

preparación arsenical se ha ingerido disuelta. Pasando revista á los principales compuestos del arsénico tendremos acasión de mencionar algunas reacciones que podrán tener interés cuando se haya logrado aislar algunos fragmentos del cuerpo tóxico.

El arsénico metálico (mina de cobalto, polvo de moscas, cobalto gris) se encuentra en el comercio en forma de bastoncillos ó de masas fibrosas, compuestas de romboedros agudos. Es muy quebradizo, se sublima á 450° sin fundirse antes; su vapor es incoloro, de un olor aliáceo característico, y se condensa en forma de un anillo brillante. Se modifica muy poco á la temperatura ordinaria en contacto del aire seco, pero calentándolo se oxida y se transforma en ácido arsenioso cristalizado. En el aire húmedo se recubre de una capa gris de sub-óxido; si se moja antes, prodúcese ácido arsenioso; cuando el aire contiene ozono se produce ácido arsenioso. El ácido clorhídrico puro en contacto con el aire lo disuelve parcialmente; el ácido sulfúrico diluido no le ataca; una mezcla de ácido sulfúrico concentrado y ácido nítrico de 1,3 de densidad se transforma en ácido arsénico, obrando de la misma manera la mezcla de clorato potásico y ácido clorhídrico. El amoniaco no ataca al arsénico. Los aceites sólo disuelven pequeñas cantidades.

El ácido arsenioso cristaliza casi siempre en octaedros que tienen un aspecto diamantino muy pronunciado, más rara vez en prismas. Se funde á una temperatura elevada, luego se volatiliza; su vapor es incoloro é inodoro (á menos que no haya agentes reductores que regeneren el arsénico). El agua sólo le disuelve poco y lentamente (la solución tiene reacción ácida); lo mismo sucede con el alcohol; su solubilidad se vuelve aún menor cuando el ácido arsenioso está bañado de cuerpos grasos. Gracias á estas circunstancias y á su fuerte densidad, se logra muchas veces hallar el tóxico en los ensayos preliminares por los procedimientos de decantación; en este caso debe hacerse siempre el examen cristalográfico por medio de la lente. Los ácidos clorhídrico y tartárico lo disuelven en cantidad notable; el crémor tártaro produce con él una combinación doble fácilmente soluble.

El ácido nítrico, el agua regia, el cloro, el bromo y el yodo en presencia del agua lo transforman en ácido arsénico, que se puede precipitar por la mixtura de magnesia en estado de arseniato amónico-magnésico.

El hidrógeno en estado naciente, el carbón, el cianuro potásico, los oxalatos y algunos otros cuerpos reductores, estos últimos á una temperatura elevada, lo reducen al estado de arsénico ó de hidruro de arsénico. Algunos metales, como el zinc y el magnesio, obran de la misma manera.

Muchas veces importa comprobar que un pequeño fragmento de

un cuerpo blanco es ácido arsenioso, lo cual puede conseguirse de la manera siguiente: se estira un tubo estrecho cerrado por un extremo y se introduce en él un fragmento que se recubre con vidrio machacado; entonces se añaden algunos trozos de carbón previamente calcinados; se ponen incandescentes los carbones y luego se calienta la parte del tubo donde se halla el fragmento de ácido arsenioso; los vapores de este cuerpo se reducen al estado metálico al pasar sobre el carbón y se condensan bajo la forma de un anillo metálico en las partes frías del tubo. Vale más hacer este ensayo calentando en un tubo de la misma forma, ú otra parecida, la mezcla del cuerpo sospechoso con seis veces su peso de una mezcla á partes iguales de carbonato sódico y cianuro potásico fundidos. Braun ha propuesto recientemente para esta experiencia el empleo del bióxido de bario. Obtiénese entonces piro-arseniato de bario, además del anillo arsenical.

La solución hirviendo de ácido arsenioso ó arsénico en el ácido clorhídrico se reduce con mucha facilidad al estado de arsénico bajo la influencia del cloruro estannoso. El metal se deposita en forma de un sedimento pardo voluminoso. Bettendorff, que recomienda mucho esta reacción, dice haber encontrado así 1 miligramo diluido al 1/500000 y 2 miligramos diluidos al 1/1000000. En lugar del cloruro estannoso se puede emplear también estaño puro.

La solución de ácido arsenioso acidulada por el ácido clorhídrico da con el hidrógeno sulfurado un precipitado con el anillo citrino de trisulfuro; la precipitación es completa, y, según Scheerer, una solución que sólo contenga 31 cienmiligramos de ácido arsenioso deja sedimentar al cabo de veinticuatro horas un precipitado muy visible, que puede conservarse en parte como cuerpo del delito cuando se dispone de mucha materia.

Los arsenitos en solución neutra dan con el nitrato de plata neutro el precipitado amarillo característico de arsenito de plata, que se disuelve en el amoniaco y en el ácido nítrico. La solución amoniacal, caliente ó fría, abandona algún tiempo después plata metálica. Scheerer dice haber visto producirse esta reacción en 20 centímetros cúbicos de un líquido que sólo contenía 1 diezmiligramo de ácido arsenioso. La solución neutra de un arsenito da con el sulfato de cobre un precipitado verde de arsenito de cobre, soluble en los ácidos, el amoniaco y la potasa; esta reacción es muy sensible, pues permite reconocer de 3 á 18 centigramos en 8,640 de agua. Las sales de protóxido de níquel dan también un precipitado verde, y las sales de protóxido de cobalto un precipitado color flor de melocotón. Una solución de ácido arsenioso en un exceso de potasa reduce el bióxido de cobre á óxido cuproso por la ebullición. El sulfato magnésico da un precipitado blanco; el agua de cal produce en soluciones que sólo contengan 1/4000 de ácido



arsenioso, un precipitado soluble en todos los ácidos, incluso en un exceso de ácido arsenioso. El ácido arsenioso decolora una solución de permanganato potásico acidulada por el ácido sulfúrico; los cromatos dejan sedimentar óxido de cromo verde, y el ioduro azul de almidón se decolora por el arsenito sódico.

Se obtiene el óxido de cacodilo, cuyo olor es tan característico, calentando en un tubo de vidrio con acetato de potasio ó de sodio el ácido arsenioso seco ó una de sus sales.

Los arsenitos alcalinos y el de amoniaco son solubles en el agua; los arsenitos alcalino-térreos y los de los metales pesados son por lo general difícilmente solubles, pero se disuelven en los ácidos diluidos y en parte en el amoniaco. Todos los arseniatos, calentados al soplete sobre carbón, difunden un olor aliáceo característico.

Cuando se trata de proceder al examen de un papel pintado para saber si su color se debe al verde de Schweinfurtsh ó á otro color arsenical, no basta quitar raspando una pequeña porción del color, disolverla en el ácido sulfúrico diluido ó introducir directamente la solución en el aparato de Marsh. Hay que someter el papel á una amplia extracción por el agua acidulada; pero cuando es grande la riqueza de arsénico y la experiencia da un resultado positivo, puede contentarse el perito con mojar con ácido clorhídrico la parte coloreada, recubrir-la con una lámina de cobre bien pulimentada y observar si ésta se recubre de una capa gris de arseniuro de cobre.

Con el mismo objeto puede seguirse el método de Pappenheim. Se moja el color con ácido nítrico y una solución concentrada de nitrato de plata; al cabo de algunos minutos se absorbe el líquido con papel de filtro y se expone éste á la acción de los vapores amoniacaes. Si el color es verde de Schweinfurtsh, la mancha se vuelve amarilla, luego azul, y en contacto del aire este último color se volverá otra vez amarillo. No se puede sacar consecuencia cierta de este ensayo sino cuando la sucesión de colores es bien clara y se produce en el orden indicado.

Hager modificó el método de Bettendorff para el examen de los papeles pintados, tejidos, etc. Se hace digerir el objeto que se va á ensayar en ácido clorhídrico durante quince á veinte minutos; se introducen 20 gotas de la solución obtenida en un tubo de ensayos un poco ancho; luego se añade un poco de cloruro sódico y protocloruro de estaño, hasta que se forme una pasta fluida, que se mezcla con dos volúmenes de ácido sulfúrico y más tarde con ácido clorhídrico puro. El arsénico se separa bajo la forma de un sedimento pardo oscuro. Según otro método del mismo autor, se quema el tejido impregnado de nitrato sódico. Se hierva la ceniza en una solución diluida de potasa, y se filtra; se acidula con ácido nítrico el líquido filtrado y se mezcla en

un matraz con una solución de camaleón hasta que se produzca un color rojo. Después de añadir ácido sulfúrico y zinc se cierra el matraz con un tapón al cual se hayan fijado dos tiras de papel de filtro, una de ellas impregnada de acetato neutro de plomo y la otra de nitrato de plata. Si el papel de plata se ennegrece, es indicio de la presencia de arsénico, y si el papel de plomo continúa incoloro, indica la ausencia de hidrógeno sulfurado. Pero estos experimentos pueden también algunas veces dar resultados insuficientes y hasta negativos.

El punto capital que domina toda esta cuestión, es que nuestros procedimientos investigadores, convenientemente aplicados, sean muy sensibles; además, descartando el peligro de no reconocer la presencia del arsénico cuando éste existe realmente, no hay que conceder excesiva importancia al descubrimiento de huellas de este tóxico. Para que el examen de los papeles y telas que ahora se practica en la mayor parte de los países preste los servicios que de él se esperan, es preciso ponerse de acuerdo respecto á las cantidades de materia y métodos ó reglas que deben emplearse ó seguirse. Lo anteriormente dicho manifiesta cuán sensibles son los nuevos métodos para investigar el arsénico. Ya hemos llamado también la atención acerca de lo muy difundido que se halla este cuerpo en la Naturaleza y sobre lo frecuente de su presencia en los productos químicos normales. Casi puede preguntarse: ¿dónde no se encuentra en la Naturaleza y en los productos de nuestra industria huellas de arsénico? Si se opera con suficiente cantidad de materia, se podrán descubrir vertigios de este tóxico en casi todos los papeles coloreados, en gran número de tejidos. Se encuentra hasta en los alimentos y en mil objetos de que no vacilamos en servirnos, y aun cuyo empleo no podemos evitar y cuyo uso no nos ha causado hasta ahora ningún daño apreciable. Sería irracional exigir á los fabricantes de papeles pintados, de tapices, de tejidos para trajes y muebles, etc., que den productos absolutamente exentos de arsénico; pero tampoco puede admitirse que si la mercancía contiene arsénico pueda considerarse aceptable en una ciudad ó en un país, y, por el contrario, como nociva en otro país próximo. Según hemos dicho, sólo puede remediarse este inconveniente entendiéndose con respecto á las cantidades de materia sobre que el ensayo debe efectuarse, sobre el modo de hacer este ensayo, adoptando, en una palabra, reglas generales cuya estricta observancia daría siempre resultados comparables entre sí y de los cuales se podrían sacar siempre consecuencias ciertas. En estos últimos tiempos se han propuesto varios procedimientos para estos ensayos. He aquí el que indica Dragendorff:

1.º Para las tapicerías basta operar sobre 100 centímetros cuadrados, ó los extractos obtenidos con esta cantidad. Lo más importante es que el trozo de tapicería sometido al ensayo contenga todos los co-



lores del ejemplar. Como con los tapices de grandes dibujos no siempre es posible satisfacer esta condición tomando una muestra del tamaño indicado, en tal caso es menester cortar pedazos de 500 á 1.000 centímetros cuadrados, preparar con ellos una cantidad determinada de extracto y medir la quinta ó décima parte de su volumen (correspondiente á 100 centímetros cuadrados) para someterlo al ensayo. En los tejidos de lana ó algodón, la gasa, etc., convendrá tomar una cantidad algo mayor para el ensayo, pero bastarán por lo general 200 ó 300 centímetros cuadrados. Las advertencias hechas antes respecto á la muestra y al color son también aplicables á este caso.

2.º Para preparar los extractos que deben someterse al ensayo se calienta el objeto, cortado en pedacitos, en una cápsula de porcelana con ácido nítrico puro de 1,4 de densidad, evaporando completamente el ácido al baño-maría (se toman 50 centímetros cúbicos de ácido para 100 centímetros cuadrados de papel de tapicería ó 200 centímetros cuadrados de tejido). Luego se trata en caliente con ácido sulfúrico puro diluido á 8º, haciendo digerir en un matraz durante dos horas á 100º, empleando también 50 centímetros cúbicos de ácido diluido. Se pasa á través de un filtro de 10 centímetros de diámetro (no humedecido previamente), sobre el cual se comprime á lo último el residuo con una varilla de cristal, sin lavarlo.

3.º El extracto así obtenido, correspondiente á 100 centímetros cuadrados de papel de tapicería ó á 200 centímetros cuadrados de tejido, se vierte de una sola vez en un aparato de Marsh de 300 centímetros cúbicos de capacidad, cargado con 10 gramos de zinc puro y 50 centímetros cúbicos de ácido sulfúrico diluido á 8º, pero sólo cuando todo el aire atmosférico ha sido ya desalojado por el hidrógeno. El gas que entonces se desprende debe dirigirse á través de un tubo de potasa y de cloruro cálcico que no haya servido aún para una experiencia semejante. En cuanto se vierte el extracto en el aparato de Marsh y se agita en el contenido de éste, se calienta el tubo de reducción delante del primer estrechamiento durante diez minutos justos, por medio de un mechero Bunsen ó de una fuente de calor de igual intensidad.

4.º Según el resultado de la experiencia, dice Dragendorff que el objeto es muy arsenical si, habiéndose desprendido el gas durante tres minutos, se forma un depósito de arsénico completamente opaco cuando se examina con la llama de una bujía; que es arsenical si se han necesitado diez minutos para formarse un depósito análogo; y que la cantidad de arsénico que contiene no presenta ningún inconveniente si al cabo de diez minutos no se produce anillo arsenical fácil de reconocer ó es muy poco visible.

El ácido arsénico y sus sales no se reducen tan fácilmente al esta-

do metálico como el ácido arsenioso. Algunas sales, particularmente el arseniato férrico, sólo pierden parte de su arsénico por volatilización; algunas no pierden nada, pero sin embargo dan la reacción del cacodilo. El ácido arsénico es enérgico, resiste á un calor brusco, pero calentado con lentitud se reduce parcialmente á ácido arsenioso; es deliquescente, se disuelve con lentitud, pero en gran cantidad. La solución acuosa es ácida al paladar y al papel tornasol. El alcohol y los aceites grasos lo disuelven poco. El ácido sulfúrico reduce al ácido arsénico en solución acuosa al estado de ácido arsenioso. El hidrógeno sulfurado no precipita la solución acidulada sino con lentitud en frío, con más rapidez en caliente (60 á 70º); cuando el licor está saturado la precipitación es completa al cabo de algún tiempo; el precipitado amarillo pálido consiste en una mezcla de azufre y trisulfuro. Más arriba hemos visto las precauciones que es preciso tomar en esta precipitación, sobre todo cuando se reduce primero el ácido arsénico por el ácido sulfuroso. El precipitado obtenido por el hidrógeno sulfurado en las soluciones de ácido arsénico se conduce casi como el trisulfuro, con la diferencia de que su solución amoniacal da con el nitrato de plata, al menos parcialmente, un precipitado rojo ladrillo de arseniato de plata. Obtiénese este mismo precipitado en las soluciones de los arseniatos neutros; se disuelve en el amoniaco como en el arsenito, pero es más fácilmente soluble en el ácido nítrico. El sulfato de cobre produce un precipitado azul de arseniato de cobre; el acetato de urano un precipitado amarillo difícilmente soluble en el ácido acético; el cloruro férrico un precipitado blanco amarillento de arseniato férrico; el cloruro de magnesio amoniacal un precipitado blanco cristalino de arseniato amónico-magnésico. El agua de cal, el cloruro de calcio y el nitrato ó el cloruro de bario dan precipitados blancos solubles en los ácidos. Los arseniatos alcalinos y el de amoniaco son solubles, son isomorfos con los fosfatos correspondientes, pero se distinguen por el olor aliáceo que difunden sobre las brasas de carbón. Los esmaltes azules contienen ácido arsénico en tal estado, que no lo disuelven el agua ni los ácidos, y no deben considerarse como tóxicos.

El bisulfuro de arsénico ó rejalgar, rojo ó pardo rojizo, da un polvo rojo que en otro tiempo se empleó en pintura, es amorfo ó cristalizado en prismas romboidales oblicuos, y tiene por densidad 3,54. Es insoluble en el agua, soluble en los álcalis; el nitroprusiato sódico colorea de violeta esta última solución. El ácido nítrico concentrado, la mezcla de ácido clorhídrico y clorato, lo transforman en ácido arsénico. El nitrato potásico fundido con él da arseniato. Hemos visto que una mezcla de este cuerpo con cianuro potásico y carbonato sódico sólo dejaba desprender una parte del arsénico.

El trisulfuro de arsénico oropimente es amarillo; es el que se for-



ma cuando se precipitan las soluciones ácidas de los arseniatos por el hidrógeno sulfurado. Su color varía del amarillo de oro al amarillo de limón, cristaliza en prismas romboidales oblicuos, se funde en una masa rojo rubí, y se volatiliza. Con los disolventes, los oxidantes y los reductores se conduce como el bisulfuro. Si se quiere comprobar su presencia, puede también valerse del ensayo por el cianuro potásico y la sosa. El oropimente producido artificialmente por vía seca en las fábricas, así como el oropimente llamado de Alemania, contienen proporciones notables de ácido arsenioso. A veces se encuentra sulfuro de arsénico en las autopsias. Es fácil distinguir el que se ha introducido en estado de sulfuro del que se ha originado por la reacción de los productos de putrefacción sobre el ácido arsenioso ingerido; el primero está esparcido por todas las partes del contenido del tubo digestivo, y el segundo no se encuentra sino en las paredes del estómago y de los intestinos, á las que se adhiere con fuerza.

*Dosificación del arsénico.* — La determinación cuantitativa del arsénico puede hacerse de dos maneras: ya por el procedimiento de Levol, ya por medio del hidrógeno sulfurado. Levol transforma primero el arsénico en ácido arsénico, luego lo precipita en estado de arseniato amónico-magnésico. La oxidación puede hacerse por la mezcla de clorato y ácido clorhídrico, por el bromo, etc., se neutraliza por el amoniaco, que no debe dar precipitado; el líquido filtrado, en caso necesario, se precipita entonces por la mixtura de magnesia. En las investigaciones médico-legales el ácido arsénico va siempre acompañado de ácido fosfórico y óxido férrico (algunas veces de alúmina), cuerpos que también precipitan por la sal magnésico-amoniaca; por consiguiente, es preciso separar el arsénico por el hidrógeno sulfurado, con las precauciones que dijimos á su tiempo. Se lava bien el precipitado, se disuelve en la potasa y se trata por el cloro ó por el bromo, ó se ataca por el ácido nítrico concentrado ó con la mezcla de clorato y ácido clorhídrico.

La presencia de los cloratos ó nitratos no dificulta la precipitación del ácido arsénico en estado de arseniato amónico-magnésico, por lo que es inútil pasar al tratamiento con el ácido sulfúrico; pero es menester estar seguros de que todo el arsénico se ha transformado en ácido arsénico, porque también se precipitaría el ácido arsenioso. No se recoge el precipitado sino doce horas después de añadir la mixtura de magnesia sobre un filtro tarado y previamente seco á 110°; se lava con agua amoniaca (1 de amoniaco por 3 de agua) hasta que las aguas del lavado, neutralizadas por el ácido nítrico, no precipiten ya por el nitrato neutro de plata. Siendo un poco soluble el arseniato amónico-magnésico, conviene operar con líquidos concentrados y no

prolongar los lavados más de lo necesario. El precipitado seco á 100° contiene en peso 60,53 por 100 de ácido arsénico, ó sea 39,477 de arsénico. Vale más incinerar el precipitado después de desprenderlo del filtro todo lo posible (la incineración del filtro se hace aparte); el residuo contiene 48,387 por 100 de arsénico. Para evitar la causa de error debida á la solución del arseniato amónico-magnésico, Fresenius recomienda añadir al peso de este cuerpo 1 miligramo por cada 16 centímetros cúbicos de líquido filtrado, antes de emplear las aguas de lavado.

La precipitación del arsénico en estado de sulfuro no puede hacerse sino cuando el líquido está exento de los metales, que también precipitan en una solución ácida por el hidrógeno sulfurado; también debe carecer de los cuerpos que descomponen el hidrógeno sólo en azufre y agua; á este número pertenecen los ácidos nítrico, nitroso y percloroso y clórico, los cromatos y las sales férricas. Cierta número de estos cuerpos se desaloja por la volatilización; los otros se hacen inofensivos reduciéndolos por medio del ácido sulfuroso. En seguida se precipita por el hidrógeno sulfurado, y redisolviendo por el amoniaco el sulfuro de arsénico se puede separarlo de los sulfuros de los demás metales.

Cuando la solución no contiene sino ácido arsenioso, se acidula por el ácido clorhídrico y se hace pasar por ella hidrógeno sulfurado; el exceso de ácido se expulsa por una corriente de ácido carbónico lavado. Se recoge el precipitado sobre un filtro seco á 110° se lava y se tara; se lava con agua sulfurosa y luego con agua pura; después de secar el filtro á 110° se moja primero con un poco de alcohol absoluto y se trata luego por el sulfuro de carbono, que quita el exceso de azufre. Después de secar á 110° el precipitado, contiene 60,98 por 100 de arsénico metálico.