

hígado, riñón y músculo, 0,002, 0,0014, 0,0004 y 0,00025 partes de arsénico.

Aunque la eliminación se verifique principalmente por la orina, las heces pueden contener sulfuro de arsénico. Se ha encontrado arsénico en la serosidad de un vejigatorio, y de este hecho se ha deducido que el tóxico podía eliminarse por la piel. En un envenenamiento por el ácido arsénico ó una de sus sales, podría esperarse que parte de los fosfatos del tejido óseo fuera reemplazada por arseniatos: las experiencias de Ludwig y otros demuestran que por el uso del ácido arsenioso los huesos contienen también arsénico.

*Causas de error.* — No hay, en verdad, un solo veneno cuya investigación sea tan fácil como la del arsénico, aun cuando no haya más que huellas. Se conocen casos en que se ha extraído el tóxico de cadáveres inhumados hacia diez y hasta veintidós años. Esta circunstancia confunde algunas veces cuando se trata de emitir juicio acerca de la criminalidad, porque puede encontrarse en la economía arsénico que haya penetrado en ella accidentalmente. Si bien es cierto que el arsénico aparece muy pronto en la orina, de esto no se deduce que su eliminación sea muy rápida, porque se ha extraído arsénico de la orina de cierto número de perros diez y siete días después de ingerir el tóxico. Kirchgässner refiere una observación tomada del hombre, en que pudo encontrarse arsénico durante seis semanas en la orina y durante dos semanas en las heces después de cesar la administración del tóxico. También pueden inducir á error medicamentos arsenicales tomados algunos días antes de la muerte.

Los alimentos, sobre todo los vegetales que crecen en un terreno arsenical, pueden contener huellas de tóxicos; las partes más nutritivas, como las semillas, son las que más contienen, pues el arsénico parece sustituir al fósforo. Las aguas que atraviesan por terrenos en los cuales se vierten residuos arsenicales procedentes de laboratorios de Química ó establecimientos industriales, pueden contener ácido arsenioso. Gran número de aguas minerales ferruginosas forman poco á poco lodos ocráceos que contienen más que vestigios de arsénico. El análisis hecho por Wackenröder del lodo del manantial de Rheme es un ejemplo entre mil. En fin, no hay que olvidar que varios productos químicos, preparados con el ácido sulfúrico (ácidos tártrico y cítrico, sosa), contienen arsénico, y que el ácido arsenioso que á veces se hace tomar á los animales vuelve arsenical su carne.

*¿Puede penetrar el arsénico en los cadáveres inhumados en los terrenos arsenicales?* — Cuando se trata de examinar un cadáver exhumado, es preciso recordar que ciertos terrenos son arsenicales y comunican esta

propiedad á las aguas que los atraviesan. Por consiguiente, es indispensable hacer á la par el análisis del terreno próximo al cadáver: se toma la tierra por encima y por debajo del féretro; procediendo de esta manera no es de temer, ó que el arsénico que se encuentre en la tierra provenga del cadáver mismo, ó que el hallado en el cadáver proceda de la condensación de las aguas que han atravesado las capas superiores. Hemos visto, por el caso de Fresenius ya citado, cuán importante es asegurarse de que el color del féretro no haya podido mezclarse con los residuos cadavéricos. El químico debe poner también su atención en los puntos siguientes: ciertas industrias pueden verter de tiempo en tiempo materias arsenicales, que se difunden merced al agua de lluvia; Sonnenschein ha hecho notar que el aire podía contener cloruro de arsénico en la proximidad de las fábricas de sosa artificial que consumen ácido sulfúrico arsenical; la humedad condensará este cuerpo.

Por último, no hay que olvidar que las aguas de infiltración pueden arrebatarse á veces al cadáver el arsénico que encerraba. No debe admitirse que todo el arsénico pueda eliminarse durante la putrefacción en forma de hidrógeno arseniado, aun cuando se haya comprobado varias veces que porciones de cadáveres conteniendo arsénico pueden desprender hidrógeno arseniado, y que de esta manera puede producirse una pérdida de tóxico durante la estancia de las materias en el laboratorio donde deben someterse al ensayo. Tardieu y Roussin creen que se forma en el cadáver arseniato amónico, que las aguas pluviales arrastran. Es más probable que el arsénico se transforme en sulfato, combinación muy fácilmente soluble en los líquidos amoniacales. Ossikowski admite, por el contrario, que durante la putrefacción el ácido arsenioso se convierte en sulfuro de arsénico.

*¿Pudo causar la muerte el arsénico encontrado?* — La Justicia no se satisface con la demostración de la presencia del arsénico en las materias sospechosas; casi siempre pregunta si se administró el tóxico en cantidad bastante grande para producir la muerte ó accidentes graves. En la inmensa mayoría de los casos no puede darse una respuesta categórica; si el químico tiene á su disposición suficientes materiales, emprenderá un análisis cuantitativo. En los casos dudosos puede determinar la cantidad de tóxico que en la economía han podido introducir los medicamentos, los alimentos y las aguas. Á esto se limita su papel: al médico corresponde discutir el valor de los síntomas observados durante la enfermedad, y al juez apreciar la intención criminal que presidió á la administración del tóxico.

Si se ha empleado el nitrato de potasa ó de sosa, el residuo de la deflagración contiene una parte de estas sales no descompuesta, mien-

tras que otra parte se encuentra reducida á nitrito. Estos compuestos deben eliminarse lo más completamente posible antes de precipitar el arsénico por el hidrógeno sulfurado, porque, según sabemos, descomponen á este último (como lo hacen el cloro y sus combinaciones oxigenadas), poniendo en libertad la mayor parte del azufre. En la mayoría de estos casos pueden eliminarse los ácidos nítrico y nitroso por medio del ácido sulfúrico empleado con exceso.

La operación debe hacerse en una cápsula de porcelana: se calienta con este último ácido el residuo disuelto en un poco de agua hasta que no se desprendan vapores nitrosos, sino humos blancos de ácido sulfúrico. Pero, aun en estas condiciones, todavía queda en la masa una débil cantidad de compuestos nitrosos, lo que, por lo demás, no presenta graves inconvenientes; puede cerciorarse de ello añadiendo con rapidez un poco de agua al residuo ligeramente enfriado; en seguida se percibe un olor de ácido nítrico, y algunas veces hasta se desprenden vapores rojos de ácido hiponítrico. El residuo se disuelve en diez volúmenes de agua destilada por lo menos y se trata por el hidrógeno sulfurado, siguiendo las precauciones antedichas; sólo que en este caso no hay que preocuparse por la presencia de las materias orgánicas. Algunos químicos han reprochado á este procedimiento el que permite se volatilice cierta cantidad de arsénico, pero Fresenius demostró que esto sólo sucedía cuando se volatilizaba el ácido sulfúrico.

También puede investigarse el arsénico en los líquidos obtenidos por el procedimiento modificado por Ludwig, Liebig, Kaiser y Fischer. Con este procedimiento ha podido Schneider hallar el arsénico en algunos casos en que sólo había dado un resultado negativo. Puede someterse directamente el líquido destilado diluido en agua á la acción del hidrógeno sulfurado, que produce en todos los casos un precipitado amarillento ó amarillo de limón (mezcla de azufre y trisulfuro de arsénico). El color del precipitado no tiene por sí sólo significación alguna, porque las sales de estaño y cadmio también precipitan de amarillo por el hidrógeno sulfurado, y porque el azufre y la materia orgánica precipitan muchas veces con colores parecidos al del trisulfuro de arsénico, aunque no haya vestigios de este cuerpo.

Como el hidrógeno sulfurado precipita con más rapidez el ácido arsenioso que el ácido arsénico, para estar seguro de haber precipitado todo el arsénico, Wöhler, Fresenius, Babo y Hager han propuesto reducir previamente el ácido arsénico á ácido arsenioso, verificándolo con el ácido sulfuroso gaseoso ó con el sulfito de ácido de sodio si el licor está ya demasiado ácido. Para evitar un gasto inútil de ácido sulfuroso, conviene desembarazar antes el líquido de todos los compuestos nitrosos y clorosos que contenga. Se hace pasar el ácido sulfuroso hasta que ya no admita más, y luego se desaloja su exceso

por medio del calor: según sabemos, el hidrógeno sulfurado y el ácido sulfuroso se descomponen mutuamente, y si no se tomara esta precaución habría gran pérdida del cuerpo precipitante y un gran depósito de azufre. Hager mezcla el líquido procedente de la destrucción de las materias orgánicas por el ácido clorhídrico y el clorato potásico, con una nueva cantidad de ácido clorhídrico y protocloruro de arsénico. Como el ácido arsenioso y el cloruro de arsénico precipitan fácil y completamente en forma de trisulfuro de arsénico por el hidrógeno sulfurado, cuando se satura el líquido por este último se puede filtrar al cabo de muy corto tiempo. El precipitado de sulfuro que así se obtiene es de un amarillo citrino más franco. Esta reducción sólo es útil cuando apremia el tiempo ó las materias que se examinan están mezcladas con tierra ferruginosa (como en el caso de exhumaciones), ó cuando se administró como contraveneno el hidrato de sexquióxido de hierro. Entonces se presenta una nueva circunstancia que aumenta inútilmente el depósito de azufre y el gasto de hidrógeno sulfurado, puesto que en presencia de las sales férricas este gas se reduce al estado de azufre, formándose simultáneamente agua y sal ferrosa. En este caso aconseja Dragendorff que se reduzca siempre la sal férrica por el ácido sulfuroso antes de hacer pasar la corriente de hidrógeno sulfurado.

*Ampliación del procedimiento de Marsh y sus modificaciones.* — Es inútil reproducir aquí el procedimiento primitivo y las diversas modificaciones que sucesivamente ha sufrido; nos limitaremos á indicar el procedimiento perfeccionado tal como hoy se emplea. El principio de este método consiste en aislar el arsénico en estado metálico utilizando los tres hechos siguientes:

1.º En los líquidos que contienen arsénicos (ácidos arsenioso ó arsénico, arsenitos ó arseniatos solubles), el hidrógeno en estado naciente reduce el óxido de arsénico que hubiere.

2.º El hidrógeno y el arsénico, ambos en estado naciente, se unen para formar dos hidruros de arsénico: uno sólido, en corta cantidad y no volátil; el otro gaseoso, y constituye el principal producto de la reacción.

3.º El hidruro de arsénico gaseoso, al atravesar en tubo calentado á la lámpara, se descompone en hidrógeno y en arsénico, que se deposita en las partes frías del tubo bajo la forma de un anillo brillante. Por el contrario, cuando se inflama aquel gas en contacto del aire, se forma agua y arsénico; pero este último se oxida inmediatamente y se transforma en ácido arsenioso. Esta última oxidación puede evitarse cuando se aplasta la llama por medio de un cuerpo frío que rebaje la temperatura é impida el acceso del aire; de ordinario se usan platillos

de porcelana, que de este modo se cubren de manchas de arsénico metálico.

La operación requiere numerosas precauciones. El hidrógeno se produce por la reacción del ácido sulfúrico puro diluido á 8° con el zinc puro ó con el magnesio. Las materias se introducen en una botella bastante grande y cerrada con un tapón de dos agujeros, no debiendo llenarse más que la tercera parte. Por uno de los agujeros pasa un tubo de embudo, por el cual se introducen el ácido y el líquido sospechoso; en el segundo orificio se fija un tubo acodado en ángulo recto, en cuya rama horizontal se han hecho una ó dos ampollas. Este último tubo comunica con uno de cloruro de calcio, para desecar el gas; se le han dado diversas formas, recomendando sucesivamente un tubo en U, un tubo recto como los que sirven para los análisis orgánicos, un tubo acodado cuya rama vertical es afilada y la rama horizontal tiene una ó dos bolas. Nunca debe desecarse el gas por el ácido sulfúrico concentrado, porque este último descompone á aquél. Otto recomienda llenar el primer tercio del tubo (por la parte de la llegada del gas) con fragmentos de potasa y los dos tercios restantes con cloruro de calcio; su intención es la de neutralizar por la potasa el ácido sulfúrico arrastrado, que obrando sobre el cloruro de calcio produciría ácido clorhídrico, el cual daría origen á la formación de cloruro de arsénico. Esta precaución conviene además porque la potasa descompone también al hidrógeno sulfurado, y si no se tuviera certidumbre de la completa ausencia de este gas, tampoco podría emplearse su precioso reactivo indicador, el sulfato de plata. Desgraciadamente, el empleo de la potasa se limita al caso en que exista de antemano la certeza de no haber antimonio; porque, según las investigaciones de Dragendorff, el hidruro de antimonio se descompone al pasar sobre la potasa sólida.

El segundo extremo del tubo secador comunica por cierre hermético con un tubo de cristal poco fusible, exento de plomo y de arsénico, de 50 á 75 centímetros de longitud, un calibre de 5 á 7 milímetros y un espesor de paredes de medio milímetro, afilado por un extremo. Otto recomienda estrangularlo detrás de todos los puntos que se calientan, para que pueda depositarse el arsénico en la parte estrechada. El tubo se calienta con una lámpara de alcohol de doble corriente, y mejor con un mechero Bunsen, debiendo calentarse hasta el rojo.

La rapidez con que se produce el anillo arsenical depende de la proporción del arsénico; y habrá certidumbre de la falta de este cuerpo cuando no se forme ningún anillo ó mancha después de calentar durante varias horas seguidas. Si la operación debe durar mucho tiempo, aconsejan Verrykens y Dragendorff se adapte á la redoma un tercer tubo de cristal, por el que penetre en ella hidrógeno puro proporcionado por un gasómetro, á fin de establecer una corriente gaseosa unifor-

me. Cuando se retarda el desprendimiento de gas hay que guardarse de activarlo introduciendo en el aparato ácido sulfúrico concentrado; durante toda la experiencia sólo deberá usarse ácido sulfúrico diluido á 8° y frío. Si el frasco estuviera lleno de líquido habría que interrumpir la operación en un momento conveniente para vaciar el frasco en parte y volver á principiar antes de seguir introduciendo el líquido arsenical. Las combinaciones de algunos metales (como el mercurio) impiden el desprendimiento del hidruro de arsénico; las sales de bismuto no permiten se desprenda el gas arsenical sino cuando el hidrógeno las ha reducido por completo al estado metálico. Tiene la mayor importancia asegurarse de que los líquidos que se introducen en el aparato no contienen compuestos nítricos, nitrosos ó clorados, ni ácido sulfuroso, sulfuros, hidrógeno sulfurado, ni materias orgánicas. Blondlot ha demostrado que ciertas materias orgánicas (por ejemplo, el azúcar) impiden la formación del hidruro de arsénico sólido, y cuando hay pequeñas cantidades de ácido nítrico aconseja añadir un par de gotas de solución de azúcar cande á fin destruir su influencia.

La punta de platino destinada primitivamente á la investigación del fósforo debe recomendarse también para la del arsénico, porque el hidrógeno arsenical arde con una llama blanca azulada, la que de ordinario no dura sino mientras la temperatura de la punta del tubo no es lo suficientemente elevada para que el sodio pueda volatilizarse. Este fenómeno, que se manifiesta por la aparición del color amarillo del sodio en la llama, se produce generalmente al cabo de algunos segundos, pero no cuando el gas sale por una punta de platino.

La sensibilidad del aparato de Marsh, según Otto, es capaz de descubrir el arsénico existente en 100 centímetros cúbicos de una solución que contenga 1 cienmiligramo de ácido arsenioso por centímetro cúbico. Según Zwenger, el límite extremo de la sensibilidad es 1 diezmiligramo. Selmi ha podido descubrir 1/400 de miligramo, Reckurts 1/500, y Chittenden y Donaldson hasta 1/1000. El líquido arsenical debe introducirse por pequeñas porciones.

Quien desee estudiar el procedimiento de Berzelius modificado por Duflos é Hirsch, el procedimiento de Fresenius y Babó, el procedimiento Zwenger, el de Reinsch, el de Ozam, Gaultier de Claubry, Bloxand y otros, podrá consultarlos en el *Manual de Toxicología* por Dragendorff, traducción del Dr. Serret.

*Caracteres de los principales compuestos arsenicales.* — La Justicia no se limita á preguntar si las materias sospechosas contienen arsénico, sino que quiere saber la naturaleza del compuesto arsenical que se administró. Cuando el compuesto es insoluble ó poco soluble, es fácil poder aislar fragmentos del tóxico; no sucede lo mismo cuando la