que procederam os Srs. COSTANZO e CORTEZ não confirmam a existencia do vanadio na região radio-uranifera de Portugal.

2) — O emprego da *liga de Eder* não lhes parece conveniente, nas condições experimentais em que se effectuaram as nossas determinações.

3) — As nossas medições não podiam ser feitas com precisão até ás unidades Angström.

4) — Não se comprehende qual o criterio seguido quando a determinados elementos foram attribuidas riscas, cujos comprimentos de onda se affastam bastante dos indicados para as riscas d'esses elementos nas tabellas-guias.

5) — As riscas do radio e da sua emanção não poderiam apparecer nos clichés e consequentemente não ha motivo para attribuir á risca 4682,4 maior sensibilidade do que á risca 3814,6.

A estas objecções vou responder, separadamente e pela ordem por que foram formuladas.

1) — Os Srs. COSTANZO e CORTEZ, ao notarem nos seus clichés que as riscas do vanadio, pertencentes ao espectro testemunha, não se dispunham no prolongamento de riscas do mineral sujeito á experiencia, não attenderam, talvez, a que o vanadio, pela proporção em que deve entrar nos minerais uraniferos, nunca poderia produzir senão algumas das riscas *mais sensiveis*.

As riscas d'este elemento são muito numerosas; apesar d'isso, apenas assignalamos umas duas duzias, que não podem ser, satisfactoriamente, attribuidas a outro elemento, segundo supomos.

As *riscas ultimas* são, como os Srs. COSTANZO e CORTEZ sabem, difficeis de photographar, em certos casos, exigindo geralmente *demoradas exposições*: assim se explica o que se acaba de passar com o conhecido espectroscopista inglês Sir W. N. HARTLEY. Este sabio, de collaboração com MOSS, estudando *riscas ultimas*, publicou resultados que não eram concordantes com os de M. de GRAMONT e com os de POLLOK e LEONARD. Um pequeno erro de technica fez com que Sir HARTLEY errasse as suas determinações.

Por isso procuramos sempre ter bem presente que as riscas de maior effeito photochimico sobre o gelatino-brometo não são, por esse motivo, as mais proprias para revelar vestigios de um elemento n'um determinado composto.

Trabalhámos, por essa razão, com chapas *sensibilizadas* WRATTEN e WAINWRIGHT, expressamente vindas de Londres, não tendo querido empregar chapas, com pouco mais de um

anno, embora muito boas, porque não supposemos os espectrogramas obtidos satisfactorios. O espectro d'um elemento n'uma mistura, sendo tanto mais reduzido quanto menor fôr a proporção d'esse elemento, julgamos que só pelo *methodo dos sais fundidos*, proposto por DE GRAMONT, se podem revelar fracas quantidades de substancias, principalmente porque se torna possível registrar, mediante um tempo de exposição sufficiente, o apparecimento de riscas passageiras, não persistentes no espectro.

Só depois de informados, pelo methodo d'os sais fundidos, fizemos uma distribuição conveniente das riscas do espectro do arco.

Compreende-se, com effeito, que o emprego do arco, pela grande intensidade luminosa que possui, não seja vantajoso para revelar parcellas minimas d'uma certa substancia, dissimuladas em quantidades consideraveis de minerio.

N'este processo do arco, M. G. URBAIN applica, como *espectro testem iha*, uma mistura synthetica contendo os elementos mais abundantes, cuja presença, na substancia a estudar, uma primeira inspecção do cliché lhe permittiu constatar: assim consegue registrar uma ou outra risca d'um elemento em pequena percentagem.

A identificação, tal como foi feita pelos Srs. COSTANZO e CORTEZ, tem que effectuar-se entre dois espectros, obtidos em condições tão differentes que não são comparaveis: chloreto de vanadio *puro* e um mineral com *vestigios* de vanadio.

A ideia de photographar o espectro do chloreto de vanadio, entre dois espectros do mineral a estudar, tambem nos não parece proveitosa; julgamos que seria mais vantajoso photographar, successivamente, no mesmo cliché, o espectro do arco, sem adicção de substancia extranha, o do mesmo arco, com mineral e o do arco com chloreto de vanadio. Eliminando, assim, commodamente, o *espectro parasita do arco*, talvez os Srs. COSTANZO e CORTEZ tivessem conseguido, *entre as numerosas riscas communs que certamente lhes appareceram nos espectros do mineral e do chloreto de vanadio, distinguir alguma risca commum, pertencente ao vanadio.*

Seguramente os Srs. COSTANZO e CORTEZ eliminaram o *espectro parasita do arco*, apesar de não se referirem a esse

ponto. De contrario, como affirmar, sem ter feito medições, que das riscas communs, nenhuma pertence ao vanadio?

Tendo sido feita essa eliminação, devemos observar que os Srs. COSTANZO e CORTEZ não se acham habilitados a concluir a não existencia do vanadio no mineral que estudavam, pois empregaram *apenas* o arco voltaico nas suas determinações, e é sabido que *entre as impurezas dos carvões se acha, geralmente, o proprio vanadio.*

Portanto, mesmo que tivessem conseguido obter clichés nitidos, os resultados negativos nada provavam.

O testemunho do grande Prof. KAYSER é, neste caso, insubsistente, atendendo a que a analyse *summaria* desse espectroscopista se limitou ás riscas *mais fortes* do vanadio e não ás *mais sensiveis*; esse professor fez uma rapida inspecção d'um espectrograma: *não efectuou medições.* Formúla, na sua carta, uma hypothese, que julga provavel. De resto, *a analyse de uma unica amostra nada demonstra.*

Pensando que os Srs. COSTANZO e CORTEZ vão repetir as suas analyses espectroscopicas, empregando a faisca condensada e amostras variadas, de occorrencias differentes, lembramos a conveniencia de trabalharem com exemplares de Sabugal. Foram *certas* amostras da torbernite do Sabugal que mais frequentemente e mais intensamente produziram riscas, que ao vanadio atribuímos.

Esperamos que o *metodo* DE GRAMONT proporcionará aos Srs. COSTANZO e CORTEZ o registro de algumas riscas do vanadio em uma ou outra amostra.

2) e 3)—O espectro da *liga de Eder* parece-nos preferivel, como espectro de referencia, ao do ferro, por exemplo. A commodidade do seu emprego justifica-se pela repartição das riscas e pela facil identificação das mesmas. Outros experimentadores o teem empregado com vantagem. Mas n'esta parte, assim como na relativa á precisão das medições, julgamos ser sufficiente a opinião do Mestre da espectroscopia franceza contemporanea, M. DE GRAMONT, para que não surjam duvidas sobre a eficiencia da technica empregada. Eis o que nos escreve M. DE GRAMONT:

“Le dispositif de production des spectres est excellent et très bien figuré et expliqué. Les procédés de mesure sont bons.”

Nos processos de medição cingimo-nos ás informações ministradas pelo grande sabio francez; esses processos estão hoje suficientemente consagrados. Prova-se, porem, que o nosso espectro de referencia e os nossos processos de medição são bons *á posteriori*; effectivamente, algumas das conclusões propostas já tiveram a sua confirmação experimental no estrangeiro. Por exemplo, ultimamente foi-nos communicado por M. DE GRAMONT: "*Pour le zirconium dans le visible, j'ai reconnu comme vous que 4740 est peu sensible pour la photographie.*"

A risca 4740 era aquella que o grande espectroscopista indicava, anteriormente, como sendo a risca ultima do zirconio, e que nós reconhecemos ser pouco sensivel.

4) — O criterio seguido na identificação das riscas foi o seguinte:

a) Procurámos em primeiro lugar, utilizando uma tabella com os comprimentos de onda das riscas mais sensiveis, quais os elementos que figuravam indubitavelmente nos clichés.

b) Organisámos, em seguida, uma tabella, em que adiante de cada comprimento de onda, calculado para cada risca, figuravam os comprimentos de onda mais proximos das tabelas-guias, com indicação dos elementos correspondentes.

c) Uma inspecção de conjuncto levava-nos a registrar, então, quais os elementos que tinham mais probabilidades de figurarem na substancia que se estudava, já por se affastarem menos os respectivos comprimentos de onda dos valores calculados, já pela frequencia com que se repetiam.

Tendo averiguado a existencia d'um certo elemento no mineral sujeito á experiencia, comprehende-se que se attribua um comprimento de onda calculado a uma determinada risca d'esse elemento, embora a differença entre os dois valores seja, por exemplo, d'uns 2 ou 3 Angstroms.

Assim se explica uma identificação, á primeira vista pouco precisa.

5) — Não conhecemos os fundamentos que teem os Srs. COSTANZO e CORTEZ para affirmarem que as riscas do radio, ou as da sua emanação, não podem apparecer em espectros de minerais uraniferos; julgamos que essa affirmacão só poderia ser feita se o estudo completo da sensibilidade das riscas do radio já estivesse effectuado, ao contrario do que succede.

Propuzemos para a risca 4682,4 grande sensibilidade: os trabalhos de RUNGE e PRECHT, de que temos ha pouco tempo conhecimento, levam, precisamente, á mesma conclusão.

Para terminarmos, queremos dizer ainda aos Srs. COSTANZO e CORTEZ que muito prazer tivemos ao saber que o nosso trabalho lhes merecera uma leitura cuidadosa; temos a convicção de que um estudo mais minucioso dos mineraes portuguezes de uranio lhes permittirá reconhecer n'elles a presença do vanadio.

Queira V. . . , Sr. Director, acceitar. . . , etc.

Lisboa, Laboratorio de Physica da Faculdade de Sciencias

Homenagem á memoria

DE

JOSÉ DE PARADA E SILVA LEITÃO

Lente de Physica

na antiga Academia Polytechnica do Porto e no Instituto Industrial da mesma cidade

(Continuado de pag. 71)

Alem dos seus trabalhos na Academia e na Escola, teve PARADA LEITÃO, por varias vezes e por longas temporadas, de satisfazer a outras commissões de serviço publico, umas officiaes, outras industriaes, tendo-se encarregado de trabalhos preparatorios para algumas exposições, e por mais de uma vez incumbido da escolha e proposta dos artistas que o Governo se propunha subsidiar para irem visitar e estudar as exposições estrangeiras.

De todas estas commissões, tanto aquellas para que foi nomeado pelo Governo, como aquellas para que foi convidado pelas associações, nunca recebeu, nem mesmo acceitaria ainda que lh'o offerecessem, estipendio, gratificação pecuniaria ou remuneração de qualquer especie, senão algumas portarias de louvor e alguns votos d'agradecimento.

Foi sob a direcção de PARADA LEITÃO que se fizeram no paiz as primeiras experiencias publicas de telegraphia electrica, achando-se as estações estabelecidas, uma na casa da Associação Industrial Portuense, outra na casa da Associação Commercial; e tão bom resultado deram

estas experiencias que a Associação Commercial tratou logo de substituir o seu antigo telegrapho pelo telegrapho electrico.

PARADA LEITÃO foi nomeado membro do Real Conservatorio Dramatico por proposta do VISCONDE D'ALMEIDA GARRETT; foi, como já se disse, socio installador da Associação Industrial Portuense e de varias associações de beneficencia e socio honorario de algumas outras associações no paiz e fóra do paiz.

De accordo com alguns seus collegas no magisterio creou *O Industrial Portuense*, primeiro periodico d'este genero que se publicou em Portugal, e que depois contou entre os seus collaboradores nomes muito respeitaveis; foi tambem por bastante tempo um dos redactores permanentes do *Jornal da Associação Industrial Portuense*; foi collaborador do *Instituto de Coimbra*, do *Correio das Damas*, do *Pirata* e de outros periodicos literarios e scientificos, assim como tambem foi redactor ou collaborador de varios jornaes politicos, nomeadamente da *Estrella do Norte*, de que foi redactor effectivo por algum tempo, durante o governo da Junta do Porto; e do *Nacional*, de que foi principal redactor, quando este periodico reapareceu depois de pacificada a revolução do Minho; mas em todos estes periodicos, quer politicos, quer literarios, quer scientificos, quer industriaes, poucos foram os artigos que assignou com o seu proprio nome, empregando na maior parte de elles o anonymo ou varios pseudonymos.

Nunca solicitou, nem directa nem indirectamente, recompensas pelos seus serviços, antes recusou aceitar algumas que lhe foram offerecidas. Do governo da Junta não aceitou senão o posto de major, porque lhe pertencia por escala, mas nem outros empregos nem outras distincções ou condecorações quiz aceitar, recusando mesmo a nomeação de director da Academia Polytechnica, que lhe foi offerecida pela Junta do Porto, apezar das instancias d'alguns seus collegas para que a aceitasse. Emquanto a condecorações só requereu uma, a *Medalha das Campanhas da Liberdade*; e requereu essa, porque sendo contado por lei como tempo dobrado de serviço o tempo de campanha, era-lhe necessario, para conhecer a sua antiguidade, saber quantos annos de campanha lhe contavam; e requereu-a sem escrupulo, porque essa condecoração, pelas condições em que é concedida, nunca póde attribuir-se a favor algum pessoal. Emquanto ás outras, mesmo aquellas a que poderia julgar-se com direito incontestavel, podia provar que algumas recusou; e que se assim o não fez em relação á Comenda da Ordem de Christo, com que S. M. D. PEDRO V houve por

bem agracial-o, foi porque não teve conhecimento official de tal graça, senão quando o intimaram para pagar os direitos de mercê, e então pareceu-lhe inopportuna a recusa; se tivesse sido prevenido com mais antecipação, apezar da tão profunda como sincera veneração que dedicava á pessoa d'aquelle sympatico monarcha e do alto apreço que a todos mereciam os seus favores, apezar da circumstancia, para elle tão lisongeira, de ver o seu nome incluído n'uma lista tão pequena como escrupulosamente escolhida, que tinha á sua frente ALEXANDRE HERCULANO, seguido dos nomes de JOSÉ VICTORINO DAMAZIO, BELCHIOR JOSÉ GARCEZ, e outros egualmente respeitaveis, apezar de todas estas considerações, PARADA LEITÃO, por coherencia com as suas ideas democraticas, já larga e francamente expendidas em varios artigos de periodicos que elle redigia, julgar-se-hia obrigado, agradecendo a S. M. a sua benevolencia, a pedir-lhe licença para não acceitar a graça com que tão espontanea e generosamente o honrara.

Nas poucas linhas que precedem procurámos, recorrendo aos factos, fazer conhecer as excellentes qualidades que ornavam o illustre cidadão PARADA LEITÃO; encarando-o sob diversos pontos de vista; examinando miudamente todos os actos da sua vida, quer publica quer particular, não encontrámos senão que admirar, não achamos senão exemplos dignos de ser imitados. Character firme, nobre e honradissimo, amigo leal e dedicado até á abnegação, cidadão prestante e cheio de virtudes, militar valente e brioso, funcionario activo e d'um zelo inexcedivel, professor sabio e bondoso, dotado d'um coração em extremo sensível, eram para elle mais penosos os soffrimentos alheios do que os proprios; chefe de familia modelo, era PARADA LEITÃO um homem verdadeiramente justo e virtuoso, em quem se encontravam reunidos, como poucas vezes se encontram em tão alto grau, tantos dotes d'alma e coração como os que elle possuia.

Trabalhador incansavel, dotado d'uma rigidez de principios inquebrantavel, PARADA LEITÃO apparece-nos luctando, pôde dizer-se, desde a infancia: arriscou primeiro a sua vida para libertar a patria do jugo do despotismo, para quebrar as algemas que opprimiam a nação portugueza; não hesitou em offerecer o peito ás balas, não trepidou ante as duras privações do exilio, e, contando apenas 18 annos de idade, piza ousado o solo estrangeiro, onde o esperam mil privações, mil soffrimentos; era elle dos mais novos d'esse punhado de heroes que a sorte adversa ia opprimir durante quatro longos annos: quantas fadi-

gas, quantas dores supportadas em silencio, recalçadas no fundo d'alma para não serem devassadas por olhos de estranhos! Mas nada lhe quebranta o animo. Está na Belgica; um povo, o hespanhol, geme, como a sua patria, sob o pezo dos grilhões e pretende quebral-os; corre em seu auxilio, tem de atravessar a França, para ir em seu soccorro; faltam-lhe os meios; mas não importa! Parte, caminha a pé, chega; mas a tentativa aborta depois de ter feito muitas victimas; a esperança quasi que se perde; mas novo ensejo se apresenta. D. PEDRO chega a França, organiza uma expedição, e PARADA LEITÃO offerece-se para fazer parte d'ella. Faltando-lhe os meios, sáe de Bayonna, dirigindo-se a pé para Belle Isle; ahi embarca para as ilhas, d'ahi para o continente e, desembarcando no Mindello, vem para o Porto, onde o espera um apertado cerco, onde a peste, a fome e as balas dizimam esse punhado de bravos.

Mas era chegada a hora; a causa na liberdade, pela qual tanto se tinha sacrificado, triumphava finalmente, e o codigo liberal é proclamado. Satisfeitos n'esta parte os seus desejos, vae para Coimbra continuar os seus estudos; ahi, no primeiro estabelecimento d'instrucção superior do paiz, vemol-o conquistando os louros que só ao talento é dado alcança. Mas essa sciencia, que elle com tanto desvelo cultivava não é só para elle; depois de libertar o povo é necessario instruil-o e educal-o. PARADA LEITÃO assim o comprehendeu; e, depondo a espada, toma a pena, alcança pelo seu talento uma cadeira no professorado; e já fallando, já escrevendo, dirige, educa e instrue umas poucas de gerações; sabio, mas modesto, bondoso e justo, conquista o respeito e a veneração dos seus discipulos, tornando-se seu conselheiro e seu amigo.

Possuindo uma vasta erudição, nenhum dos variados ramos dos conhecimentos humanos lhe era desconhecido, sendo profundo em alguns d'elles, como o provam os seus escriptos publicados nos periodicos politicos, industriaes, scientificos e literarios.

Extremamente modesto, sinceramente democrata, e d'um desinteresse a toda a prova, não só nunca pediu recompensa ou remuneração de especie alguma pelos relevantes serviços que prestou, a não ser a Medalha das Campanhas da Liberdade; mas nem mesmo accetaria outras que não fossem as que por lei lhe competiam, recusando, como recusou, algumas que outros tanto ambicionam; e, se não fez o mesmo com a commenda de Christo, unica que possuia, foi porque teve conhecimento da concessão d'esta graça em circumstancias taes, que julgou inopportuna a recusa, por poder ser interpretada d'um modo

que lhe parecia menos honroso; comtudo muito poucas vezes usou d'ella.

Dotado d'uma alma excessivamente compassiva e d'um coração cuja sensibilidade ultrapassava muito os limites do vulgar, sentiu profundamente os golpes que soffreu, primeiro pela perda d'uma filha, depois, e apenas com o intervallo d'algumas semanas, da mãe e da esposa que idolatrava. A dôr profunda que estas perdas lhe causaram minou-lhe rapidamente a existencia; dominado por uma profunda tristeza, oprimido por uma pungente saudade declarou-se-lhe uma lesão cardíaca; durante cinco annos, em que a vida o abandonava a cada pulsação d'aquelle nobre coração, preso de soffrimentos atrozes, que supportava com a resignação d'um verdadeiro martyr, nunca soltou uma queixa; e, procurando sempre quanto lhe era possível occultar aos seus e aos amigos a agonia que lentamente o consumia, viu aproximar-se o momento fatal com a serenidade do justo.

Conservando até ao fim uma lucidez de espirito perfeita, não se enganava sobre o seu estado; e, quando o golpe era já inevitavel, quando se julgou chegado ao termo fatal, era ainda elle, que nos breves intervallos de alivio, prodigalizava aos que o cercavam as consolações de que tanto carecia. Chegado emfim o derradeiro instante, aquella fronte serena e augusta d'onde irradiaram os vivos fulgores do genio, que nunca abrigava senão pensamentos elevados e generosos, inclinou-se para a terra; aquelle coração magnanimo, onde nunca tiveram logar senão os sentimentos que as mais sublimes virtudes podem inspirar, cessou de pulsar; aquelle espirito culto e d'uma rectidão nunca desmentida, abandonando o envolvero material, alou-se, puro e sereno, para o seio do Eterno pela uma hora da manhã do infausto dia 14 de Abril de 1880.

DOCUMENTOS

I. Memoria em defeza dos estabelecimentos de instrucção superior do Porto por PARADA LEITÃO

(Representação á Camara dos deputados em 1-IV-1854)

I. Dirigindo-nos a vós, Senhores Deputados da Nação Portuguesa, seria inutil demonstrar, seria mais do que ocioso encarecer a importancia do objecto sobre que vamos fallar-vos; mais do que a ninguém cumpre-vos conhecer a tão salutar como omnipotente *influen-*

cia da instrucção publica, sobre tudo o que constitue a essencia das sociedades humanas, sobre tudo o que determina a sorte dos povos no seculo em que vivemos.

Não iremos pois, Senhores, cançar a vossa attenção, provando —o que está mais que provado — que se em todo o tempo, e sob todas as diversas formas de regimen racionavel, a instrucção publica se tem considerado uma *necessidade*, sob um regimen liberal é ella uma condição *sine qua non* da vida social; nem tão pouco ousaremos recordar-vos que a missão mais nobre, e ao mesmo tempo a mais valiosa garantia d'um tal regimen, é a distribuição equitativa, quanto ser possa, pela massa dos cidadãos, de todas as vantagens da civilisação, entre as quaes sobresaee a da instrucção como a primeira, a mais excellente, a d'ordem mais elevada; principio este d'eterna justiça, que devêra presidir sempre a todo o trabalho legislativo, como presidiu ao do codigo fundamental, onde a cada pagina se acha estatuida a sua fiel observancia; principio cuja transgressão, por consequencia, equivaleria não só a rasgar esse codigo, mas a reduzi-lo a cinzas.

Não, Senhores, não tentaremos demonstrar o que para vós e para nós são axiomas, não carecemos de recordar o que nem a vós nem a nós deve esquecer; essa doutrina, pois, cuja verdade todos reconhecemos cuja santidade proclamamos todos, e sobre a qual assentam as vossas e as nossas convicções, é, como vereis, o mais solido fundamento de quanto vamos expôr-vos.

E com tudo, Senhores — coisa estranha! — uma opinião, que cremos em manifesta e flagrante opposição com tal doutrina, tem sido em varias occasiões e debaixo de varias fôrmas emittida no seio d'esse parlamento; e finalmente agora traduzida, n'um projecto de lei, que em breve terá de ser discutido, nos força a erguer a voz até que chegue a soar n'esse recinto, nos obriga a redigir esta memoria, que temos a honra d'offerecer-vos, e de recommendar á vossa consideração. Estranho é na verdade, e mais ainda que essa opinião fosse preferida, que o projecto que a encerra fosse apresentado, por quem ao alto cargo de legislador allia o venerando sacerdocio da sciencia, que aliás cultiva, confessal-o-hemos com prazer, zelosa e desveladamente.

O *projecto de lei* a que alludimos, sem duvida o tereis já previsto, é o da reforma d'instrucção publica apresentado pelo snr. deputado JULIO MAXIMO D'OLIVEIRA PIMENTEL na sessão de 7 de Fevereiro ultimo, especialmente a parte em que esse projecto manda supprimir a Academia Polytechnica.

Não queremos nem levemente duvidar da pureza d'intenções do snr. deputado, e ainda menos prevenir contra ellas a opinião da Camara ou do Publico; a Camara e o Publico, para formarem o seu juizo, aguardarão a discussão, ouvirão primeiro as razões do snr. deputado. Mas nós que estamos na convicção de que essas razões, por mais bem deduzidas que sejam, por mais fortes que pareçam, hão-de necessariamente peccar pela base,--- convicção que de certo lhe não é offensiva, porque ao erro, triste e cruel socio do homem, nem as mais altas intelligencias são inacessiveis, — nós, que estamos n'esta convicção, julgamos do nosso dever levar a vossa presença as razões que se nos offerecem contra o projecto, para que possam tambem por vós ser ponderadas, e comparadas com as do seu autor.

Julgamol-o do nosso dever, dissemos nós, e repetimos; porque é o nosso dever, e não o nosso interesse, o que nos dicta este passo, o que nos inspira n'este momento. Insistiremos sobre este ponto para que ás nossas palavras se preste a attenção, que n'esta conjunctura entendemos que ellas merecem.

Se elhassemos ao nosso interesse, ficaríamos agora calados, porque elle só nos aconselharia o silencio. Mas isto é preciso demonstral-o; porque é natural que muitos leitores, talvez mesmo alguns d'entre vós, vendo-nos sair a campo contra o projecto de supressão d'um estabelecimento em que somos empregados, se persuadam que só nos estimula o receio de perder as vantagens dos lugares que occupamos. Julga-nos com injustiça quem assim nos julgar; n'este caso, porém, não devemos limitar-nos a uma simples asserção; devemos proval-a, e o faremos com o mesmo projecto que combatemos.

Com effeito, Senhores, esse projecto não offende os nossos interesses pessoaes — assim elle poupasse os interesses da instrucção publica — ; os actuaes lentes d'esta Academia nada perderiam, antes alguns lucrariam em vantagens individuaes, se o projecto vingasse, pois nos artigos 18.º e 20.º se lhes permite o optarem entre a jubilação ou aposentação na conformidade das leis, e o ingresso ou collocação nos novos estabelecimentos scientificos, pelo mesmo projecto creados: isto é, aos que estiverem fatigados do serviço, concede-se o descanso appetecido, poupando-lhes o trabalho d'alguns annos mais, que para o obterem teriam de servir; aos que, ainda animados pelo fogo da juventude, ou estimulados pelo desejo da gloria, aspiram a novas vantagens, a esses permite-se-lhes a continuação da carreira encetada, ou abrem-se-lhes novas carreiras talvez mais conformes com as suas vocações

e talentos especiaes. Ora a uns e a outros, claro está que o interesse pessoal aconselharia o silencio, porque o silencio os levaria mais seguramente ao alvo dos seus desejos. Não é, pois, o interesse, repetiremos, e parece-nos tê-lo assim provado, que nos move e nos inspira n'este momento; mais nobres motivos nos incitam.

Como empregados no magisterio publico, devemos ter formado, e saber sustentar, a nossa opinião sobre o systema d'instrucção que mais convem adoptar; como nascidos ou residentes n'estas provincias, devemos ter estudado o que n'esta materia lhes é mais necessario, e como membros d'esta Academia devemos finalmente conhecer se ella satisfaz, ou o que lhe falta para satisfazer, a essa necessidade d'instrucção, e se essa falta é remediada pelo novo projecto; devemos a respeito de tudo isto ter fixado as nossas opiniões, expol-as com franqueza, e defendê-las com lealdade. Se faltassemos a esses deveres, se deixassemos invadir este sanctuario, — ainda que pobre dos favores do Poder —, de que somos ministros, sem oppôrmos aos invasores ao menos os nossos brados; se deixassemos apagar de todo a alampada que foi confiada aos nossos cuidados e á nossa vigilancia — ainda que de fraca chamma, por se lhe ter quasi constantemente negado o alimento — sem desviarmos d'ella a rajada impetuosa d'este tufão *reformista*; se abandonassemos o nosso posto, logo que nos fossem garantidos os nossos interesses, ou nos acenassem com maiores vantagens, seriamos uns guardas cobardes e desleaes, e esses epithetos não queremos nós merecer.

Pedindo venia por um preambulo talvez fastidioso, mas que julgamos necessario, não tanto para justificar este nosso passo, como para dar mais força ás nossas razões, entraremos na materia.

II. O progresso em todas as vias de aperfeiçoamento social é sempre sujeito a extraviar-se, e tanto assim que muitas vezes a nossa illusão chega a ponto de nos parecer que progredimos quando realmente retrogradamos; a quietação é incompativel com a vida, a quietação é a morte; o movimento é a lei do mundo moral, ainda mais do que do mundo physico; o espirito que hoje anima as sociedades humanas tende sempre a avançar, e, impellindo-as ou arrastando-as com uma força irresistivel como que instinctiva, por assim dizer cega, pôde leval-as a topar com o precipicio, quando fecham os olhos á luz da razão, quando são surdas á voz da experiencia; por isso, ao entrar em regiões que lhes são desconhecidas, os seus primeiros passos são in-

certos e vacillantes, a sua marcha a principio não é mais que uma série de tentativas e d'ensaios, nem sempre felizes, e ás vezes bem desgraçados. Por estas duras provas, por este austero tirocinio tem passado ou tem de passar todas as nações. Com as successivas phases da sua civilisação criam-se, reformam-se e transformam-se as suas instituições, ora lenta ora rapidamente, mas sem descanço n'este movimento, mas sem tregoas n'esta luta; pertence, pois, a quem dirige a marcha prescrutar o terreno, para não dar um passo em falso, para não se precipitar. Mas se na reforma de todas as instituições sociaes se deve evitar a precipitação, muito principalmente é preciso evita-la na reforma da instrucção publica, porque a reforma d'esta instituição directa ou indirectamente vae ferir todas as outras, que mediata ou immediatamente com ellas estão ligadas, que hão-de simultanea ou successivamente seguil-a ou por ella hão-de ser levadas.

(*Continua*).

Bibliographia

1. CARRACIDO (JOSÉ R.). — **Tratado de chimica biologica**; 2.^a edicion; Madrid, 1907; 1 vol. de 806 pag.

A obra magistral do sabio Reitor da Universidade de Madrid é devidida em cinco séries: I. Questões chemicas preliminares; II. Principios immediatos dos organismos; III. A cellula; IV. Associações cellulares; V. Chimica das funcções organicas.

Cheio de originalidade, apresentando as doutrinas á luz da sciencia mais recente, com uma exposição tão lucida quanto elegante—este livro está destinado a um exito completo.

No prologo diz o seu illustre auctor: «A nova doutrina da chimica physica, sobretudo nas suas applicações ao estado colloidal; o estudo dos polypeptidos, illustrando a constituição chimica da materia albuminoide; a descoberta da importancia fundamental dos lipoides nos processos da materia viva; a constante e variadissima collaboração dos fermentos como catalysadores das reacções bio-chemicas; a correlação das trocas materiaes e os ganhos ou perdas energeticas no metabolismo; em summa, o exame circunstanciado da fabrica da organisação teve tal desenvolvimento n'estes ultimos annos, que impulsinou a Chimica biologica, que era até ha pouco auxiliar da Biologia, a erigir-se em dictadora dos seus preceitos fundamentaes, constituindo a Biochimica ».

Aos nossos professores e alumnos recommendamos este precioso livro, que nos parece merecer bem uma traducção em outras linguas mais conhecidas.

F. S.

2. **FREDERIC REVERDIN.** — **Prosper De Wilde.** — (1835-1916) — Paris, 1916 (Extrait du « *Moniteur Scientifique* », du DR. QUESNEVILLE, Juillet, 1916).

Na idade de 81 annos, morreu anno passado, em 10 d'Abri!l, este homem de sciencias belga, que foi professor de chimica geral na Escola Militar da Belgica, como successor de STAS, e tambem professor da mesma cadeira na Universidade livre de Bruxellas e na Escola Polytechnica que d'ella fazia parte.

DE WILDE occupou-se de diversos assumptos de chimica industrial (branqueamento, fabrico do assucar, tratamento dos phosphatos, extracção do ouro, origem dos petroleos), de chimica applicada á hygiene (aguas de rio para abastecimento de cidades, etc.), de chimica analytica e hydrologica, etc. Aperfeicou o processo de preparacão do acetyleno, que consistia em dirigir o vapor do chloreto d'ethyleno por um tubo de porcelana aquecido ao rubro.

Morreu em Genebra, aneando vêr a sua patria liberta do jugo do estrangeiro.

O SNR. REVERDIN rende uma homenagem sentida ao seu amigo.

F. S.

3. **ALVARO R. MACHADO.** — **Lições complementares de Fisica para estudantes de Medicina** (I. Metrologia). Editadas pelos alumnos do Curso F. Q. N. de 1915-1916.

E' um livro muito util aos alumnos das Faculdades de Sciencias. Depois de um capitulo de generalidades sobre medidas, seguem-se indicações sobre os methodos grafico, estroboscópico, fotografico e cronofotografico; sobre as medidas de comprimento, angulos, superficies e volumes; sobre a determinação das massas e das massas especificas; e sobre medição do tempo.

O plano da exposicão parece-nos muito adequado aos fins que se teve em vista.

F. S.

4. FIGUEIREDO (FILIPPE EDUARDO D'ALMEIDA). — **O antigo Instituto Agricola e a sua obra** (1852 a 1911). Lisboa, 1917.

O illustre professor do nosso Instituto Superior d'Agronomia faz a biografia e dá a noticia dos trabalhos scientificos dos professores do antigo Instituto agricola, a muitos dos quaes muito deve a agricultura portuguesa. Faz obra patriotica e de justiça. Quantos bons exemplos nos legaram alguns d'esses grandes mestres, entre os quais figuram como astros de primeira grandeza VILLA MAIOR, FERREIRA LAPA e SILVESTRE BERNARDO DE LIMA, para não fallar senão d'alguns mortos mais illustres!

F. S.

5. MENEZES PIMENTEL (J. I. TEIXEIRA). — **Regiões pluviometricas do continente portuguez** (Lisboa, 1915). 53 paginas e 4 graficos.

6. **Relatorio da Comissão** nomeada pela portaria de 6 de Março de 1913 para elaborar o projecto de organisação dos postos agrarios de Mirandella, Anadia, Vizeu, Almada e Dois Portos; Coimbra, 1913. 1 vol. de 158 paginas e diversos mappas. A Comissão foi presidida pelo snr. JOSÉ JOAQUIM DOS SANTOS.

7. **Relatorio da Comissão** nomeada por Portaria de 1 de Abril de 1912 para examinar os equideos do Ribatejo. Lisboa, 1914; 87 paginas.

8. AMANDO DE SEABRA e JOÃO AUGUSTO BRANCO DE PAIVA. — **Missão official á região orizicola de Valência**. — Lisboa, 1914; 8 paginas.

9. MARTINS DE SOUSA (TUDE). — **A serra, as pastagens e os gados**. — Palestra publica realizada no Gerez, na celebração da Festa da Arvore, em 1914. Lisboa, 1914; 8 paginas.

10. **Anuario dos serviços florestaes** (1906-1907). — Coimbra, 1912; 1 vol. de 385 paginas.

11. **A arborisação como função economica e sua influencia** na agricultura e na pecuária. Conferencia realizada em 24 de Setembro de 1916. Lisboa, 1917, 1 op. de 32 paginas.

Estes livros foram offerecidos pela Direcção Geral de Agricultura, a quem os agradecemos.

F. S.

12. WILLIAM C. M. C. LEWIS. — **A System of Physical Chemistry.** — Longmans, Green and C.^o. London; 1916; II vol.; pag. XI-524, VIII-552.

Hoje que a quimica, devido especialmente ao valioso auxilio que lhe deram as matematicas, sae rapidamente do empirismo em que, como todas as sciencias experimentais, teve o seu berço e o seu primeiro desenvolvimento, tornou-se necessario agrupar a exposiçãõ duma serie de assuntos particularmente destinados a generalizar as leis que presidem ás combinações, sob o titulo de *Quimica fisica*; e sabemos todos quanto este conjunto de conhecimentos se vae tornando de dia em dia importante para o quimico.

Anunciando o tratado do Dr. LEWIS, podemos afirmar que este constitue sem duvida um dos melhores livros de Quimica fisica apparecido até hoje, quer sob o ponto de vista da originalidade da classificação e exposiçãõ dos diferentes assuntos, quer pela sua inteligente escolha. O autor considera os fenomenos da quimica fisica como suscetiveis de serem reunidos em duas grandes classes: a primeira compreendendo os fenomenos apresentados por um sistema material no estado de equilibrio; a segunda compreendendo os fenomenos dum sistema material que ainda não atingiu este estado. Assim ele dedica o primeiro volume ao que ele chama «Kinetic Theory», o segundo á «Thermodynamics and Statical Mechanics».

Uma característica que muito recomenda ainda este trabalho é a exposiçãõ das investigações mais recentes, especialmente sobre a estrutura do atomo, a teoria das soluções concentradas, a quimica capilar, o teorema de NERNST, as reacções termodinamicas e fotoquimicas, as applicações aos «quanta» de energia de PLANK-EINSTEIN, etc.

G. C.

13. F. SODDY. — **La Chimie des Elements Radioactifs.** — Traduit de l'anglais par E. PHILIPPI. — Gauthier-Villars & C.^{ie}, Paris, 1915.

Este livrinho que começou a aparecer, na sua primeira parte em 1911, recomenda-se não só pelo nome do autor, mäs tambem pela disposiçãõ e forma elementar com que são expostos os conhecimentos que hoje temos sobre as tres series de corpos que chamamos radioactivos. A segunda parte do trabalho é aquella em que o autor expõe as mais recentes descobertas e teorias sobre a natureza e classificação dos corpos radioactivos.

A escassez de bons tratados de Radioquimica faz este livro muito util para quem se queira iniciar no seu estudo, e nós o aconselhamos vivamente.

A tradução é fiel, e talvez fosse para desejar alguma maior liberdade, para modificar alguns pontos que desde 1911 experimentaram desenvolvimento ou alterações.

G. C.

Variedades

Confraternisação scientifica iberica. — Sob o titulo — *Nuestro labor de confraternidade ibero-americana* — publica na *Revista de Higiene y de Tuberculosis* de Valencia (n.º 105, de 28 de fevereiro de 1917) o seu director, sr. dr. JOSÉ CHABÁS, um interessante artigo, em que se consignam dados positivos sobre a importancia dos progressos scientificos ibero-americanos e da respectiva imprensa no dominio das sciencias medicas. Citam-se como prova os *Archivos do Laboratorio Camara Pestana* (Lisboa) e os do *Instituto Oswaldo Cruz* (Rio), os *Archivos Brasileiros de Medicina* (Rio), o *Portugal Medico* (Porto), a *Medicina Contemporanea* (Lisboa), o *Brasil Medico* (Rio), o *Jornal dos Medicos e Pharmaceuticos Portuguezes* (Porto), o *Archivo de Higiene e Patologia Exotica* (Lisboa), etc., etc.

E' preciso, portanto, que os povos que falam as linguas de CERVANTES e CAMÕES se conheçam e apreciem melhor.

«Não falemos de fusão politica do Estado; cessem estupidas prevenções. Fomentemos, sim, a fusão espirital, a irmandade scientifica; que os nossos estabelecimentos scientificos se relacionem, ajudando-se reciprocamente; que as nossas publicações se citem com crescente frequencia; que os nossos laboratorios se apoiem mutuamente, para que d'essa convivencia nasçam motivos de carinho, correntes de fraternal visinhança que favoreçam o trabalho scientifico de uns e outros pelo apoio reciproco acrescentado...

«Pela falta que até agora tem havido de communhão espirital entre os paizes que falam o espanhol ou o portuguez, desconhecemos os nossos progressos e invenções; ignoram-os os outros paizes; deixamos de ter esse elemento de informação, e, por esse facto, entre todos, privamos o progresso scientifico de dados que acceleram a sua marcha...

«Bem diz um grande diario — *El Imparcial* — que a Espanha

e Portugal só necessitam uma coisa para se amarem: conhecem-se.»

O director da revista de que colhemos este apelo, pregando com o exemplo, estabelece que o custo da assignatura do seu jornal, que vae no 10.º anno de publicação, seja o mesmo em Portugal e Espanha (7 pesetas) e offerece aos collegas portuguezes annunciar gratuitamente as suas publicações, e encarregar-se das assignaturas de periodicos.

Esta «Revista» agradece ao sr. dr. CHABÁS, e applaude o seu pensamento, que este jornal tem procurado tambem tornar pratico no dominio das sciencias chemicas.

**Regulamento do estabelecimento hydrologico das aguas mine-
raes de Melgaço.** — Foi publicado este Regulamento no *Diario do
Governo*, 1.ª serie, n.º 1, de 2 de janeiro do corrente anno.

O professor Lecha-Marzo. — O Sr. Dr. ANTONIO LECHA-MARZO, professor da Universidade de Granada e da Escola de Policia de Madrid, que os leitores desta *Revista* já conhecem porque aqui foram publicados alguns dos seus trabalhos (t. III, p. 375 e 454), visitou durante a semana de 11 a 17 do mez de Março as Universidades de Lisboa e Porto.

Esteve nesta ultima cidade desde 11 a 15 do dito mez, onde realisou na sala nobre da Faculdade de Medicina, em 13 e 14, sob a presidencia do Director da Faculdade e Vice-Reitor, Dr. CANDIDO DE PINHO, duas conferencias, uma sobre a «*Contribuição espanhola ao progresso da medicina*», e outra sob o titulo «*A minha contribuição ao estudo da medicina forense*». Em outro lugar demos o resumo desta conferencia. Em Lisboa realisou uma só conferencia sob este ultimo thema na Faculdade de Medicina, no dia 16 do dito mez.

Nas suas conferencias o prof. LECHA-MARZO insistiu nas vantagens e necessidade de estreitar as relações scientificas das duas nações visinhas, para que se possam conhecer em Espanha os trabalhos dos medicos portuguezes, e em Portugal o dos medicos espanhoes, o que lhes dará muita notoriedade, pois que as linguas portuguesa e espanhola são falladas no Brazil e num grande numero das nações sul-americanas.

O conferente já em seu livro publicado recentemente «*Tra-*

tado de autopsias; el diagnostico medico-legal en el cadaver,, faz largas referencias aos auctores portuguezes, e nomeadamente ao sr. dr. AZEVEDO NEVES, director do *Instituto de Medicina Legal de Lisboa*, que sob o assumpto tem publicado trabalhos que merecem referencia.

No Porto visitou o Laboratorio Medico do Prof. ALBERTO D'AGUIAR, o Hospital da Misericordia, demorando-se nas instalações de clinica medica e radiologia, o laboratorio e aulas de chimica e os museus de zoologia e antropologia da Faculdade de sciencias, a Faculdade de medicina e as suas instalações, o Hospital dos alienados do Conde Ferreira, o Instituto Moderno do Prof. dr. OLIVEIRA LIMA. Tambem visitou o «atelier» do escultor TEIXEIRA LOPES. Assistiu no dia 13 a uma lição de anatomia do professor VIEGAS e a 14 a uma de chimica P. C. N. do prof. FERREIRA DA SILVA.

Quer os seus colegas da Faculdade de medicina, quer os estudantes da Escolas superiores do Porto fizeram-lhe um acolhimento muito affectuoso e entusiasta. Acompanharam-no constantemente em sua estada o prof. PIRES DE LIMA e os drs. CASTRO HENRIQUES e SALAZAR, assistentes da Faculdade de Medicina.

A Faculdade de Medicina offereceu-lhe um banquete no Palacio de Crystal, e o sr. dr. OLIVEIRA LIMA um almoço no seu esplendido Instituto.

Foram enviados diversos telegrammas ao Soberano espanhol, ao ministro de Instrucção publica, aos professores CARRACIDO, CAJAL e TOLEDO, ao Reitor da Universidade de Granada e á esposa de LECHA-MARZO, felicitando-a pelo brilho e acolhimento das conferencias do seu compatriota.

Em Lisboa apresentou o conferente o sr. dr. AZEVEDO NEVES, professor de medicina legal. Disse que era seu desejo que a exposiçãõ do sr. prof. LECHA-MARZO se fizesse no edificio do Instituto de Medicina legal; mas, pela exiguidade do edificio d'este Instituto, propozera ao Conselho da Faculdade de Medicina que a conferencia se realisasse no edificio da Faculdade, o que foi unanimemente accete. O sr. dr. AZEVEDO NEVES salientou o valor da obra do sr. LECHA-MARZO e fez notar que elle era o primeiro espanhol que vinha á Faculdade fazer uma conferencia; é, pois, elle que vem lançar a primeira pedra na construcção do edificio que todos nós nos devemos esforçar por levantar — a approximação scientifica de Portugal e Espanha.

Termina por convidar a assumir a presidencia o professor presente mais antigo, dr. BETTENCOURT RAPOSO.

Ao terminar, felicitou o professor espanhol pela sua interessante conferencia e fez votos para que o intercambio scientifico luso-espanhol viesse a ser uma realidade.

Minas em Portugal.— O "*Mining World*," tem-se occupado das riquezas minerias de Portugal. Refere-se ás minas de cobre, ferro, antimonio, ao quartzo aurifero, ás pedreiras de marmore, á extracção da ardósia, etc.

Emquanto ao estanho e ao wolfram aponta que apparecem nos districtos de Vianna de Castello, Braga, Bragança, Guarda, Vizeu, Villa Real e Castello Branco. Muitas minas de wolfram estão em laboração, sendó Portugal um dos mais importantes productores de wolfram na Europa. (Do *The Journal of industrial and Engineering Chemistry*, vol. 8, n.º 4, Abril. 1916, p. 376).

Aquecimento do vinho para o avêlhar. Uso antigo na Ilha da Madeira (¹).—«Os vinhos seccos de estimação da Ilha da Madeira eram guardados seis e oito annos na mesma ilha antes de serem embarcados, para adquirirem aquella cor de topasio, e o cheiro chamado de *torrado* (pois em novos são tintos mais ou menos).

«Era grande encommodo para os commerciantes o poderem cumprir ordens quando não tinham fundos sufficientes para supportar empates. Recorreram á lembrança de formar cavas abobadadas, chamadas *estufas*, onde por meio do calor obrigassem os vinhos a que ao fim de alguns meses estivessem no mesmo estado como tendo a idade de 6 e 8 annos.

«A' força de experiencias em que se perderam cabedais avultados, ora pegando o fogo nas *estufas*, ora queimando-se os vinhos por não se conhecer o verdadeiro grau de calor, chegaram á perfeição procurada.

«São conservados os vinhos nas *estufas* de 3 a 6 meses, segundo o effeito que o lume faz no vinho, e se conhece pelo exame que se vai fazendo.

(¹) Esta interessante noticia, referente á antiguidade da pratica da *estufagem* no preparo dos vinhos da Madeira, foi-nos offerecido pelo nosso illustre e velho amigo, o Sr. prof. PEDRO A. DIAS, que a encontrou na collecção dos seus manuscriptos. Agradecemos-lh'a. (*Nota da Redacção*).

«E como todos os negociantes não tinham meios de fazer *estufas*, nem era conveniente a cada particular o seu entretenimento para a quantidade de vinho unicamente correspondente ao seu proprio consumo, appareceram logo especuladores, que as formaram para preparar os vinhos, recebendo o estabelecido salario de cinco mil reis por cada pipa, edificando *estufas* que levam 100 até 300 pipas, e ha uma que é feita para mil pipas.

«As *estufas*, geralmente falando, não podem cozer vinho mais de tres vezes em cada anno, e muitas o não concluem em um anno, porque, depois de apagar o lume (feito com carvão de pedra) é preciso deixar esfriar o vinho, gasta dias em tirar-se para fóra, e muitos outros em esperar que a *estufa* esteja cheia novamente de pipas, pois não se accende lume sem estar completa.

«Em cada uma destas *estufas* publicas se paga o estipendio de 5\$000 reis por cada pipa de vinho que sáe bem cozido; e, não sabindo, como muitas vezes succede, bem preparado, o que procede de falta de bom regulamento no lume, n'esse caso o dono da estufa é obrigado a repetir novo preparo de lume, sem receber outro estipendio.

«Levantou-se duvidas se as *estufas* que os particulares tinham para os seus proprios vinhos deveriam tambem pagar o tributo, que pela secretaria de Estado dos Negocios do Ultramar se determinou a todas as *estufas* em geral, e de que a Junta da Real Fazenda deu parte no Erario Regio.

«O estabelecimento d'estas *estufas* deve ser animado e auxiliado, pois que elle facilita a qualquer commerciante o poder achar vinhos superiores a comprar em qualquer occasião, e nos paizes estrangeiros o meio de mais facilmente serem suppridos de vinhos genuinos, e por mais modicos preços.

«Deste novo systema nasceram dois ramos de commercio. O primeiro para os fabricantes de *estufas* publicas, e o segundo para particulares fazerem o trafico de preparar vinhos n'estas *estufas*, e os ter promptos quando os commerciantes os precisam extrair. Quantas mais ressoursas tem um Estado quantas mais vantagens redundam para o Soberano e para os seus vassallos. Estas *estufas* dão tal reputação ao vinho d'aquella Ilha que os estrangeiros actualmente só pedem o vinho que chamam *velho*, e os vinhos novos e sem este preparo só vão á India para d'onde sahirá a oitava, ou quando muito, a sexta parte do embarque annual». (Miscellanea manuscritpa — *Diversos papeis*, V. 1.º, f. 23 — Parece letra do principio do sec. 18.º ou fins do 17.º).

Regulamento da Secção de Física anexa á Sociedade Química Portuguesa

(Núcleo do Porto)

1.º O núcleo do Porto da Sociedade Química Portuguesa decidiu, de acôrdo com o resolvido no núcleo de Lisboa e com aprovação de consócios do núcleo de Coimbra, anexar uma Secção de Física.

2.º Os fins desta secção são, de harmonia com os fins da Sociedade, radicar, cultivar e desenvolver em Portugal o estudo da física e sciências com ela mais directamente relacionadas, realizando sessões scientificas, colaborando na revista, órgão da Sociedade, e contribuindo para a organização da biblioteca comum.

3.º Os sócios da Secção de Física tomarão ordinariamente parte nas reuniões da Sociedade. Poderão reunir separadamente, como secção, sempre que isso seja conveniente, sob a direcção dum dos seus membros, que será o presidente da secção.

4.º Além do presidente, a secção terá um vice-presidente e um secretário, sendo todos eleitos nas mesmas condições que os da Sociedade Química (art. 15 e seus parag.)

5.º Ao presidente, compete além da presidência das reuniões extraordinárias, a que se refere o artigo 3.º, a direcção dos trabalhos da secção.

6.º Ao vice-presidente compete substituir o presidente na sua falta.

7.º Ao secretário compete: 1.º) Redigir as actas das sessões extraordinárias a que se refere o artigo 3.º. 2.º) Auxiliar ou substituir o secretário da sociedade na redacção das actas das sessões scientificas comuns e na organização da biblioteca na parte relativa às sciências físicas. 3.º) Preparar e apresentar ao presidente da Secção trabalhos de física, para serem publicados no órgão da Sociedade. 4.º) O expediente privativo da Secção.

8.º Em tudo o mais a Secção de Física se regerá pelos Estatutos da Sociedade Química Portuguesa.

Necrologia

Dioscoride Vitali

Com sentida magua annunciamos o falecimento do provector chimico e toxicologista italiano, professor DIOSCORIDE VITALI, que contava 85 annos de idade.

Com elle nutriamos relações de estima desde 1890, depois da parte que tomámos n'um processo celebre no nosso paiz. Tinha VITALI ligado o seu nome a uma bella e sensivel reacção corada da atropina, baseada no emprego do acido azotico, seguido do soluto alcoolico de potassa. Os mesmos reagentes nos permittiram caracterizar a cocaina pela presença do ether benzoico, de cheiro privativo (¹).

Occupou-se o venerando mestre do assumpto e apreciou-o com a sua benevolencia e independencia habituaes. Nunca mais cessou depois d'isso a nossa correspondencia com o notavel chimico d'Italia; antes se foram revigorando os sentimentos de estima e de sympathia; a nossa communhão espiritual intensificava-se, e crescia a par e passo o nosso respeito e veneração para com o amigo. Por diversas vezes nos prestou, com uma gentileza captivante, os seus serviços e os recursos do seu muito saber, e sempre nos incitou com os estimulos da sua benevolencia.

VITALI teve uma vida um tanto accidentada, e, nos primeiros tempos, difficil. Entrou nas diversas lutas em que esteve envolvida a Italia e particularmente na guerra da Crimea contra a Russia, em 1854-1855. Desde que constituiu familia em 1861 e nomeadamente depois de chegar a occupar logar no magisterio superior do seu paiz, a vida correu-lhe mais serena, cremos até poder affiançar que feliz, e não lhe faltaram nem honras nem provas de apreço dos seus concidadãos e dos seus collegas na sciencia, nem a tranquillidade do lar, junto a seus filhos e netos.

Estava jubilado desde 1908 como professor, e retirára-se então para Veneza; não deixava, porem, de manifestar a sua inextinguivel actividade e talento em publicações que constantemente fazia sobre assumptos chimicos e toxicologicos.

O professor VITALI começou a sua carreira como pharmaceutico praticante. Os seus estudos nesta especialidade, começados em Placência, foram continuados na Universidade de Parma em 1852 a 1854.

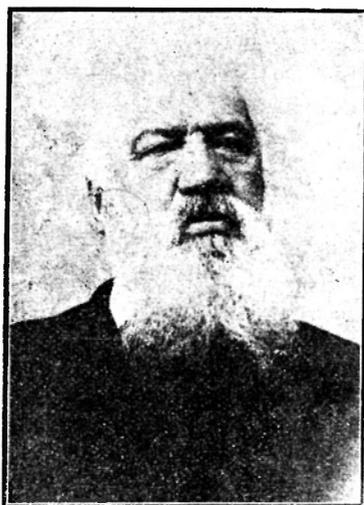
(¹) Veja-se FERREIRA DA SILVA (A. J.) — *Sobre uma reacção da cocaina e seus saes*. Coimbra, 1900, p. 8 e 13.

Estavam-lhes reservados, porem, mais altos destinos.

Depois de ter seguido as lições do celebre chimico italiano PIRIA, em Turim, e de largo tirocinio de laboratorio, fez com brilho o seu exame de doutor em *chimica* e *pharmacia* em 20 de julho de 1861, na Universidade de Parma.

Designado para assistente da cadeira de chimica geral organica em 1868 na Universidade de Bolonha, passou em 1881 a occupar em Pavia o logar de professor aggregado na Escola de Pharmacia.

Pouco depois, tendo falecido SELMI, o grande mestre, e ficando vaga a cadeira de chimica pharmaceutica e toxicologica, que regera



Prof. Bioscove Vitali

(25-III-1832 a 10-III-1917)

com tanto brilho desde 1867, VITALI concorre a ella e é votado por unanimidade. Ahi se conservou até a epoca da sua jubilação, tendo honrado com o seu elevado e escrupuloso ensino a difficil herança.

A produção scientifica de VITALI é ampla e variada; são-lhe devidas reacções novas interessantes e modificações muito apreciaveis de processos analyticos, não só no dominio de chimica toxicologica e pharmaceutica, como no de bromatologia (vinhos) e zoochimica (manchas de sangue); um dia procuraremos dar d'ella uma resenha completa. De muitos dos seus trabalhos dos ultimos annos, que nos enviava com affectuosos offerecimentos, deu noticia esta « *Revista de Chimica* ».

De entre as suas obras didacticas de maior tomo destacaremos o seu «*Manuale de chimica tossicologica*», grosso vol. publicado em 1893; o «*Compendio de chimica farmaceutica e tossicologica, organica e inorganica*», 2 grossos volumes, que sahiram á luz em 1913-1914; uma «*Sinossi della urina*», que teve tres edições, a ultima em 1900; um largo estudo «*Sulle odierne dottrine chimiche*», a que WURTZ e SELMI, alem d'outros chimicos, deram grande apreço.

Estas suas obras, nomeadamente o seu *Compendio*, são muito eruditas e modernas, dando noticias das aquisições mais recentes da sciencia; e merecem consulta, sempre proveitosa, para professores e alumnos.

Era o prof. VITALI collaborador do «*Supplemento annuale alla Enciclopedia chimica*» e da «*Nuova Enciclopedia chimica*», publicações dirigidas pelo prof. GUARESCHI. Escreveu muitos artigos para o «*Commentario alla Farmacoepa italiana*», do mesmo auctor.

Desde 1915 era socio honorario da Sociedade chimica portu-gueza.

Diversas homenagens de apreço lhe foram testemunhadas. Uma d'ellas, de que esta «*Revista*» deu noticia (t. iv, 1908, p. 393), foi em 30 de Maio de 1908, por occasião do 25.º anniversario do seu ingresso no professorado na Universidade de Bolonha. Outra foi celebrada dois annos depois, em 29 de Maio de 1910, pela municipalidade de Cortemaggiore, sua terra natal; no edificio dos Paços do Concelho fez-se-lhe a entrega, em sessão solemne, de uma medalha d'ouro e resolveu-se honrar as escolas primarias do concelho com o nome de «*DIOSCORIDE VITALI*». Julgamos interessante reproduzir aqui o brilhante trecho oratorio por elle proferido n'essa occasião, que de poucos dos nossos leitores é conhecido.

GENTILISSIME SIGNORE, EGREGI SIGNORI, CARISSIMI CONCITTADINI TUTTI: — «Mai mi sono doluto come in questo momento di non possedere tanta eloquenza per potere ringraziare come si dovrebbe Lei, Egregio Sindaco, Voi tutti della Giunta per avere pensato di offrirmi le odierne onoranze così nobili e lusinghiere, e per esprimere i sentimenti dell'animo mio grato a Voi tutti che, presenti, avete voluto rendere più bella e solenne questa festa.

Ma, se mi manca l'eloquenza, non mi fallisce la memoria: e io vi dirò che insieme alla odierna gratitudine, una antica ma sempre sentita vi devo. Quella per la parte presa alle onoranze tributatemi da Bologna pel mio giubileo universitario, perchè se in quel giorno ebbi manifestazioni generali e speciali da ogni parte, al mio cuore fu carissima e rimasevi scolpita quella che dalla mia piccola e fedele terra nativa mi giungeva, come appunto all'esule,—anche se salito in onore e in fortuna,— giunge consolatore, sia pure il più tenue profumo della sua patria lontana. Questa dimostrazione, come quella di due anni or sono data da Cortemaggiore ad uno de' suoi cittadini — *ben verament illustre* — il Venerando Patriota e Presidente del Senato, GIUSEPPE MANFREDI — mi richiama alla mente un detto di un savio greco, che suona presso a poco così: «Nulla deve temere e

tutto può sperare quella terra che sa amare e conoscere i figli che la onorano». E se io mi guardo intorno e vedo che Voi avete intitolato le vostre piazze, le vostre strade e i vostri istituti a cittadini meritevoli, a conterranei illustri, a italiani famosi, che voi avete eternato nella vostra città, e quindi nel cuore e nella reverenza delle future generazioni, la memoria e il culto di chi ha fatto e migliorato la nuova Italia, io capisco che questa piccola e modesta città ha dato esempio di virtù, di riconoscenza, di nobiltà anche a taluna delle maggiori che non hanno saputo rendere omaggio nè a DANTE, nè a MAZZINI, nè a GARBALDI: e, allora, pur sentendomi indegno dell'onore che oggi mi si fa, mi sento superbo di appartenere ad essa, di essere figlio di un paese così nobile, intensamente Italiano!

Ma a pari di questa memore vostra virtù cittadina non stanno i miei meriti, o amici miei! Indegno per me stesso di tanto onore, ne sono poi indegnissimo se penso che nulla io ho fatto pel mio paese nativo. Appena schiusi qui gli occhi alla luce; dal destino, degli studii, dalla avventurosa e battagliera esistenza di quei giorni del nostro riscatto, dalla mia carriera professionale prima e di insegnante poi, io fui tenuto sempre da voi lontano.

E Voi vi ricordate di me proprio ora, in cui vecchio quasi ottantenne, ritirato dalla vita e dai suoi rumori, dal lavoro, dalle sue fatiche e glorie, io non valgo più nulla e più nulla posso fare!

E Voi, dopo avermi intitolato, or sono due anni, una delle vie del vostro bel paese, volete ora dedicarmi le scuole comunali. Voi siete davvero nobili e generosi e lasciate che commosso io vi ripeta «Grazie!».

Non mi sfugge il significato profondo e delicatissimo del vostro atto! Al canuto insegnante di Università, al Maestro di giovani fati domini, all'antico studioso di scienza voi avete voluto rendere omaggio col dedicargli appunto l'istituto nel quale primamente si formano l'intelligenza e l'anima del fanciullo per avviarlo alla vita e al sapere e nel quale intorno a questo piccolo uomo in formazione si raccolgono schiere di volenterosi maestri che hanno in verità altrettanto diritto alla riconoscenza generale di quello che possono averla coloro che insegnano dalle cattedre famose, e ai quali stendo fraternamente la mano e mi compiaccio chiamarli colleghi.

Se tale significato voi avete voluto dare all'onore che mi fate, io l'accetto di cuore e ne vado orgoglioso perchè se molti dei meriti che la vostra indulgente bontà mi attribuisce io so di non possedere, di uno io accetto l'elogio ed è quello di avere fatto del mio insegnamento un apostolato sincero.

Sì, cari fanciulli e giovinetti, quantunque voi non mi abbiate avuto direttamente a maestro, io vi ho sempre amato, sia per quell'attrazione incosciente e sana che l'innocenza esercita, sia perchè vi ho sempre considerato come il seme che ben fecondato e sviluppato, darà quei frutti che da Voi si aspettano i vostri Maestri che dedicano tutta la loro intelligente e paziente attività alla vostra educazione, il Comune che per questa sostiene spese e oneri enormi, le vostre famiglie che in voi hanno basate le speranze dell'avvenire, la Società nella quale, qualunque sia la condizione nella quale, fatti adulti vi troverete, dovrete esercitare l'opera vostra; la patria alla quale, prima che a qualunque altra persona o cosa, voi dovrete tutto dare, anche la vita, quando essa ne avesse il bisogno.

Io vi ho sempre amato e non ho mai trascurato di cercare il bene dei piccoli studenti delle scuole primarie, tutelando nei consigli municipali e scolastici dei quali ho fatto parte, a Piacenza e a Bologna, i loro diritti e cercando di appoggiare quelle proposte che potevano tornare utili agli Scolari, ai Maestri e alla Scuola in genere.

E poichè d'ora innanzi quel nuovo, sano e bel locale nel quale andrete per imparare quanto vi sarà utile per la vita, Voi lo vedrete intitolato al nome di questo vecchio a voi sconosciuto, sappiate almeno che egli vi ha sempre amato e a dei vostri fratelli, fatti adulti, ha spezzato un po' il pane della scienza: sappiate che anch' egli fu a' suoi

tempi, piccolo, modesto, vivace come voi lo siete, e che non gli arrise troppo, nè la gioia nè la fortuna: ma amò chi lo guidava al bene e allo studio, venero i suoi Maestri e ne fu amato e consacrò la vita e le sue poche attività al paese e allo studio. E se nella fugace memoria della vostra età qualche volta vi ricorderete di me, io vi chiedo ora per sempre un dono, l'omaggio che le vostre tenere anime possono darmi: di amati i vostre Maestri nella scuola e di ricordarli sempre nella vita: di essere buoni e onesti, coraggiosi e leali e soprattutto Italiani. Questo vi domando, fanciulli diletti, perchè voi sapete che il festeggiato ha il diritto di scelta!

Per Voi, Maestri egregi, è riserbata la mia parola di alto encomio, d'incoraggiamento, di augurio.

Io posso ben lodarvi, perchè — a diversità di età e di discipline — il vostro ministero è uguale a quello che io ho esercitato per quasi un trentennio: ne so quindi tutte le difficoltà (ma quanto maggiori le vostre!), tutte le amarezze e gli scarsi compensi; quindi posso dirvi: voi costituite una delle classi più benemerite della Società, perchè avete nelle mani le giovani generazioni dalle quali tutto si attende: voi prendete quelle anime inesperte e ignare e quelle menti chiuse e le aprite al bene e alla conoscenza, le foggiate; le plasmate colla vostra abilità educativa e didattica, coll' esempio soprattutto per la loro futura vita di uomini, di cittadini; tutto è dovuto alla vostra autorità morale, se quelle piccole anime ed intelligenze, quasi suggestionate ed attratte dalle vostre parole, inconsciamente apprendono quanto è loro insegnato. Basterebbe solo questo a dimostrare che la funzione sociale che voi esercitate è fra le più necessarie, nobili, coraggiose, disinteressate, se a tutto quanto ho detto sui meriti vostri non si aggiungesse quello che voi compite un dovere sacrosanto senza trovare compensi morali e materiali adeguati ad esso.

Lasciate quindi, o Maestri, che nel segnalare le vostre benemeritenze, faccia caldi voti che l'opera vostra sia sempre apprezzata come si conviene dal paese al cui vantaggio essa è rivolta. E possa il nome il quale oggi voi date alla vostra scuola, che è quello di un modesto professionista che dal piccolo laboratorio di una farmacia poté salire ad una cattedra universitaria, esservi di buon augurio è voi avere innanzi una via più splendente e fortunata.

A Voi, onorevole Sindaco, quale rappresentante degnissimo di questa mia terra, rinnovo l'espressione profonda della mia riconoscenza e l'augurio che, rimesso completamente in salute, possiate reggere questo paese per molto tempo ancora a pro' dei vostri devoti e riconoscenti amministrati. Come amico personale poi potrò stringervi fra le braccia e dirvi che Voi, all'unisono dei vostri colleghi di Giunta, avete procurato a questo vegliardo l'ultima e più santa consolazione della sua esistenza, il premio più intimo e caro — se mai egli ha fatto qualcosa — del suo lavoro e che gli ultimi anni che ancora gli restano di vita gli saranno sempre allietati, mercè vostra, dal ricordo fulgente di questo giorno.

A Voi Concittadini, a Cortemaggiore tutta, bella e fertile fra le più belle e prospere regioni piacentine, gentile e memore fra tutte, io dò ancora quel po' che mi resta; il cuore grato e commosso e la gratitudine antica e nuova del fratello dei fratelli, del Figlio per la Madre.

Esta «*Revista*» e o seu director depõem respeitosa e nas mãos da familia do glorioso extincto e de seu constante e dedicado amigo de sempre, o sr. L. BORIANI, a expressão sentida da sua sympathia, do seu respeito e da sua saudade.

FERREIRA DA SILVA.