

trito de sodio es muy venenoso y su acción se parece á la del cloro, bromo, etc.

Para dosificar el ácido nítrico ponderalmente, lo mejor es transformarlo en amoniaco por el aluminio, siguiendo las precauciones indicadas en el núm. 4. Evaporado el líquido con un exceso de sosa y desembarazado de todo vestigio de sal amoniacal, se redisuelve en el agua; se evapora la solución hasta consistencia siruposa y se mezcla con aluminio en polvo. Se deja digerir en vaso cerrado durante algún tiempo y se destila después de añadir alcohol, que facilita la volatilización; condénsase el amoniaco en ácido clorhídrico diluido, se añade cloruro de platino, se evapora hasta sequedad y se lava el residuo con alcohol etéreo; el precipitado se lava bien, se deseca á 110° en un filtro tarado, y se pesa. Cien partes de precipitado corresponden á 28,3 de ácido nítrico monohidratado. (Véanse las referencias de Dragen-dorff, *op. cit.*)

El ácido nítrico libre se dosifica como el ácido sulfúrico, con ayuda del método volumétrico. Un centímetro de disolución normal de sosa corresponde á 0,063 gramos de ácido nítrico hidratado.

Como medio de prueba ó cuerpo del delito puede presentarse el nitrato potásico que se haya precipitado de la solución acuosa, neutralizada por la potasa con la ayuda del alcohol absoluto.

El agua, el alcohol, el éter y la bencina no modifican el color amarillo de las manchas debidas al ácido nítrico; rociada la mancha con amoniaco ó potasa, no desaparece, sino que adquiere un tinte anaranjado; la producida por el ácido crisofánico se vuelve roja. El color anaranjado hácese más manifiesto cuando se humedece la mancha con una mezcla de potasa y cianuro potásico y se deseca á una temperatura un poco elevada. Estas manchas sólo pueden confundirse con las producidas por los ácidos pícrico y estriénico. Las que se deben al iodo se reconocen muy fácilmente por su coloración más oscura y porque desaparecen por la potasa y el amoniaco.

*Investigación toxicológica del ácido clorhídrico.* — Las reacciones características del ácido clorhídrico son las siguientes:

1.<sup>a</sup> En las soluciones ácidas, el nitrato de plata determinará un precipitado blanco y grumoso de cloruro de plata, insoluble en el agua y en el ácido nítrico, pero soluble en el amoniaco, en el cianuro de potasio y en el hipofosfito de sodio. El ácido clorhídrico concentrado disuelve este precipitado; pero si se añade agua, vuelve á presentarse insoluble el cloruro argéntico.

2.<sup>a</sup> El ácido clorhídrico y los cloruros precipitan las soluciones de nitrato mercurioso y las soluciones un poco concentradas de acetato de plomo; el precipitado de cloruro de plomo es cristalino y soluble

en el ácido clorhídrico hirviendo. Ambos precipitados son insolubles en el amoniaco.

3.<sup>a</sup> Calentando el ácido clorhídrico con una solución de clorato potásico, se desprende cloro y se forma cloruro de potasio.

4.<sup>a</sup> Destilados los cloruros sódicos con bicromato de potasio y con ácido sulfúrico, dan origen á la producción de abundantes humos rojo-amarillentos (ácido cloro-crómico); recibiendo estos vapores en una solución alcalina se descompone el cloruro de cromato, produciendo cloruro del álcali correspondiente y además cromato amarillo; si la solución alcalina es de amoniaco, después de colorearse de amarillo, como todas, se vuelve verde añadiendo ácido sulfuroso.

El ácido clorhídrico puede dosificarse ponderalmente con ayuda del nitrato de plata; se pesa el precipitado después de lavarlo en un filtro tarado y seco á 120°: 100 partes de cloruro de plata corresponden á 25,44. La dosificación volumétrica del ácido libre se hace por el método acidimétrico. Un centímetro cúbico de solución normal de sosa corresponde á 0,0365 gramos de ácido libre.

**ÁCIDO OXÁLICO.** — Entre el envenenamiento por el óxido de carbono y el producido por el ácido oxálico existe mucha analogía; tanto, que no ha faltado quien sospechase que este último sufría un verdadero desdoblamiento, lo cual no se ha probado. Sin embargo, examinado al espectroscopio, la hemoglobulina en los envenenamientos por el ácido oxálico presenta cierta analogía con la oxicarbonada; sin embargo, existen diferencias entre ambos espectros.

Este ácido se extrae de la manera siguiente: se hace digerir en alcohol acidulado por el ácido clorhídrico una parte de las materias sometidas al análisis, previamente desecadas al baño-maría, y haciéndose la extracción en dos veces. Para extraer un resto de oxalato de cal de la materia insoluble, puede hasta hacerse hervir durante algún tiempo con agua acidulada, se evapora el alcohol al baño-maría y se disuelve el residuo en el agua. Roussin recomienda también en este caso la saturación por la quinina, descomponiendo luego el oxalato de quinina con una sal de calcio, y separando por último el ácido oxálico del oxalato de cal mediante el ácido sulfúrico.

La solución acuosa filtrada se somete á las reacciones siguientes:

1.<sup>a</sup> Neutralizada exactamente por el amoniaco una parte del líquido, da con el cloruro de calcio un precipitado blanco, insoluble en el ácido acético, pero soluble en el ácido clorhídrico, del cual lo precipita el amoniaco. Este precipitado seco se transforma en cal, sin ennegrecerse cuando está puro, por medio de la calcinación. El agua de cal (carácter distintivo del ácido cítrico) y el sulfato de cal (carácter distintivo del ácido tartárico) precipitan inmediatamente las soluciones

de ácido oxálico. Estos precipitados, lo mismo que el debido al cloruro de calcio, son también insolubles en el cloruro de amonio.

2.º El nitrato de plata da un precipitado blanco muy soluble en el ácido nítrico; se vuelve moreno ó negro cuando se calienta con el líquido donde ha nacido, y detona cuando se calcina.

3.º El ácido oxálico reduce en caliente el cloruro de oro, sedimentándose pajitas brillantes de este metal y dorándose las paredes del tubo.

4.º El permanganato potásico, acidulado con una gota de ácido sulfúrico, se decolora cuando se calienta en una solución de ácido oxálico.

5.º El acetato ó el subacetato de plomo dan precipitados blancos de oxalato de plomo; este precipitado sirve para extraer el ácido. Cuando se lava bien se descompone con hidrógeno sulfurado; se filtra para separar el sulfuro de plomo, y el líquido filtrado abandona por la evaporación pequeños cristales aciculares (sistema monoclinico), incoloros ó apenas coloreados; estos cristales son de ácido oxálico, que se disuelve en el alcohol y enrojece el tornasol.

Desecados al aire los cristales se descomponen por el calor en agua y volúmenes iguales de anhídrido carbónico y óxido de carbono; parte del ácido se libra de la descomposición y se sublima. El éter y el alcohol amílico se apoderan de este ácido en las soluciones acuosas.

6.º Tratados en caliente el ácido oxálico y los oxalatos con el ácido sulfúrico concentrado, se descomponen y dan volúmenes iguales de anhídrido de carbono y de óxido de carbono. Este último puede caracterizarse quemándole después de haber neutralizado el ácido carbónico, y haciendo pasar el gas á través de una solución de potasa cáustica. El óxido de carbono arde con llama azul, produciendo ácido carbónico.

7.º Calentados el ácido oxálico y los oxalatos con ácido sulfúrico diluido y un cuerpo oxidante (como el bióxido de manganeso), se descomponen y desarrollan dos volúmenes de ácido carbónico sin *óxido de carbono*.

Los mejores medios de prueba como cuerpo del delito ó pieza de convicción son el precipitado de oxalato de cal ó los cristales de ácido acético puro, si han podido aislarse en cantidad algo notable.

Para dosificar el oxalato de cal extraído por el procedimiento indicado más arriba de una cantidad dada de materia, se pesa, transformando el oxalato en carbonato por la calcinación. Cien partes de carbonato corresponden á 90 de ácido oxálico seco y á 126 de ácido cristalizado. Aún es mejor transformar en cal viva el carbonato de cal (con la lámpara de esmaltar) y pesarlo después. Cien partes de cal corresponden á 160,7 de ácido oxálico seco y á 225 de ácido cristalizado.

*Advertencias médico-legales respecto al ácido oxálico y á los oxalatos.* —

Aun obtenidas por el perito químico tales reacciones, pueden ocurrir al perito médico la siguientes dudas: 1.ª, si pueden preexistir al estado normal en el organismo vivo el ácido oxálico y los oxalatos; 2.ª, en qué momento y por qué fenómenos se ha sospechado la muerte por tal veneno.

Debe negarse la existencia del ácido libre en el organismo humano; pero en cambio pueden existir los oxalatos, introducidos por los alimentos ó por medicamentos. De aquí la necesidad de informarse acerca de qué alimentos y medicamentos usó el individuo antes de aparecer los primeros síntomas tóxicos. Bien es verdad que, cualesquiera que puedan ser estos alimentos ó medicamentos, será siempre mínima la cantidad de oxalatos que haya en el organismo; y por consiguiente, no pudiendo ser tóxica esa cantidad, cuando el químico hubiere descubierto una cantidad excesiva será indicio evidente de que se ha administrado con fin tóxico.

Aun cuando se quisiera sospechar se hayan ingerido sustancias que contengan ácido oxálico, éste al cabo de pocas horas pasó á la orina en forma de oxalato de cal cristalizado; por eso podrá poner en claro el hecho apreciándose cuándo y qué sustancias ha tomado como alimento el individuo.

Cierto es que en algunos estados morbosos, entre ellos la fiebre tifóidea, la gota en el período paroxístico y las enfermedades del corazón, así como por el uso inmoderado de las bebidas gaseosas y del azúcar, las orinas serán oxalúricas; pero la comprobación, no sólo de la preexistencia de alguna de dichas enfermedades ó costumbres, sino también de la dosis indicada por el químico, podrán decidir el asunto y hacer formarse un claro juicio.

En cuanto á la segunda cuestión, es cosa segura que una dosis tóxica de ácido oxálico ó de un oxalato mata en tres horas, y los síntomas se presentan inmediatamente después de ingerir el preparado. Ahora bien; si en cualquier caso dudoso de administración criminal transcurriera mayor tiempo desde la ingestión de un alimento que se sospeche haber sido vehículo del veneno, claro es que falta un gran elemento para el diagnóstico médico legal de una intoxicación delictuosa, y por consiguiente, sería preciso comprobar con otras razones los resultados químicos.

El caso referido por Chapuis (*Précis de Toxicologie*, 1882) es muy oportuno para ilustrar este asunto:

«Á una tal Lerondeau se le acusó de haber envenenado á su marido con ácido oxálico. Los primeros peritos habían hallado cerca de 5 centigramos de este ácido, y el informe anatómico de la autopsia había puesto en claro la evidencia de lesiones en el estómago. Pero los

nuevos peritos Wurtz, Vulpian y Bergéron observaron que en algunos alimentos existía una considerable cantidad de ácido oxálico y que los fenómenos de la intoxicación se presentaron en Lerondeau muy tarde, á contar desde el momento en que se decía haberle sido administrado el veneno en la comida, por lo cual no estaba fundado el diagnóstico del envenenamiento. Y en efecto, Lerondeau, que estaba ya enfermo con otro mal, había comido la sopa por la mañana antes de salir de casa, se había ido á visitar las labores, y sólo después de muchas horas advirtió los síntomas del presunto envenenamiento, del que en brevísimo tiempo falló.»

Faltaban, pues, las condiciones esenciales demostrativas del hecho; y la procesada, á quien se había condenado por homicidio en 1878, fué absuelta después por el Jurado del Sena. El caso es elocuente.

Pero además de estas consideraciones acerca del valor del criterio químico-legal, debo advertir, no obstante, que conviene hacer una investigación especial en la sangre misma de los envenenados por el ácido oxálico, á saber: la de la existencia posible en ella de cristales de oxalato de calcio, análogos á los que se encuentran en los riñones. Thompson había notado ya la reacción ácida de la sangre.

En un apreciable trabajo del Dr. Renzo-Giliberti (1887, Palermo) se indica como prueba subsidiaria la investigación de los cristales de oxalato de calcio en la sangre; y en el mismo trabajo, pródigo de experimentos, asegúrase que en el envenenamiento agudo por el ácido oxálico existen numerosos cristales de oxalato de calcio en la sangre, en la orina y en los riñones, cristales que persisten á pesar de que hayan pasado meses y en el estado de la más avanzada putrefacción. El hecho de hallar cristales de oxalato de calcio hasta en la sangre indicará haberse administrado una dosis excesiva. Además, si procediesen de los alimentos ó de los medicamentos, los cristales de oxalato de calcio tendrían una forma octaédrica; mientras que si provienen de un envenenamiento, parece prevalecer la forma de grupos de cristales. Además, la forma de los cristales cálcicos que puedan formarse en la putrefacción de las sustancias orgánicas y por la vegetación de algunos mohos, será siempre octaédrica, á diferencia de los cristales producidos por el envenenamiento.

*Investigación toxicológica del ácido tartárico ó tártrico.* — La extracción del ácido tartárico presenta todavía más dificultades que la del ácido acético, puesto que no es volátil. Se desecan las materias casi hasta sequedad y se hace hervir el residuo con alcohol muy fuerte (de 90°). La solución alcohólica se evapora al  $\frac{1}{6}$  y el residuo se divide en dos partes iguales; una de ellas se neutraliza exactamente por el carbonato potásico, y luego se le añade la segunda. El líquido se

mezcla con alcohol fuerte y se abandona durante algún tiempo en un sitio fresco. El tartrato ácido de potasio, que es casi insoluble en los líquidos alcohólicos, sedimentará en forma de un precipitado cristalino, el cual se recoge en un filtro y se purifica por lavados repetidos con alcohol que marque 60°. Una parte de este precipitado se reserva como medio de prueba ó pieza de convicción, y el resto se somete á la acción de los reactivos:

1.º Calcinada parte de esta sal, difunde un olor intenso á caramelo y deja un residuo de carbonato potásico.

2.º Una parte de precipitado se transforma en tartrato neutro, que se disuelve poco á poco añadiendo carbonato de potasa; esta sal neutra precipita en frío por el agua de cal, los cloruros de calcio y bario y el acetato de plomo, siendo blancos todos estos precipitados. El precipitado obtenido por el agua de cal es soluble en el cloruro amónico, en el ácido acético y en los álcalis diluidos; con el sulfato de calcio se precipita muy lentamente el tartrato neutro.

3.º La solución núm. 2 no precipita por el alcohol, pero se enturbia en cuanto se añade á la mezcla un poco de ácido acético; el precipitado que se forma es tartrato ácido.

4.º El bicromato de potasio se reduce en frío por los tartratos. El nitrato de plata da un precipitado blanco, que se ennegrece cuando se calienta. Por la ebullición se reduce el cloruro de oro.

Puede aislarse el ácido tartárico del precipitado cálcico, descomponiendo éste por el ácido sulfúrico diluido al  $\frac{1}{4}$  (no debe emplearse en exceso); se añade alcohol para reponer el sulfato de cal; el líquido alcohólico filtrado abandona por la evaporación el ácido tartárico.

*Investigación toxicológica del ácido acético.* — La destilación permite separar fácilmente este ácido de los líquidos orgánicos; para extraer el ácido de los acetatos hay que añadir previamente un poco de ácido sulfúrico ó fosfórico. El líquido destilado podrá también contener gran número de otros cuerpos volátiles, como alcohol, éter, nitrobenzina, etc.

En estos casos puede reemplazarse la destilación por la extracción con la ayuda del alcohol, que no sólo disuelve el ácido, sino los acetatos alcalinos. El residuo que deja el líquido alcohólico al evaporarse se neutraliza por la potasa, se evapora hasta sequedad y se destila con ácido fosfórico; de esta manera se obtiene un producto muy puro.

El ácido acético tiene un olor y un sabor característicos, reacciona como un ácido poderoso. Sus sales son muy solubles en el agua; algunas de ellas (los acetatos de potasa, de plomo, etc.) hasta son solubles en el alcohol. Los acetatos de cal, de barita y de plomo, por la destilación seca producen acetona, cuyo olor es característico.

Con el ácido acético destilado se pueden hacer los ensayos siguientes:

1.º El cloruro férrico le comunica una coloración rojo-sanguínea, que se oscurece más por la adición de una pequeña cantidad de amoníaco (sólo debe neutralizarse el cloro del cloruro férrico, pero no el ácido acético). Cuando esta solución sólo contiene ácido acético libre, sin ningún ácido mineral, precipita hidrato de óxido férrico pardo por el calor. El ácido nítrico vuelve amarilla la solución roja de acetato férrico.

2.º Se evapora una parte del líquido destilado con sosa; la cal seca se mezcla con ácido arsenioso, y calcinándola da el olor del cocodrilo.

3.º Calentando con alcohol y ácido sulfúrico una parte de la sal sódica obtenida anteriormente, da el grato olor del éter acético.

4.º El líquido destilado no precipita por el nitrato de plata; solamente muy concentrada una solución produce sedimento anacarado; la mezcla no debe reducirse en caliente; este carácter es diferencial del ácido fórmico.

El ácido acético extraído por la destilación ó el alcohol se puede dosificar volumétricamente con ayuda de la solución normal de sosa, de la que 1 centímetro cúbico corresponde á 0,06 gramos de ácido acético hidratado.

**ÁCIDO CÍTRICO. — Generalidades.** — Son muy raros los envenenamientos por este ácido, el cual existe en cierto número de vegetales de consumo alimenticio (limones, grosellas, etc.) y entra en la composición de ciertas bebidas refrescantes (limonada cítrica). Experiencias hechas acerca de su eliminación por las orinas han demostrado que sólo se elimina por esta secreción en cantidad imponderable, aun cuando se hubieran administrado cantidades muy grandes; á su paso al través de la economía parece experimentar las mismas modificaciones que el ácido tartárico, y se transforma en carbonatos.

**Caracteres químicos.** — El ácido cítrico cristaliza en prismas incoloros que no contienen agua de cristalización, pero decrepitan cuando se calientan; se disuelve en su peso de agua fría y en la mitad de agua hirviendo; el alcohol lo disuelve con más dificultad que el éter; con el alcohol amílico se conduce como el ácido tartárico; también se disuelve agitándolo con éter; su disolución acuosa tiene un sabor francamente ácido. El ácido cítrico se funde á menos de 100º; calentándolo á 175º se transforma primero en ácido acónico, después en ácidos citracónico é itacónico.

**Reacciones.** — El ácido cítrico puede reconocerse por medio de las reacciones siguientes:

1.ª La solución acuosa filtrada se mezcla con agua de cal hasta reacción alcalina; el precipitado no se forma en frío, sino por la ebullición; se redisuelve en una solución tenue de potasa y en el cloruro de cobre.

2.ª El cloruro de calcio precipita las soluciones muy concentradas (neutralizándolas previamente con una base, pero sin sobresaturarlas); el precipitado se disuelve en la potasa.

3.ª El acetato de plomo precipita en blanco las soluciones algo concentradas; también el nitrato de plata produce un precipitado soluble en el agua hirviendo.

4.ª El sulfato potásico no precipita las soluciones de ácido cítrico (carácter distintivo del ácido tartárico).

**Investigación toxicológica.** — El hecho de no ser volátil este ácido aumenta las dificultades de su extracción, la cual puede realizarse por medio del alcohol; pero no se puede purificar como el ácido cítrico, por su transformación en una sal potásica poco soluble. Siempre se librarán de nuestras investigaciones las ínfimas cantidades de este ácido; pero cuando hay mucho puede evaporarse hasta sequedad la solución alcohólica y hacer cristalizar el ácido varias veces en el agua.

**Cuerpo del delito.** — Se aislará el ácido cítrico como medio de prueba, tratando su solución hirviendo con el carbonato de cal; el líquido hirviendo se filtra y se descompone por el ácido sulfúrico. También se puede precipitar en estado de citrato de plomo, lavar el precipitado y descomponerlo por el hidrógeno sulfurado; se filtra el líquido y después se evapora, quedando como residuo el ácido cítrico. El mismo procedimiento puede emplearse para el ácido tartárico.