

no aumenta de volumen, se lava y se ensaya con zinc puro y ácido sulfúrico diluido: este procedimiento hace perder parte del fósforo. Fresenius y Neubauer han demostrado, en efecto, que los dos tercios del fósforo son los que se precipitan en estado de fosforo argéntico. Rose tiene erróneamente contraria opinión. Según aquéllos, la misma observación puede hacerse, con respecto al precipitado argéntico producido, al líquido destilado que se obtiene por el método de Mitscherlich-Scheerer. Fresenius y Neubauer han reunido los dos procedimientos de Mitscherlich-Scheerer y de Dussard-Blondlot en uno solo que responde á todas las indicaciones.

Si la reacción de plata mencionada en el ensayo preliminar permite suponer que el fósforo se halla en cantidad demasiado débil para que su investigación por el procedimiento de Mitscherlich pueda dar resultados satisfactorios, se examina la porción de la sustancia destinada á investigar el fósforo por el método de Mitscherlich-Scheerer, es decir, se destila en una atmósfera de ácido carbónico. Si la primera parte destilada fosforece cuando se agita en la oscuridad ó si se notan partículas de fósforo en suspensión, todo marcha bien; pero si faltan estos signos de la presencia del fósforo, se mezcla lo destilado con una solución de nitrato de plata, á fin de recoger en esta mezcla las porciones que después destilarán. El precipitado que se forma entonces se recoge, se lava con cuidado y luego se introduce en el aparato de hidrógeno antes descrito; primero hay que asegurarse de que el zinc y el ácido sulfúrico que se emplean desprenden un gas puro que arde con llama casi invisible. Fresenius y Neubauer analizaron un líquido (sangre podrida y agua) que en 200.000 partes contenía 1 miligramo de fósforo. Los 400 primeros centímetros cúbicos de hidrógeno presentaron las reacciones más características; la reacción fué menos evidente en los 400 centímetros consecutivos; fué muy débil, pero visible sin embargo, en los últimos 400 centímetros cúbicos. Christoffe y Beilstein recomiendan el examen de esta llama con el espectroscopio, para comprobar los espectros característicos de la llama del fósforo, que son tres magníficas bandas verdes, dos de ellas en los extremos y muy marcadas, y la tercera intermedia y más débil. Su situación respectiva es la siguiente: de las dos más fuertes, una (A) está en E, y la otra (B) entre E y F, pero más próxima á E; y la tercera (F) se halla entre A y la banda amarilla del sodio, ó sea entre D y E.

Si antes de destilar el fósforo se hubiese transformado ya en gran parte en ácido fosfórico, este último quedaría casi entero en el residuo de la destilación. Entonces puede ensayarse este residuo según el método de Blondlot, es decir, convirtiendo por la acción directa del ácido sulfúrico y del zinc el ácido fosforoso en una sustancia gaseosa que se recoge en una disolución argéntica, y luego se procede con el precipita-

do argéntico como antes hemos dicho. En estas condiciones nunca se descompone el ácido fosfórico. No sucede lo mismo con los hipofosfitos; estas sales, que ahora se emplean mucho como medicamentos, pudieran inducir á error.

Todo químico que siga este procedimiento se convencerá de que basta para todas las necesidades. Por consiguiente, creemos inútil describir con detalles los métodos destinados á los casos en que puede producirse la fosforescencia siguiendo el procedimiento de Mitscherlich. Tales son los métodos de Lipowitz; el de Taylor, que, como hemos visto en el capítulo X, trata de aislar el fósforo por medio del sulfuro de carbono, y, en fin, el más reciente de Bastelaer, según el cual se agotan las materias por el éter y después de evaporado el disolvente se eliminan los cuerpos grasos por medio del amoníaco. Hager se ha valido también para agotar estas materias del éter de petróleo, con el que las trata después de reducidas á una papilla semilíquida. Decantado el éter de petróleo, permite volatilizar el fósforo algo más lentamente que el éter sulfúrico; se puede dejar evaporar parte del petróleo á la temperatura ordinaria en un vaso de paredes paralelas, y luego volatilizar las últimas gotas en una cápsula plana, á fin de observar la fosforescencia en la oscuridad.

También debemos mencionar aquí una modificación que ha introducido Dussard en su método, con objeto de extraer todo lo completamente posible el fósforo libre que aún contenga la sustancia y transformarlo en una combinación estable, destinada á examinarse más tarde. Se macera la sustancia durante veinticuatro horas, agitando frecuentemente, en una mezcla de volúmenes iguales de sulfuro de carbono, éter y alcohol que contenga medio gramo de azufre por 100 centímetros cúbicos; se vuelve á macerar una ó dos veces, después de decantar el líquido; se reúnen los líquidos decantados en una retorta tubulada que contenga raspaduras de cobre, y se destilan al cabo de veinticuatro horas. El residuo se recoge en un filtro lavado con alcohol y éter y desecado después. Se tiene entonces una mezcla de cobre, sulfuro y fosforo de cobre; tratado este último por el zinc y el ácido sulfúrico, produce hidrógeno fosforado. Se elimina como antes hemos dicho el hidrógeno fosforado que se produce al mismo tiempo; ó se hace pasar el gas por entre serrín impregnado de percloruro de hierro, después por el amoníaco, y por último se deseca. Así ha podido encontrarse la pasta de dos cabezas de cerilla (unos 2 miligramos de fósforo) mezclada con 60 gramos de alimentos.

Si todavía tenemos á nuestra disposición un poco del producto de la destilación de la materia sospechosa, podrá presentarse una parte de ésta como cuerpo del delito, después de haberla introducido en un tubo cerrado con una pequeña cantidad de fósforo que pueda encontrarse

allí en suspensión. Al cabo de algunas semanas, abriendo el tubo y agitando con aire su contenido podrá hacerse patente la fosforescencia ante el Tribunal, y hasta efectuarse el experimento de Dussard-Blondlot.

Puede evaporarse con precaución en una cápsula de platino, con llama de alcohol ó de gas, otra muestra del líquido destilado; en el momento en que se volatiliza el agua y se descompone el hidrato del ácido fosforoso prodúcese un pequeño fulgor, que se ve muy bien en la oscuridad.

Por último, puede evaporarse hasta sequedad parte del líquido destilado añadiéndole algunas gotas de ácido nítrico y un poco de nitro, y buscar en seguida en el residuo por medio del molibdato amónico ó de la mixtura de magnesia el ácido fosfórico que se ha producido.

*Dosificación del fósforo.* — Parte de la materia que se va á ensayar se pesa y se introduce en el aparato de Mitscheilich-Scheerer, modificado de la siguiente manera: el tubo abductor se sumerge hasta el fondo de un matracito tubulado y con agua, el cual comunica con un tubo en U lleno de una solución neutra de nitrato de plata. Continúase destilando durante dos ó tres horas en una corriente de ácido carbónico; parte del fósforo se deposita en el matraz, y los vapores fosforados se retienen en la solución argéntica contenida en el tubo en U. Al fin de la operación caliéntase el matracito, mientras continúa el desprendimiento de gas carbónico hasta que todo el fósforo quede expulsado y se transporte á la solución de plata. Si en la primera destilación hubiera sido arrastrado mecánicamente algo de ácido fosfórico, permanecería en el matraz. Sólo cuando hay mucho fósforo sólido en el líquido destilado, puede despreciarse este ácido fosfórico y mezclarse inmediatamente el contenido del matraz con el del tubo en U. Con agua regia se oxida el contenido del tubo (mezclado ó no con el del matraz), se filtra al cabo de largo tiempo para separar el cloruro de plata, luego se precipita en el líquido filtrado en el ácido fosfórico por la mixtura de magnesia, se filtra el precipitado con las precauciones antes indicadas, se lava, calcina y pesa en forma de fosfato de magnesio, correspondiendo 100 partes de fosfato á 27,928 partes de fósforo. También podría determinarse la riqueza en ácido fosfórico titulando con el acetato de urano. Entiéndase bien que el perito no encontrará sino parte del fósforo introducido en la economía, y por tanto, se verá obligado á contentarse con indicar si la cantidad hallada basta ó no para producir la muerte.

*Advertencias prácticas.* — Demostrada la presencia del fósforo, importa muchas veces determinar bajo qué forma se ha empleado el tóxico. La

pasta de las cerillas y la pasta fosfórica usada para la destrucción de ratas y ratones, son las que deben ocuparnos sobre todo aquí. Respecto á la primera, no debe olvidarse que generalmente contiene peróxido de plomo (peróxido de manganeso y minio), que puede investigarse. En gran número de casos la presencia del plomo prueba más que la del azufre que se halla con mucha frecuencia, pero no siempre, en la pasta desprendida hasta por raspado, y si se descubriera este último cuerpo, no debe olvidarse que muchos farmacéuticos preparan la pasta fosforada para las ratas y los ratones, no con fósforo puro, sino con una combinación de este mismo cuerpo con azufre. Algunas veces añádesse también á esta pasta harina de mostaza, y entonces la presencia de este cuerpo nos pone inmediatamente sobre la pista. Las células de color rojo moreno, paredes gruesas y estriadas del episperma que están inmediatamente debajo del epidermis incoloro, servirán para dar á conocer los granos de mostaza.

El fósforo del comercio es muchas veces arsenical; el perito debe conocer este hecho para estimar en su justo valor la presencia simultánea de ambos cuerpos en un caso de envenenamiento.

Aun cuando en la misma preparación haya una cantidad dada de fósforo, puede suceder que siendo abundante la cantidad de pasta fosfórica existente, en realidad sea pequeña la que se ha ingerido; ó bien porque la naturaleza del líquido que se eligiera para disolverla no era de las más eficaces, ó bien porque la mayor parte de la pasta se quedó en el fondo de la vasija en el momento de la deglución. Por el contrario, puede ser pequeña la cantidad de cabezas de cerilla ó de pasta fosfórica, pero habiéndose disuelto en aceite (que es un buen disolvente), se hubiere saturado el líquido y explicarse de esta suerte la gravedad de los síntomas. Si se maceran en agua caliente durante un cuarto de hora las cabezas de 100 cerillas, se obtienen 35 miligramos de fósforo ó 125 miligramos de ácido fosfórico. Esas mismas 100 cabezas de cerillas, si se maceran en aceite caliente á la misma temperatura y durante el mismo tiempo, dejarán en solución mucha mayor cantidad de fósforo ó de ácido fosfórico. Por la naturaleza del disolvente compréndese, pues, que pueden llegar á matar 60 cabezas de cerillas y no llegar á producir este efecto 120; y hasta Fabre indica que se puede matar pronto con 60 cerillas y mucho más tarde y lentamente con 3.000. Á veces puede ocurrir también que la poción fosfórica esté completamente saturada y sea en gran cantidad; pero si antes de ingerirla estuvo mucho tiempo la preparación en contacto con el aire atmosférico, el fósforo ha podido oxidarse y desaparecer poco á poco, y entonces su efecto será menor y se encontrará en el análisis poco fósforo. También puede ocurrir que haya poca cantidad de fósforo aun cuando se hubiera introducido en el líquido muchas cabezas de cerilla

y éste sea buen disolvente, por no haber estado sino poquísimo tiempo en contacto y en frío.

Si al seguir el método de Dussard-Blondlot se puede incurrir en error con respecto al ácido fosforoso é hipofosforoso, sin embargo, debemos hacer notar que con el procedimiento de Mitscherlich estos ácidos no desprenden vapores luminosos, y que se soportan en dosis altísimas sin producir síntomas de intoxicación análogos á los del fósforo. Estos ácidos tienen gran tendencia á peroxidarse, y obran, por consiguiente, como agentes reductores sobre gran número de sales metálicas (oro, plata, cobre). Sus disoluciones concentradas, lo mismo que las de sus sales, se descomponen cuando se calientan. Proyéctase hidrógeno fosforado inflamable y ácido fosfórico (hasta fósforos con los hipofosfitos). Desde hace algún tiempo prescribense para uso interno los hipofosfitos de calcio, sodio y protóxido de hierro; todas estas sales son solubles en el agua, y el de sodio se disuelve en el alcohol. Si se ha empleado con fin criminal un fosforo metálico, como el fosforo de potasio, el fosforo de sodio, el fosforo de calcio, no hay que esperar que se encuentre la menor huella de estos compuestos en el contenido del estómago ó del intestino, ni aun en las materias vomitadas. Según sabemos, estas sustancias se descomponen inmediatamente en contacto con el agua, produciendo hidrógeno fosforado espontáneamente inflamable. Para que llegaran al estómago sin descomponerse sería preciso usar de particular artificio. Á las personas que se hallaran junto á la víctima tendría entonces que llamarles por fuerza la atención el olor característico del gas fosforado que difundirían los eructos. Dícese que ha existido una tentativa de envenenamiento por la inspiración de hidrógeno fosforado, y las experiencias hechas por Brilliant han demostrado que los efectos de este cuerpo son idénticos á los producidos por el fósforo. La misma intoxicación no puede comprobarse químicamente en el cadáver sino con suma dificultad. Pueden reconocerse en el aire pequeñas cantidades por su olor y por las reducciones que produce en las sales de plata, cobre y oro. Wiggers ha tratado de aprovechar para la investigación del envenenamiento por el fósforo el desprendimiento de hidrógeno fosforado que se produce cuando se calienta el metaloide con líquidos alcalinos. Este método no tiene utilidad alguna, desde que sabemos manejar otros más perfectos.

ARSÉNICO. — Entre las combinaciones del arsénico que además del arsénico metálico han servido para tentativas de envenenamiento, citaremos: el ácido arsenioso, que es casi siempre la sustancia más usada; el sulfuro rojo de arsénico (rejalgar), el sulfuro amarillo (oropimente amarillo real), el arsenito de cobre (verde de Scheele, ó sueco) y su combinación con el acetato de cobre (verde de Schweinfurtsh, de

Neuwied, de Mitis ó de montaña), que se emplea con demasiada frecuencia en la fabricación de papeles pintados, flores artificiales y tejidos ligeros, así como para colorear los bombones, los sobres de cartas, las pantallas, etc. Los compuestos siguientes son menos usuales, pero sin embargo no deben perderse de vista: el ácido arsénico, usado en la preparación de los colores de anilina; sus sales, sobre todo los arseniados de potasio, sodio y amonio (licores arsenicales de Bielt y de Pearson); los colores de anilina arsenicales y los tintes preparados con ellos; los arsenitos de potasio y sodio (licor arsenical de Fowler); el rojo de cochinilla ó de Viena, que es una combinación de la materia colorante, del ácido arsénico y la alúmina; otras diversas lacas arsenicales; las combinaciones dobles del sulfuro de arsénico con los sulfuros de potasio, de sodio y de calcio, algunas de las cuales se emplean como depilatorios, y que puede haber necesidad de investigar en las aguas de ciertos pozos ó corrientes. Se ha observado un caso de envenenamiento por una escoria arsenical. Fresenius publicó en 1883 un trabajo notable sobre la riqueza de arsénico en el vidrio, llamando la atención acerca de la presencia de este tóxico en el cristal de Bohemia y sobre los errores que esto puede producir en las investigaciones químico-legales. En Medicina se usan también el ioduro de arsénico solo ó con el ioduro de mercurio (solución de Donawan), el arseniato y el arsenito de quinina, así como el ácido cacodílico. Las bujías esteáricas (cuya mecha contiene ácido arsenioso) y las velas de cera coloreadas de verde Schweinfurtsh, difunden durante la combustión vapores arsenicales. Los perdigones para caza contienen siempre arsénico. En fin, no debemos olvidar el hacer mención del hidrógeno arsenical, que causó la muerte de Gehlen, habiéndose comprobado varios envenenamientos por este gas. Á su acción deletérea se atribuyen los fenómenos de intoxicación lenta observados en personas que habitaban en un cuarto húmedo y cuyos muros estaban pintados ó empapelados con colores arsenicales.

Conviene tener presentes las dosis habituales de las preparaciones farmacológicas de arsénico al hacer investigaciones médico-forenses acerca de este género de envenenamiento. El ácido arsenioso se usa al exterior, en polvo, en pasta ó en pomadas; y como quiera que es cáustico, si se abre una vía para su absorción ó se coloca directamente en cualquier punto del cuerpo ulcerado para destruir el tejido ó modificarlo, puede absorberse y resultar un envenenamiento. En Cirugía se usan los polvos escaróticos arsenicales llamados de Fray Cosme y los de Rousselot, formados por la unión de 16 partes de cinabrio pulverizado (sulfuro rojo de mercurio), 16 de sangre de drago y 8 de arsénico blanco pulverizado. También se usa la pasta arsenical de Fray Cosme, las pomadas insecticidas depilatorias, etc., y todas estas pre-