

(POR EXTRALIMITACION EN EL EJERCICIO DE LA FARMACIA.— ANÁLISIS DE UN PREPARADO).

Precedido de una atenta comunicacion del Ilmo. Sr. Presidente de la Audiencia de esta Corte, fecha 3 de Diciembre de 1886, se ha recibido en este Laboratorio un talon del ferrocarril del Norte, acompañado de un suplicatorio del Sr. Juez de Corcubion, fecha 11 de Noviembre de 1886, en el cual se confia á este Centro el encargo de « practicar el análisis de las sustancias medicinales con- » tenidas en un frasco, que al efecto se remite sellado, lacrado y » precintado, en virtud de diligencia acordada en causa que se si- » gue en el Juzgado de Corcubion contra D. M. N. D., farmacéu- » tico y vecino de dicha villa, por extralimitacion en el ejercicio » de sus funciones profesionales ».

A fin de proceder á la investigacion solicitada, se ha mandado recoger en la estacion del Norte la caja en que viene el frasco de referencia.

La caja es de madera y de forma rectangular, de 13 cm. de largo, 13 cm. de ancho y 9 cm. de alto, lacrada y precintada, con un sello en lacre que dice: « Audiencia de la Coruña. — Regencia »; en la tapa aparece un rótulo que dice: « Ilmo. Sr. Presidente de la Audiencia territorial de Madrid ». En uno de sus costados se ve la etiqueta de factura en la estacion del ferrocarril de la Coruña; en otro costado se ve la etiqueta de llegada á la estacion del Norte de esta Corte, con fecha 3 de Diciembre de 1886.

Comprobada la integridad de sus precintos, se ha desclavado la tapa de la caja y sacado de ella un frasco cilíndrico de vidrio blanco, cerrado con tapon de corcho, lacrado éste y sellado con las armas reales de España; aparece ocupado hasta la mitad próximamente por una sustancia semilíquida, de color blanco-grisá-

ceo. El tal frasco ha venido acondicionado y envuelto entre papeles; no ha traído etiqueta que indique la naturaleza y procedencia de su contenido; en sus sellos y lacres no se ha observado ningun deterioro, apareciendo intactos.

Destapado este frasco se ha sacado un poco de su contenido á una capsulita plana de porcelana, sobre cuyo fondo se ha extendido mediante una varilla. Así dispuesta la materia sospechosa, presenta la consistencia semilíquida de una oleo-resina que tiene en mezcla un cuerpo sólido cristalino granuloso, cuyas partículas, bastante gruesas, se notan al tacto con la varilla y hasta se perciben á simple vista; su color es blanco agrisado, su olor marcadamente trementíneo, su reaccion al tornasol francamente ácida.

Lo primero que llama la atencion en esta mezcla es la sustancia cristalina interpuesta en la masa. A fin de poder caracterizarla, se ha procedido á su separacion, tomando con este objeto un poco de la referida sustancia, que, colocada en una capsulita, ha sido batido por un chorrito de agua destilada; por este medio la sustancia oleo-resinosa, dividida por el hilo de agua, se desprendía de la cristalina que se depositaba en el fondo, mientras ella, más ligera que el agua, ganaba la superficie de ésta.

Por decantacion inmediata y rápida del agua, juntamente con la materia oleo-resinosa, se ha recogido en el fondo de la cápsula cierta cantidad del cuerpo cristalino, que se ha lavado con alcohol y se ha secado. Examinado éste por la lente, se ha visto que se halla constituido por cristalitas de forma octaédrica, pertenecientes al primer sistema, solubles en agua, ofreciendo la solucion reaccion ácida y sabor astringente ácido. De estos caracteres surgió la indicacion de que el cuerpo que se examinaba debía ser alumbre, sulfato alumínico potásico.

Con el fin de poder determinar con exactitud su naturaleza, se operó luego sobre él con varios reactivos.

Al efecto, se ha tomado una porcion de dichos cristales, que se ha disuelto en agua destilada. Una pequeña cantidad de esta solucion filtrada, tratada por cloruro bórico en un tubo de ensayo, ha dado abundante precipitado blanco, insoluble en los ácidos nítrico y clorhídrico. Otra cantidad igual, tratada por potasa cáustica en solucion, ha dado precipitado gelatinoso, soluble en un exceso de reactivo y reprecipitable por cloruro amónico. Una tercera porcion ha dado por el amoníaco precipitado gelatinoso insoluble en un exceso del precipitante.

Estas tres reacciones han demostrado que en el compuesto cristalino había ácido sulfúrico y óxido aluminico, dos de los elementos del alumbre. Faltaba determinar el tercero, la potasa, y para ello ha sido preciso separar de otra porcion de soluto, tomado al efecto, el ácido sulfúrico cuya presencia impide obtener la reaccion característica de dicho álcali. A este fin, la cuarta porcion de soluto se ha tratado por agua de barita; el precipitado consiguiente se ha separado por reposo y filtracion; el líquido filtrado se ha evaporado un poco para concentrarlo, y se le ha añadido luego solucion de carbonato amónico para separar el exceso de barita; se ha decantado y filtrado de nuevo, y al producto líquido se ha añadido ácido clorhídrico para transformar los álcalis en cloruros. Esta solucion fué evaporada á sequedad en cápsula de platino y se calentó luego el residuo al rojo oscuro para volatilizar las sales amoniacaes. El residuo definitivo, disuelto en una pequeña cantidad de agua, ha formado el cloruro platínico, mediante agitacion, precipitado amarillo de cloruro doble de platino y potasio.

Esta última reaccion demuestra que en la composicion del cuerpo cristalino entra, además del ácido sulfúrico y óxido aluminico, el óxido potásico.

Por consiguiente, dicho cuerpo cristalino es el compuesto llamado químicamente *sulfato aluminico potásico*, y vulgarmente *alumbre*.

Despues de la determinacion anterior, se ha tratado de ver si la mezcla sospechosa contenía algun otro compuesto metálico, y á este propósito se ha tomado una porcion de la materia en conjunto y se ha tratado por agua regia, favoreciendo su accion mediante un calor moderado. Conseguida la destruccion de la materia orgánica, el producto se ha diluido en agua destilada, se le ha añadido un poco de amoníaco, insuficiente para saturar su acidez por completo, y se ha filtrado. Esta solucion, ácida aún, calentada en baño de maría, se ha sometido á una corriente de hidrógeno sulfurado durante una hora. El sulfido-hídrico ha provocado la formacion de un precipitado negro en el seno del líquido. Recogido y lavado este precipitado, resultó insoluble en sulfuro amónico. En vista de esto, se ha disuelto dicho precipitado en agua regia y se ha evaporado la solucion á sequedad con cuidado. El residuo se ha disuelto en agua destilada y se ha filtrado. Esta solucion, procedente del precipitado negro, se ha sometido á las reacciones de las sales mercú-

ricas, por haber sopechado que pudiera ser de sulfuro mercúrico, y ha dado:

- 1.º Por la potasa, precipitado amarillo.
- 2.º Por el sulfhidrato amónico, negro, insoluble en exceso de reactivo.
- 3.º Por el ioduro potásico, precipitado rojo, soluble en exceso de precipitado.
- 4.º Añadiendo á una pequeña cantidad una gota de protocloruro de estaño, se ha formado un precipitado blanco que se ha ennegrecido por reduccion completa en mercurio metálico.
- 5.º Una lámina de cobre pulimentada, introducida en la solucion, se ha recubierto de mercurio, y una gota de la solucion depositada sobre una lámina, tambien de cobre, ha producido una mancha gris de mercurio metálico.

Estas reacciones características del mercurio, denuncian la existencia en la mezcla sospechosa de un compuesto mercurial.

A fin de determinar cuál fuera éste, se tomó un poco de la materia sospechosa y sucesivamente se sometió á la accion disolvente del alcohol, éter y agua destilada. Obtenidas las tres soluciones, en el fondo del frasco en que se ha hecho la operacion, se ha recogido como residuo insoluble un polvo blanco.

Su presencia nos sugirió la sospecha de que debía ser el compuesto mercurial que se buscaba, y para adquirir certeza camplata acerca de su naturaleza, se colocó un poco de dicho residuo blanco sobre un vidrio de reloj y se le añadió una gota de amoníaco. Al momento apareció de color negro, confirmándose la presuncion de que debía ser el tal residuo blanco cloruro mercurioso, pues es reaccion característica suya la coloracion negra que adquiere al ponerlo en contacto con la potasa ó el amoníaco, debida á la separacion de óxido mercurioso negro.

Otra pequeña porcion de polvo blanco seco se ha calentado con carbonato potásico en un tubo de ensayo, y en la parte superior del tubo se han depositado globulitos de mercurio metálico.

Otra tercera porcion se ha disuelto en agua regia, evaporando la solucion á sequedad, y el residuo, disuelto en agua destilada, y filtrada la solucion, ha dado iguales reacciones que el soluto procedente del precipitado negro, y que se han consignado como características de las sales mercúricas.

Cuyas reacciones patentizan que el polvo blanco aislado de la materia sospechosa, siendo cloruro mercurioso, ha pasado por

la accion del agua regia á grado superior de cloruracion, esto es, á cloruro mercúrico, que es el que ha dado en la última solucion las reacciones propias de las sales mercúricas.

No cabe, pues, duda que en la mezcla sospechosa hay un compuesto mercurial, y que éste es cloruro mercurioso.

Para determinar si este cloruro es el llamado precipitado blanco ó el denominado calomelanos al vapor, el polvo blanco ha sido sometido á un detenido exámen por el microscopio, y se ha comprobado por el aspecto cristalino apreciado por este medio, que es cloruro mercurioso de la variedad conocida con el nombre de *calomelanos al vapor*.

A continuacion se ha tratado de apreciar la naturaleza de la sustancia espesa, de aspecto oleo-resinoso, utilizando con este objeto el líquido alcohólico y el etéreo, obtenidos al proceder á la separacion del polvo blanco mencionado de la materia sospechosa.

Evaporada la solucion alcohólica sobre un vidrio de reloj, ha dejado por residuo una resina con algo de grasa, cuya resina, frotada entre los dedos, ha desarrollado olor de resina comun; calentándola sobre una lámina de platino á la llama de una lámpara de alcohol, ha ardido con llama fuliginosa; calentada una porcion en tubo de ensayo con legía de potasa, se ha combinado con ésta formando compuesto soluble.

La solucion etérea ha dejado por evaporacion una materia grasa sólida, fácilmente reconocible por el olor á acroleina que ha producido al ser calentada suficientemente sobre una lámina de platino y por haber formado jabon otra porcion en contacto de la potasa.

El ensayo de los dos residuos anteriores, el alcohólico y el etéreo, demuestra que en la materia sospechosa hay una resina y una materia grasa sólida, predominando la primera en cantidad notable, por cuanto el residuo primero ha sido mayor que el segundo.

Bien se comprende que, dada la composicion semilíquida de la mezcla, la resina había de hallarse disuelta parcialmente á beneficio de una esencia. En efecto, el olor trementíneo pronunciado de la mezcla, denunciaba la presencia en ella de una notable cantidad de la esencia llamada de trementina. Para mejor apreciarla, se ha agitado con agua en un vaso un poco de la mezcla; separando á un lado la parte sólida de la misma, bien pronto se ha visto nadar en la superficie la expresada esencia, fácilmente reconocible, ya que por su pequeña cantidad no ha podido ser sometida á otras pruebas, por su olor especial y característico.

Segun lo expuesto, en la mezcla ensayada la resina está en parte disuelta á favor de la esencia de trementina, constituyendo el compuesto de resina y aceite volátil, oleo-resina, llamada comunmente trementina, que puede proceder de diferentes coníferas y probablemente de la especie *Pinus maritima*, Lam.

Como consecuencia de la investigacion cuantitativa verificada por todas las operaciones anteriores, resulta que la materia sospechosa está constituida por :

Trementina de conifera.
Materia grasa sólida.
Alumbre (sulfato aluminico potásico).
Calomelanos (cloruro mercurioso).

Averiguada esta composicion, se ha procedido á determinar cuantitativamente cada uno de los cuerpos descubiertos.

Con tal objeto se han tomado 4 gramos de sustancia sospechosa y se ha agitado en un frasco con 15 c. c. de éter; separada la capa etérea, se ha repetido el tratamiento por otra cantidad igual. El líquido etéreo de los dos tratamientos se ha evaporado en una capsulita de vidrio previamente tarada, y ha dejado un residuo sólido blanco-amarillento que ha pesado 1^{er},60.

El frasco, con la parte no disuelta por el éter, se ha guardado para luego determinar el alumbre y el calomelano.

El residuo 1^{er},60 contiene la resina y la grasa de los 4 gramos de la mezcla sospechosa.

Para dosificar la resina y deducir por diferencia la grasa, se ha procedido como sigue :

Dicho residuo se ha tratado por legía de sosa que ha saponificado y disuelto tanto la resina como la grasa; el jabon resultante se ha diluido en agua destilada, y la solucion jabonosa se ha descompuesto por ácido clorhídrico. El ácido clorhídrico ha puesto en libertad los ácidos resinosos y los grasos, los cuales se han recogido y lavado sobre un filtro. El residuo del filtro se ha tratado por alcohol que lo ha disuelto todo. Esta solucion alcohólica, que contiene los ácidos grasos y resinosos, siguiendo el procedimiento de Gladding, se ha tratado por una solucion de nitrato de plata. Se ha formado un precipitado, combinacion de los ácidos grasos con la plata, quedando en solucion los resinatos de la misma base. Separado el precipitado despues de conveniente reposo, el líquido filtrado se ha mezclado con éter y se ha agitado con ácido clorhídrico

diluido hasta completa descomposicion del resinato de plata. Por este medio se ha depositado cloruro de plata y han quedado en solucion los ácidos resinosos que constituyen la resina. Despues de haberse depositado perfectamente el precipitado, se ha decantado y filtrado la solucion etérea, evaporándolo finalmente en baño maría, hasta sequedad, en una capsulita tarada. El residuo, que es resina, ha pesado 1^{er},13.

Descontando este peso del de la mezcla de resina y grasa, la diferencia da el peso de la grasa.

Grasa y resina.....	1,60
Resina.....	-1,13
	0,47

De lo cual resulta que en los 4 gramos de materia sospechosa hay :

Resina.....	1 ^{er} ,13
Grasa.....	0 ^{er} ,47

Esto consignado, se ha procedido á la determinacion del alumbre, para lo cual se ha tratado por agua destilada el residuo que ha quedado en el frasco despues de haber agitado en él con éter los 4 gramos de materia sospechosa. La solucion correspondiente, previamente filtrada, se ha tratado por cantidad suficiente de solucion de cloruro bárico, á fin de precipitar el ácido sulfúrico del alumbre en estado de sulfato bárico. Recogido, lavado y desecado convenientemente este precipitado sobre un filtro tarado de antemano ha pesado 1^{er},64.

De esta cantidad de sulfato bárico se ha deducido la del ácido sulfúrico en 4 gramos de materia sospechosa por medio de este cálculo.

Eq. del sulfato bárico *es* al eq. del ácido sulfúrico *como* la cantidad de sulfato bárico hallada *es* á *x*.

$$\frac{\text{BaO},\text{SO}^3}{116,64} : \frac{\text{SO}^3}{40} :: 1,64 : x$$

$$x = \frac{40 \times 1,64}{116,64} = 0,562$$

De la cantidad de ácido sulfúrico 0,562 se ha deducido la del alumbre correspondiente mediante esta segunda proporcion.

Cuádruplo eq. del ácido sulfúrico *es* al eq. del alumbre *como* la cantidad de ácido sulfúrico hallado *es* á *x*.

$$\frac{(\text{SO}^3)^4}{160} : \frac{\text{Al}^3\text{O}^3(\text{SO}^3).\text{K.O},\text{SO}^2,24\text{H.O}}{474,61} :: 0,562 : x$$

$$x = \frac{474,61 \times 0,562}{160} = 1,667.$$

Segun este cálculo, en 4 gramos de materia sospechosa hay 1^{er},667 de alumbre.

Para la determinacion de la cantidad de cloruro mercurioso se ha procedido de esta manera : Se ha recogido el residuo no disuelto por los dos vehículos anteriores, que además de dicho cloruro podía contener algo de arcilla sin importancia para el caso, y se ha tratado por agua régia á un calor moderado; la solucion obtenida se ha diluido en agua destilada, se le ha añadido amoníaco, insuficiente para saturar su acidez, se ha filtrado, y, ácido aún, y calentado en baño maría, se ha sometido á una corriente de gas sulfido-hídrico por espacio de una hora; el precipitado negro formado en consecuencia se ha recogido cuidadosamente sobre un filtro tarado, y se ha lavado con agua saturada de sulfido-hídrico primero y por sulfuro de carbono despues; se ha desecado, á la temperatura de 100° próximamente, en estufa de aire caliente y se ha pesado.

El sulfuro negro de mercurio así obtenido, ha pesado 0^{er},060.

Para calcular el cloruro mercurioso correspondiente, se ha empezado por calcular primero el mercurio contenido en los 60 miligramos de sulfuro, de este modo :

Eq. del sulfuro de mercurio *es* al eq. del mercurio, *como* la cantidad de sulfuro hallada *es* á *X*.

$$\frac{\text{Hg}^2}{116} : \frac{\text{Hg}}{100} :: 0,060 : X$$

$$X = \frac{100 \times 0,060}{116} = 0,052.$$

Por lo tanto, 0^{er},052 de mercurio, se hallan contenidos en 0^{er},060 de sulfuro mercurioso.

De la cantidad de mercurio, se ha deducido la cantidad correspondiente de cloruro mercurioso, de este modo :

Doble eq. del mercurio es al eq. del cloruro mercurioso, como la cantidad de mercurio hallada es á X.

$$\frac{Hg^2}{200} : \frac{Hg^2Cl}{235,45} :: 0,052 : X$$

$$X = \frac{235,45 \times 0,051}{200} = 0,062.$$

Por consiguiente, 0^{gr.}052 de mercurio se hallan contenidos en 0,061 de cloruro mercurioso, cantidad que corresponde á los 4 gramos de materia sospechosa.

De todos los cálculos anteriores, resulta que 4 gramos de materia sospechosa contienen:

Resina.....	1,013
Grasa.....	0,047
Alumbre.....	1,667
Calomelanos...	0,061

Teniendo en cuenta las pérdidas consiguientes en las operaciones efectuadas con una cantidad tan pequeña de materia, es razonable añadir á las cantidades anteriores una octava parte más. Con esta adición, la composición más aproximada de la materia sospechosa será en esta proporción:

Resina.....	1,270
Grasa.....	0,053
Alumbre.....	1,875
Calomelanos.....	0,069
	<hr/>
	3,744

La diferencia hasta los 4 gramos, 0^{gr.}256, corresponde próximamente á la esencia de trementina que se ha perdido en las evaporaciones, y de cuyo peso hemos prescindido hasta ahora.

Por lo tanto, la composición de 4 gramos de materia analizada la podremos representar así:

Resina.....	1,270
Grasa.....	0,530
Alumbre.....	1,875
Calomelanos.....	0,069
Esencia de trementina.....	0,256
	<hr/>
	4 grs.

Dividiendo las cantidades anteriores por 4, se tiene la composición relativa á 1 gramo, y multiplicando las nuevas cantidades por 100, la composición centesimal, que es la siguiente:

Resina.....	32,00
Grasa.....	13,20
Alumbre.....	46,70
Calomelanos.....	1,70
Esencia de trementina.....	6,40
	<hr/>
	100,00

Conclusiones. — 1.^a Como se ve por la composición anterior, la mezcla sospechosa no contiene ninguna sustancia reputada tóxica, á pesar de figurar en ella el calomelano, compuesto mercurial que no se considera venenoso por sí, aunque administrado interiormente y en asociación con ciertos cuerpos, de los cuales no es ninguno de los arriba enumerados, sea capaz de producir accidentes graves.

2.^a Por la naturaleza y proporción de sus componentes, y aún más por la forma en que éstos se hallan mezclados, es razonable suponer que la sustancia analizada, caso de que haya sido preparada con un fin terapéutico, lo ha sido para uso externo, siendo su aplicación en esta forma completamente inofensiva.

Es cuanto puede informar este Laboratorio.

Madrid 9 de Agosto de 1887.

El Jefe del Laboratorio,
A. ALONSO MARTINEZ.

El Profesor auxiliar,
DR. J. MADARIAGA.