

sólo, y en este caso cuál fuera éste, se trató la solución del precipitado en sulfuro amónico por ácido clorhídrico diluido, hasta completa precipitación de los sulfuros disueltos. En seguida recogióse sobre un filtro el precipitado formado, y se lavó con agua saturada de sulfido-hídrico; á fin de ver su solubilidad en el amoníaco, se vertió cierta porción de este disolvente sobre el precipitado del filtro, y vióse que era soluble en el amoníaco, recogién-dose filtrado un líquido oscuro.

Este resultado indicó que el precipitado amarillento formado por el hidrógeno sulfurado en el seno del líquido sospechoso, debía ser de sulfuro de arsénico, por cuanto, de los tres citados y que pudieran confundirse por el color, sólo éste es soluble en el amoníaco.

Obtenida la indicación expresada, se procedió al reconocimiento de la solución amoniacal, con el fin de ver si el sulfuro en ella contenido era efectivamente el de arsénico. A este objeto se evaporó la solución á calor conveniente, para que se desprendiera el amoníaco, y obtúvose un residuo amarillento. Se tomó una pequeña porción de éste, y se trató en una capsulita de porcelana, en caliente, por una mezcla de ácidos nítrico y clorhídrico, preponderando el primero; se disolvió la sustancia amarilla, y esta solución se evaporó á sequedad; se disolvió el residuo en agua destilada y se filtró; se concentró un poco la solución filtrada, y tomóse una corta porción de ella en un vidrio de reloj; sobre éste se vertieron unas gotas de solución de nitrato argéntico, y este reactivo provocó un *precipitado amarillo*.

Se tomó otra porción del líquido concentrado en un vidrio de reloj, y añadiendo unas gotas de solución de sulfato cúprico, se produjo un *precipitado verde*.

Estas dos reacciones son características de los *arsenitos*, y de ellas se deduce que la sustancia amarilla, objeto del ensayo, es sulfuro de arsénico, el cual, por el tratamiento del ácido nítrico y clorhídrico, ha sido transformado en ácido arsenioso, dando con los reactivos expresados los precipitados de arsenito argéntico *amarillo*, y de arsenito cúprico *verde*.

Para corroborar las indicaciones obtenidas, se recurrió luego al clásico procedimiento de investigación del arsénico, conocido por el método de Marsh. Se tomó para ello una segunda porción de la sustancia amarilla en una capsulita de porcelana, se vertió sobre ella cantidad proporcionada de ácido sulfúrico diluido y un poco

de nitrato sódico, y se calentó hasta que después de su total solución, y desprendidas las últimas porciones de vapores rutilantes, empezaron á aparecer vapores blancos de ácido sulfúrico; á continuación se diluyó en un poco de agua. Por esta operación, la sustancia amarilla, supuesta fundadamente sulfuro arsenico, debía convertirse en ácido arsenioso, mediante la acción oxidante producida por el ácido sulfúrico y el nitrato sódico.

Preparado así el líquido en el que se supone oxidado el sulfuro y convertido en ácido arsenioso, procedióse á experimentarle en el aparato de Marsh. Montóse antes éste con todas las condiciones de perfeccionamiento, y se le hizo funcionar sin el líquido sospechoso durante media hora. Cerciorados de que el ácido sulfúrico y el cinz empleados eran puros (puesto que calentado el tubo de desprendimiento del hidrógeno no se había formado anillo ni se había obtenido mancha alguna interrumpiendo la llama del hidrógeno que se hizo arder en su extremo), se vertió en el frasco productor del hidrógeno el líquido sospechoso. En seguida se procedió á aproximar constantemente trozos de porcelana blanca á la llama del hidrógeno que ardía en el extremo del tubo de desprendimiento; al cabo de pocos minutos viéronse aparecer manchas metálicas y especulares, de las que se pudieron recoger buen número en diferentes trozos y cápsulas de porcelana. Se calentó también, como se recomienda, el tubo de desprendimiento, y al cabo de un rato observóse la formación de un anillo especular metálico, que variaba de lugar aproximándole el calor de la lámpara.

Llegado á este punto y convencidos de que en la materia sospechosa sometida á investigación, había una materia arsenical, se emprendió una segunda investigación, tomando porción nueva de vísceras y líquido, yendo en este segundo caso á buscar directamente el arsénico.

Se destruyó la materia orgánica por el procedimiento de Fresenius y Babo, mediante el ácido clorhídrico y el clorato potásico. El líquido privado de la grasa, de las porciones insolubles, del cloro y de la mayor parte del ácido clorhídrico, y convenientemente diluido, se sometió á una corriente de hidrógeno sulfurado; se recogió á las veinticuatro horas un precipitado amarillento bastante abundante. Este precipitado, lavado con agua sulfhídrica, se trató sobre el mismo filtro por amoníaco; se disolvió todo él, recogién-dose un líquido coloreado; se evaporó éste y dejó un residuo amarillento. Tratada una porción de este residuo por agua

régia se disolvió, evaporóse la solución á sequedad, se disolvió el residuo en agua destilada y neutralizó con amoníaco la solución. Tratada esta solución con nitrato argéntico ha dado un *precipitado amarillo*; con el sulfato cúprico, *precipitado verde*, cuyos precipitados deben corresponder al arsenito argéntico y al arsenito cúprico respectivamente, resultantes de la combinación del óxido argéntico y cúprico de los reactivos, con el ácido arsenioso formado por oxidación, mediante el agua régia, de la sustancia amarilla retirada de la solución amónica, y que indudablemente es sulfuro de arsénico.

A fin de comprobar estos datos, se ha procurado luego la obtención de las manchas y anillos arsenicales en el aparato de Marsh.

Se ha procedido para ello como en el primer caso, y los resultados han sido idénticos, esto es, se ha obtenido anillo especular metálico en el tubo de desprendimiento y manchas de igual aspecto en trozos de porcelana con que se ha interceptado la llama del hidrógeno.

Por lo expuesto, se vé que, tanto en la primera porción de materias cadavéricas sometidas á investigación, como en la segunda porción se hallaba un compuesto arsenical, pues solo su existencia en las mismas ha podido producir las reacciones que bien claramente lo denuncian y que son:

- 1.^a Por el sulfido-hídrico, precipitado amarillo soluble en amoníaco.
- 2.^a Por el nitrato argéntico, precipitado amarillo en el líquido resultante de la oxidación del precipitado anterior.
- 3.^a Por el sulfato cúprico, precipitado verde en el mismo líquido.

El primer precipitado es indudablemente de sulfuro de arsénico, el segundo de arsenito argéntico y el tercero de arsenito cúprico.

4.^a El líquido preparado por oxidación del precipitado mediante el sulfido-hídrico en la materia sospechosa, ha dado anillos metálicos y manchas especulares en el aparato de Marsh, anillos y manchas que solo pueden proceder de la descomposición del arseniuro trihídrico, cuyo gas descompuesto en sus dos factores, por el calor que durante la experiencia se aplicó al tubo de desprendimiento, es causa de que el arsénico se deposite condensado un poco más adelante del punto en que se aplicó el calor, y el mismo gas es también causa de la formación de las manchas en la porcelana, las que resultan asimismo de su descomposición por el calor de la

llama del extremo del tubo, en donde de preferencia se quemó el hidrógeno, separándose en forma metálica el arsénico y dando como resultado las manchas especulares brillantes.

Reacciones anteriores á la indicación que de sí arrojan las manchas y anillos metálicos de que queda hecho mérito, demuestran que los tales anillos y manchas no han podido resultar de un compuesto antimonial, que los suele dar también de análogo aspecto en el aparato de Marsh, pero para evidenciar más su cualidad arsenical se han tratado por los reactivos propios que los distinguen de las manchas antimoniales y se ha visto:

- 1.^o Que las manchas y anillos se volatilizan fácilmente por el calor dando olor aliáceo.
- 2.^o Que haciendo pasar por el tubo caliente una corriente de sulfido-hídrico se ha transformado el anillo en sulfuro de arsénico amarillo, inalterable por ácido clorhídrico gaseoso y soluble en amoníaco.
- 3.^o Que las manchas se disuelven en el hipoclorito de sosa.
- 4.^o Que el nitro-prusiato sódico no las altera.
- 5.^o Que por la acción del cloro gaseoso no desaparece la mancha, reapareciendo de color rojizo por el nitrato argéntico.
- 6.^o Que desaparece igualmente por la acción del ácido nítrico y que evaporada la solución, tratado el residuo por nitrato argéntico, da una coloración rojiza.

Los anillos y manchas antimoniales presentan caracteres muy distintos en las mismas circunstancias.

Por lo tanto, queda bien demostrado que la naturaleza química de las manchas y anillos obtenidos, operando con las materias cadavéricas, es esencialmente arsenical y viene á denunciar de un modo indudable la existencia de un compuesto arsenical en las expresadas materias.

Una vez obtenidos los datos que han conducido á establecer la precedente afirmación, se ha tratado de determinar cual sea el compuesto arsenical existente en la materia sospechosa mandada analizar.

A este propósito se ha procedido á reconocer químicamente las partículas blanquecinas separadas por loción con agua y consiguiente reposo, de las que se ha hecho mérito al principio de este informe operando del siguiente modo:

- 1.^o Se han tratado por agua destilada, y se ha visto que sensiblemente eran insolubles en la misma.

2.º En el fondo de un tubo afilado se ha depositado una corta porcion con unos fragmentos de carbon; calentado el carbon primero hasta enrojecerle, y despues el punto del tubo en que se hallaba la partícula, se ha observado la formacion de un anillo metálico en la parte fria del tubo; este anillo ha ofrecido los mismos caracteres que los de los obtenidos por el aparato de Marshs, demostrándose claramente que es de naturaleza arsenical.

3.º Otra porcion de los granos blancos se ha tratado por solucion de potasa y se ha visto que eran solubles en ella; neutralizada la solucion por ácido acético ha dado estas reacciones:

a. Con el nitrato argéntico, precipitado amarillo.

b. Con el sulfato cúprico, precipitado verde.

Estas dos reacciones demuestran que los granos blancos disueltos por la potasa son *ácido arsenioso*, el cual con los dos reactivos señalados ha dado precipitado amarillo de arsenito argéntico y verde de arsenito cúprico.

Para comprobar aún las dos reacciones anteriores se ha tomado la solucion potásica de los granos blancos y tratado por agua régia con objeto de sobreoxidar la sustancia disuelta; se ha evaporado á sequedad, se ha redisuelto en agua destilada y convenientemente neutralizado se ha tratado por nitrato argéntico en un vidrio de reloj, dando un precipitado *rojo de ladrillo* característico del arseniato argéntico. Lo que demuestra que los granos blancos, siendo de ácido arsenioso, éste ha sido transformado por oxidacion en ácido arsénico, el cual ha dado luego, con el nitrato argéntico, el precipitado de arseniato argéntico.

Por lo que hace, pues, á la naturaleza del compuesto arsenical existente en las materias cadavéricas de J. S., se puede concluir, sin género de duda, que es *ácido arsenioso*, vulgarmente llamado *arsénico blanco*.

Aun cuando este compuesto obra mortalmente á pequeñas dosis, y se ha podido apreciar por la abundancia de los precipitados de sulfuro obtenidos para las reacciones que quedan expuestas, que en las materias remitidas para su reconocimiento, existé el tóxico arsenical en cantidad bastante notable, para precisar ésta se ha procedido á determinarla cuantitativamente.

Se ha tomado para ello 120 gramos de materias cadavéricas, comprendiendo porciones de los diferentes órganos y líquidos; se han destruido por el método de Fresenius y Babo, y el líquido resultante obtenido con todas las precauciones al efecto recomen-

das, se ha sometido á una corriente de hidrógeno sulfurado. El precipitado así obtenido se ha recogido en un filtro, se ha lavado con agua sulfhídrica, y sobre el mismo filtro se ha tratado por amoniaco. Evaporada la solucon amoniaca se ha recogido el sulfido-arsenioso que, desecado convenientemente, ha pesado 80 centígramos. Ahora, la cantidad de ácido arsenioso á que corresponden los 80 centígramos de sulfuro de arsénico, se tendrá por este cálculo:

Equivalente del sulfido-arsenioso *es* al equivalente del ácido arsenioso *como* la cantidad de sulfuro hallado *es* á *x*.

$$\left. \begin{array}{l} \text{As} \\ \text{S}^2 \end{array} \right\} 123 : \left. \begin{array}{l} \text{As} \\ \text{O}^3 \end{array} \right\} 99 :: 0,80 : x$$

$$x = \frac{99 \times 0,80}{123} = 0^{\text{r}},64.$$

Por consiguiente, en los 120 gramos de materias cadavéricas hay 64 centígramos de ácido arsenioso ó sea arsénico blanco.

En otras dos porciones de vísceras de igual peso, próximamente, que se han empleado para las diferentes operaciones que ha comprendido la investigacion, se han visto producir abundantes precipitados por el tratamiento sulfhídrico y razonablemente se puede concluir que, en las tres porciones de materias cadavéricas (360 gramos próximamente) tomadas para el trabajo analítico á que se refiere este informe, han contenido triplicada la cantidad de 64 centígramos ó sean 2 gramos próximamente de ácido arsenioso.

De toda esta série de investigaciones y análisis se deduce en conclusion:

1.º Que en los dos frascos cuyo contenido ha sido analizado, existía ácido arsenioso ó sea arsénico blanco.

2.º Que se ha podido obtener experimentalmente la cantidad de 64 centígramos de arsénico blanco en 120 gramos de materias cadavéricas, y se puede calcular muy racionalmente que en las otras dos porciones del mismo peso de materias analizadas existirían tambien iguales proporciones de arsénico, lo que da un total de 2 gramos, próximamente, en los 360 gramos de materias cadavéricas sobre que se ha investigado.

3.º Que no habiendo operado sobre todas las materias cadavéricas contenidas en los frascos, ni conteniendo éstos más que algunos trozos de vísceras, la cantidad de arsénico encontrado, con ser muy abundante, no representa sino una pequeña parte del arsénico que ha ya podido ser ingerido por el interfecto.

4.º Que la sola cantidad de 64 centigramos de ácido arsenioso, obtenida experimentalmente, es sobrada cantidad para producir la muerte de un hombre por intoxicacion.

Es cuanto puede informarse por este Laboratorio.

Madrid 10 de Junio de 1887.

El Profesor auxiliar,
DR. V. DE VERA Y LOPEZ.

El Jefe del Laboratorio,
A. ALONSO MARTINEZ.

LABORATORIO DE MEDICINA LEGAL

Informe núm. 32.

DE

MADRID

(POR SOSPECHAS DE ENVENAMAMIENTO.—ANÁLISIS).

En virtud de atento oficio del Sr. Juez de Instruccion del Distrito de la Universidad de esta Corte, fecha 22 de Enero de 1887, se ha mandado recoger y traer á este Laboratorio, desde el Depósito judicial de cadáveres, un frasco sellado que, segun el oficio citado, contiene «sustancias cadavéricas de D.^a A. G. y N.», las cuales se ponen á disposicion de este Centro, juntamente con una caja de cerillas, sin el fósforo, y otra cajita con tres píldoras, con el fin de que se *practique el análisis químico acordado en causa que se instruye por sospecha de envenenamiento de la mencionada señora.*

Con el fin de poder informar cumplidamente acerca de los extremos que comprende la comision recibida, la investigacion pericial se ha practicado de la manera siguiente.

Los objetos recibidos son tres :

- 1.º Un frasco de vidrio de boca ancha como de 500 c. c. de capacidad, cerrado con tapon de corcho, lacrado y sellado con el del Depósito judicial de cadáveres de esta Corte, llevando una etiqueta, sujeta con dos sellos en lacre, tambien de dicho depósito, que dice : «Restos del cadáver de A. G. y N. Contiene líquido del estómago y parte del mismo; parte del hígado y pulmones. — Sierra».
- 2.º Una caja de cerillas fosfóricas, conteniendo sesenta y cinco de éstas, privadas, por corte, de la parte fosfórica.
- 3.º Una caja de carton redonda, de 24 milímetros de diámetro por 9 de alto, con una etiqueta circular que cubre su tapa y dice: «Laboratorio químico-farmacéutico de Saiz, Pez, núm. 9, Madrid. Fórmula del Dr. Rey, año 1887, núm. 214. Precio 75 céntimos». Siendo de letra manuscrita las palabras y guarismos

Dr. Rey-1887-214-75 cénts., y de letra impresa lo restante de la inscripción de la referida etiqueta. Dentro de la caja hay tres píldoras pequeñas y oscuras.

Comprobada la integridad de sus sellos y lacres, se ha destapado el frasco mencionado, y se ha podido reconocer que, en efecto, contiene las partes de los órganos y el líquido á que hace referencia su etiqueta. El líquido presenta reaccion alcalina al tornasol, y el conjunto ofrece olor desagradable de materias animales en putrefaccion.

Careciendo de toda indicacion respecto á los síntomas que hayan podido observarse en las últimas horas de vida de la supuesta intoxicada; careciendo asimismo de los datos que la autopsia y el exámen de los órganos y líquidos recogidos hayan podido suministrar en aquel momento, y tomando en cuenta la significacion de la caja de cerillas fosfóricas, sin cabeza, recogidas en la habitacion de la difunta, se ha creído deber empezar las operaciones por la investigacion del fósforo.

A este propósito se ha sacado á una cápsula todo el contenido del frasco, y se ha agitado en el departamento oscuro del Laboratorio, con el fin de ver si daba fosforescencia, no habiéndose observado tal fenómeno.

Los diferentes órganos mencionados se han sacado luego sucesivamente sobre láminas de cristal, y se han ido examinando cuidadosamente uno por uno; primero á simple vista, y despues con el auxilio de la lente, con objeto de ver si se podía descubrir algo de materia colorante, alguna fibrilla, algun resíduo de cerilla fosfórica. Con igual objeto se ha reconocido el líquido del estómago que acompaña á los citados órganos, fijándose muy especialmente en los productos sedimentados por reposo. Ni el exámen fisico de los órganos, ni el de los referidos líquidos y sedimento, han puesto de manifiesto nada que pudiera relacionarse con dichas cerillas fosfóricas.

A pesar de los negativos resultados del reconocimiento anterior, se ha procedido en seguida á investigar el fósforo por el método de Mitscherlich.

Se ha tomado, al efecto, un tercio del contenido del frasco, comprendiendo partes de los diferentes órganos citados, convenientemente divididos, y parte proporcional del líquido; se ha mezclado con agua destilada acidulada con ácido sulfúrico, y se ha introducido en un matraz, colocado en baño de arena y en co-

municacion con un refrigerante de vidrio, alimentado con agua fria. Así dispuesto todo, se ha procedido á calentar el matraz, cuyo contenido se ha hecho hervir durante una hora. La operacion se ha hecho en el gabinete oscuro que al efecto posee el Laboratorio, y observado desde el momento que ha empezado á calentarse el matraz, no se ha conseguido ver fosforescencia alguna en todo el trayecto del tubo refrigerante ni en parte alguna del aparato.

Este resultado negativo no se ha considerado, sin embargo, bastante concluyente para poder dar por comprobada la ausencia del fósforo, por cuanto hay casos en los que no da fosforescencia la materia sospechosa, aún cuando lo contenga, en el aparato Mitscherlich, debido á la presencia de ciertos cuerpos como el alcohol, esencia de trementina y otros, y ciertos productos desarrollados por la putrefaccion. Además el fósforo suele oxidarse fácilmente, y hallándose en pequeña cantidad puede suceder que antes de llegar al tubo refrigerante y á favor del vapor de agua se oxide y no dé, por lo tanto, la fosforescencia característica del fósforo elemental. En el caso que nos ocupa, no se ha podido comprobar la presencia en la materia sospechosa, del alcohol, éter ni esencia de trementina, pero sí la de productos de descomposicion y putrefaccion por el olor que la misma exhalaba.

Como consecuencia de estas observaciones, se ha supuesto que puede haber fósforo en las vísceras y líquido ensayados, el cual puede hallarse transformado en los ácidos hipofosforoso, fosforoso y fosfórico, y si todo no se ha oxidado, puede tambien hallarse parte en estado libre; pero por su exigüidad en este estado, ó por la presencia de productos de putrefaccion, no ha podido dar en el aparato Mitscherlich el fenómeno revelador.

Para esclarecer este punto se ha recurrido á varios medios, empleando primero el exploratorio de Scheere que se ha practicado de este modo.

Se ha tomado una porcion de la materia sospechosa y se ha introducido en un pequeño matraz, vertiendo encima un poco de subacetato de plomo líquido para saturar el sulfido-hídrico y unas gotas de éter, para favorecer la evaporacion del fósforo, en caso de haberlo; se ha cerrado el matraz con un tapon apropiado, del cual se han suspendido dos tiras de papel Berzelius, la una impregnada de nitrato de plata y de acetato de plomo la otra; se ha calentado ligeramente el matraz y se ha dejado en sitio conveniente durante veinticuatro horas. Al cabo de este tiempo, examinadas las dos