

los perros). 3.^a Que las dosis de 5 y 6 gramos, dados fraccionalmente varias veces, días y varios días seguidos, suelen producir envenenamientos agudos rápidamente mortales. 4.^a No puede excluirse la posibilidad de envenenamientos criminales aun con dosis pequeñas y repetidas. 5.^a No puede decirse inocente de una manera absoluta el uso de los utensilios de cobre, ni tampoco puede decirse inocente el metal puro.

Para terminar este asunto, citaremos un recientísimo trabajo del Dr. Roger (*Revue de Médecine*, 7.^o año, núm. 11, pág. 888), en el cual se trata también acerca de la toxicidad de las sales de cobre, siendo sus conclusiones las siguientes: 1.^a Las sales de cobre son muy tóxicas cuando se inyectan directamente en el torrente circulatorio. 2.^a No son tan tóxicas cuando se emplean en uso interno, dependiendo la diferencia de los resultados de que parte del veneno se expulsa por los vómitos, parte se neutraliza en el estómago, especialmente en contacto de la glucosa, y otra parte se detiene y acumula en el hígado. 3.^a Las sales de cobre producen accidentes paralíticos, por lo general ascendentes, y determinan la muerte. La contractilidad de los músculos se pierde muy pronto, pero con síntomas principalmente nerviosos; de manera que tal envenenamiento no puede clasificarse entre los exclusivamente musculares.

Dosificación del cobre. — Puede emplearse el residuo que deja la deflagración, ó el licor resultante de tratar por el clorato de potasa y el ácido clorhídrico; en el último caso se precipita por el hidrógeno sulfurado, se redisuelve el precipitado de sulfuro de cobre en el ácido nítrico fumante, y se evapora hasta sequedad en una cápsula cubierta de porcelana ó de platino, calentando al principio suavemente y luego de pronto, para desalojar todos los compuestos volátiles del nitrógeno. El residuo es óxido cúprico, que no se puede pesar inmediatamente porque puede contener un poco de óxido cuproso si el precipitado sulfhídrico estaba mezclado con una cantidad demasiado grande de materias orgánicas; para suprimir esta causa de error, basta rociar el residuo con ácido nítrico concentrado, y calcinarlo de nuevo.

Para dosificar el cobre en las cenizas y en el residuo de la deflagración, se trata primero por el ácido nítrico diluido y se precipita después por el hidrógeno sulfurado; á partir de este momento, la operación se conduce como antes hemos dicho.

Cuando el licor no contiene otros cuerpos precipitables por la sosa, como los óxidos ferroso ó férrico, puede dejarse de tratar por el hidrógeno sulfurado y precipitar directamente la solución nítrica hirviendo por medio de la sosa. El precipitado de óxido cúprico se lava varias veces por decantación con agua hirviendo y se deseca en un fi.tro peque-

ño. El precipitado se calienta al rojo en un crisol de platino cubierto; la incineración del filtro se hace aparte en la tapadera; después de enfriar bajo un desecador de ácido sulfúrico se pesa el crisol; contiene 79,85 por 100 de cobre metálico. En caso de que el cobre estuviera mezclado con una sal ferrosa ó férrica, podría oxidarse el primero con la mezcla de clorato y ácido clorhídrico; precipitando antes el óxido férrico por el amoniaco, filtrando después, y precipitando luego en el líquido filtrado el óxido de cobre por la sosa. Pero como el óxido de hierro arrastra siempre consigo al precipitarse un poco de óxido de cobre, hay que redissolver el primer precipitado en el ácido clorhídrico, precipitar de nuevo por el amoniaco y repetir este tratamiento hasta que el líquido amoniacal filtrado no se colore de azul. Los licores amoniacales resultantes de estos tratamientos se mezclan con el primer líquido filtrado. Se tratan por la sosa.

Algunas veces se recurre á un procedimiento *colorimétrico* para determinar, á lo menos de una manera correlativa, la proporción de cobre que existe en los tejidos vegetales ó animales, cuando el hidrógeno sulfurado y la sosa no dan precipitados ponderables. Se diluyen hasta el mismo volumen los líquidos que se van á examinar, y luego se añade un volumen determinado de amoniaco, debiendo haber siempre un exceso de este reactivo; obtiéndose así matices que se comparan con los de líquidos que contengan proporciones determinadas de sales cúpricas. Ulex se vale como solución tipo de un líquido que contiene 1 centímetro de cobre por 100 centímetros cúbicos, y mide el volumen de agua que se ve obligado á añadir para obtener un matiz idéntico al de los líquidos que se han de examinar. Importa servirse para estos ensayos de tubos muy claros é incoloros, procedentes de una misma fábrica.

ANTIMONIO. — Puede ocurrir un envenenamiento en virtud del cual se exija responsabilidad profesional por haber dado, aun en dosis justa, á un enfermo un compuesto insoluble de antimonio, el cual inesperadamente pudiera producir síntomas tóxicos. Conviene saber que cuando los individuos á quienes se administra un preparado antimomial padecen de alguna inflamación gastro-intestinal ó hay dentro de su estómago sustancias en fermentación ácida, los compuestos antimoniales se hacen en gran manera solubles. Por consiguiente, si el perito tiene que informar sobre este asunto, debe hacer investigaciones para ver si existe alguna de estas particulares circunstancias, y resolver entonces la cuestión relativa á un envenenamiento de hecho accidental. El envenenamiento puede ocurrir por error, por suicidio ó por asesinato, debiendo estudiarse el famoso caso del Dr. Pritchard, cuyo proceso se vió en Glasgow en 1865. Fueron víctimas dos señoras, Mrs. Tay-

ler y Pritchard, falleciendo la primera el 25 de Febrero de 1864, haciéndose su exhumación á los treinta y tres días; y la segunda el 18 de Marzo de 1865, exhumándose el cadáver á los tres días. Conviene estudiar los casos referidos por Rabuteau. Uno fué de envenenamiento por equivocación del crémor tártaro con el tártaro estibiado, tomándose 1 gramo de éste y curándose el enfermo; otro fué otra tentativa de suicidio con 3 gramos, seguido de curación por vómitos pronto y abundantes; otro fué un suicidio con éxito mortal, con 2 gramos, y por último, otro sobrevino por error, tomando tártaro emético en vez de sulfato de magnesia, pero el intoxicado se curó.

No sabemos bajo qué forma se absorben las preparaciones antimoniales, y algunos hasta preguntan si en realidad se absorben. Los compuestos antimoniales solubles, lo mismo que los arsenicales, tomados al interior, se eliminan rápidamente por las orinas; nunca debe descuidarse el examen de esta secreción, pero debiendo advertir que es muy lenta la total eliminación del tóxico. El químico debe analizar el hígado, el pulmón y la sangre, pero no debe descuidar el examen de los materiales del vómito y del contenido del tubo intestinal, lo que es muchísimo más importante.

Reacciones características de los anillos y manchas de antimonio. — El anillo ó la mancha de antimonio que se obtiene con el aparato de Marsh debe someterse á las siguientes pruebas: se disuelve en ácido clorhídrico, al que se ha añadido un poco de ácido nítrico, y se desaloja con precaución el exceso de aceite. También se podría disolver directamente el sulfuro de antimonio en el ácido clorhídrico, pero teniendo mucho cuidado de expulsar por ebullición todo el gas sulfhídrico. Esta solución es la que se examina.

1. Ya sabemos que es característico el color naranja del precipitado producido por el hidrógeno sulfurado; que la solución contiene ácidos antimonioso ó antimónico. El precipitado será siempre trisulfuro, mezclado con azufre tan sólo en el último caso. Contendrá quintisulfuro cuando se haya mezclado con ácido tartárico la solución de percloruro. Antes de precipitar el líquido debe desembarazarse de todos los compuestos oxigenados del cloro ó del nitrógeno, etc.

Ya da Taylor suficientes indicaciones respecto al modo de conducirse el sulfuro de antimonio con los disolventes. Cuando se calienta con cianuro potásico, en contacto del aire ó en una corriente de ácido carbónico, el sulfuro de antimonio ó sus productos de oxidación por el ácido nítrico caliente, no se volatiliza el antimonio, y por tanto, no se forma depósito de este cuerpo. Pero cuando se calienta el metal ó una mezcla de sulfuro de antimonio y cianuro potásico en una corriente de hidrógeno, el antimonio se volatiliza, por lo menos en par-

te, y en los puntos fríos del aparato se forma un depósito que pudiera confundirse con el anillo arsenical.

El antimonio no da depósito metálico cuando se calientan sus compuestos con carbón en un tubo de cristal, ó con cianuro potásico ú oxalato sódico. Sin embargo, Dragendorff recomienda para reducir el antimonio de sus combinaciones el método de Zwenger para la reducción del arsénico (descrito en su *Manual de Toxicología*, traducción Serret, 1888, pág. 424 y siguientes). El metal así aislado puede disolverse en seguida en el ácido clorhídrico y someterse la solución á los reactivos, teniéndose la ventaja de que no se pierde antimonio por volatilización. El residuo que se obtiene después de calentar durante bastante tiempo con intensidad, se agota con agua, se lava bien el antimonio, etc. Por lo demás, el sulfuro de antimonio tampoco se reduce por completo al estado metálico con el oxalato de sosa. Si después de la reducción se agota el residuo por el agua, se filtra y se mezcla el líquido filtrado con ácido clorhídrico, prodúcese un abundante precipitado de sulfuro de antimonio, color de naranja; por eso conviene oxidar el sulfuro de antimonio con ácido nítrico concentrado antes de tratarlo por el oxalato.

2. Cuando no es demasiado ácida la solución clorhídrica de antimonio, da por el agua un precipitado blanco de oxiclورو, que se redisuelve con facilidad en el ácido tartárico, y puede precipitarse el antimonio con su color anaranjado característico.

3. Se evapora con precaución la solución de cloruro de antimonio para desalojar el exceso de ácido, y se vierte en la tapa bien lustrosa de un crisol de platino, colocando en ella una laminita de zinc ó de magnesio. El platino se recubrirá de una capa morena de antimonio; cuando los licores están demasiado concentrados se forma un precipitado negro ó pardo negruzco. Fresenius, á quien se debe este procedimiento, ha obtenido al cabo de un cuarto de hora una reacción de las más precisas con 1 centímetro cúbico de una solución que contenía 5 cienmiligramos de antimonio y 2 gotas de ácido. El límite de la sensibilidad parece ser 1/30000.

El ácido antimónico, el percloruro de antimonio y los ácidos diferentes del ácido nítrico no perturban la reacción. El cloruro de estaño daría en este caso una capa gris metálica que se redisuelve con facilidad á un calor suave en el ácido clorhídrico diluido, mientras que el antimonio resiste aún durante cierto tiempo á la acción de este ácido concentrado y caliente. La reacción hasta se hace más limpia si la solución contiene á la vez ambos metales; entonces la capa tiene un color negro parduzco menos oscuro. Pudiera separarse el estaño del antimonio por el ácido clorhídrico y luego redisolver el antimonio en el agua regia.

El arsénico no impide la reacción; parte de este metal se volatiliza en estado de cloruro; la otra no se adhiere al platino, sino que sobrenada en el líquido en estado de grumos de metal ó de hidruro sólido, que pueden aislarse con facilidad mecánicamente.

Caracteres diferenciales entre los anillos de arsénico y de antimonio. — Como quiera que muchos procedimientos dan en estado metálico el arsénico, el antimonio y algunos hasta el mercurio, resta demostrar de una manera cierta la naturaleza química del anillo ó mancha obtenida.

Estas diferencias son las siguientes:

1.^a El depósito arsenical tiene el aspecto de una capa tenue de un pardo metálico; el del antimonio es negro aterciopelado; el de mercurio se presenta á la lente en forma de gotitas. Los bordes están desvanecidos en el depósito antimonial y son cortados en el arsenical. El anillo arsenical no se produce generalmente sino detrás de la parte calentada; el hidrógeno antimonial se descompone más fácilmente, por lo que con frecuencia se obtiene un anillo á cada lado de la parte calentada del tubo. El anillo arsenical presenta algunas veces dos partes distintas, la una mate y parduzca y la otra más brillante, que corresponden á dos modificaciones, las cuales no tienen el mismo grado de volatilización.

2.^a Calentando el anillo arsenical en una corriente de hidrógeno ó de otro gas cualquiera no oxidante, debe volatilizarse con facilidad; calentándolo en contacto del aire se transforma en ácido arsenioso, que se deposita en las partes frías del tubo en forma de un barniz cristalino muy refringente y compuesto de octaedros ó tetraedros, cuando se examina con la lente. El mismo anillo puede servir para estos dos ensayos.

El antimonio se volatiliza con mucha más dificultad en la corriente de hidrógeno; antes de volatilizarse se funde y forma pequeñas esferas, visibles con la lente; calentándolo al contacto del aire, se transforma en un polvo amorfo de óxido de antimonio. El mercurio no se oxida en contacto del aire. Volatilizando una huella de arsénico se percibirá un olor aliáceo muy característico que no presentan el antimonio ni el mercurio.

3.^a Una solución de hipoclorito de sosa hace desaparecer la mancha arsenical casi en el momento del contacto; el antimonio no se disuelve ni se desprende sino mecánicamente. Si una mancha contiene á la vez ambos metales, se verá que los bordes (más ricos de arsénico) se disuelven y el centro permanece intacto.

4.^a La mancha arsenical se transforma en una mancha amarilla de sulfuro de arsénico cuando se moja con sulfuro amónico y se eva-

pora con frecuencia; el antimonio se transforma en este caso en una mancha anaranjada. El sulfuro de arsénico es insoluble en el ácido clorhídrico de mediana concentración; por el contrario, el sulfuro de antimonio se disuelve en este caso. También se puede transformar un anillo en sulfuro haciendo atravesar por el tubo una corriente de hidrógeno sulfurado y calentando ligeramente detrás del sitio donde se ha formado la mancha (Fresenius y Pettenkofer). Si se hace pasar en seguida una corriente seca de ácido clorhídrico, el sulfuro de arsénico no será atacado, al paso que el sulfuro de antimonio se volatilizará en forma de cloruro.

5.^a Una gota de ácido nítrico de 1,3 de densidad disuelve á la vez al arsénico y al antimonio. Si la solución se ha hecho en frío, transformado el arsénico en ácido arsenioso, dará con el nitrato de plata amoniacal un hermoso precipitado amarillo de arsenito de plata, en cuanto se neutralice el líquido. También se puede neutralizar exactamente la solución por el amoníaco y añadir después el nitrato de plata. El antimonio no precipita en estas condiciones. El hidrógeno sulfurado produce un precipitado amarillo con el arsénico y rojo anaranjado con el antimonio. Las manchas producidas en una placa de porcelana convienen, sobre todo, para estos ensayos; pero nunca hay que emplear demasiado ácido, porque ante la evaporación es más enérgica la reacción y se obtendría ácido arsénico, que precipita de color rojo ladrillo con el nitrato de plata.

6.^a Se disuelve un anillo arsenical un poco grande en ácido clorhídrico hirviendo, al que se añade un poco de clorato potásico; después de enfriarse esta solución se le añade un poco de ácido tartárico, amoníaco y cloruro de amonio; al cabo de algunas horas se filtra si no queda limpia, y se echa en ella mixtura de magnesia. El ácido arsénico precipita en estado de arseniato amónico-magnésico, del que puede extraerse un metal siguiendo el procedimiento de Zwenger. El antimonio queda en el licor; se precipita acidulando el líquido filtrado por el ácido clorhídrico y haciendo pasar por él una corriente de hidrógeno sulfurado, que da origen á un precipitado color naranja de sulfato de antimonio.

7.^a El ozono transforma rápidamente la mancha arsenical del ácido arsénico que enrojece el papel de tornasol; el antimonio solo se oxida con lentitud y su producto no enrojece el tornasol. Esta reacción, recomendada por Schönbein, se hace colocando bajo una campana con un trozo de fósforo húmedo la placa de porcelana en que se encuentra la mancha arsenical. Los productos de oxidación darán con el hidrógeno sulfurado un precipitado amarillo ó rojo, según se trate del arsénico ó del antimonio.

8.^a Lassaigne hizo notar que los vapores de yodo colorean las man-

chas arsenicales al principio de blanco amarillento y luego de pardo; la mancha se vuelve incolora cuando se calienta débilmente en contacto con el aire. Echando hidrógeno sulfurado en el sitio que ocupaba, produce sulfuro de arsénico amarillo, soluble en el amoniaco. En las mismas circunstancias, el antimonio se vuelve primero de un color carmelita y luego anaranjado; el hidrógeno sulfurado produce una mancha roja anaranjada, que no desaparece con el amoniaco.

9.^a— Los vapores de bromo obran como los de iodo; la mancha de arsénico al principio se vuelve amarilla, la del antimonio anaranjada; ambas se decoloran en contacto con el aire, y el hidrógeno sulfurado se conduce con ellas como con los ioduros. Para hacer reaccionar estos dos metaloides, basta colocar bajo una campana la placa de porcelana con la mancha y el frasco de reactivo destapado. Cuando se tiene disponible poca cantidad de materia, el perito puede limitarse á las reacciones 3.^a, 5.^a y 6.^a, que son las más importantes.

Electrolisis del arsénico y del antimonio. — Este método, el más sensible de todos, exige que los reactivos que se empleen se sometan previamente á una comprobación para evidenciar la ausencia de arsénico ó de antimonio. En un tubo en U de unos 30 gramos de cabida se echa ácido sulfúrico puro y el líquido que se va á examinar. Una de las ramas de este tubo está cerrada con un tapón que tiene tres agujeros; por el primero pasa un alambre aislado, terminado en una lámina de platino, que comunica con el polo negativo de una pila de Grove de 125 milímetros ó de otra pila de la misma fuerza; por el segundo agujero se introduce un tubo de embudo que llega hasta el fondo, y por el tercero un tubo de desprendimiento. El hidruro de arsénico ó el de antimonio sale por este último tubo, se deseca en uno de cloruro de calcio y se descompone por medio del calor como en el aparato de Marsh. La rama abierta del tubo en U recibe el electrodo positivo de la pila. Las sustancias orgánicas no dificultan la reacción, porque basta añadir un poco de alcohol para hacer caer la espuma. Bloxam modificó el aparato para el caso en que se tengan á disposición masas considerables de líquido.

Se vale de una campana tubulada, cerrada en su parte inferior por una hoja de papel pergamino; el papel tiene tres agujeros como el del tubo en U; la campana llena del líquido sospechoso descansa en un cilindro que contiene agua acidulada con ácido sulfúrico y una lámina de platino que comunica con el polo positivo de la pila. La sensibilidad de este procedimiento es grandísima, por lo menos de 76 cienmiligramos. El líquido no debe contener cloruro metálico, ni demasiado ácido clorhídrico; el ácido arsénico debe primero reducirse al estado de ácido arsenioso. El antimonio se transforma parcialmente

en hidrógeno antimoniado; los demás metales permanecen en el líquido en estado metálico, y pueden investigarse después.

Dosificación del antimonio. — El perito puede dosificar el antimonio precipitando por el hidrógeno sulfurado, pero sin descuidar ninguna de las precauciones que hemos indicado en el párrafo relativo á la dosificación del arsénico. Cuando el licor debe diluirse antes de emplear el gas, es menester tener cuidado de añadir ácido tartárico. Es preciso calentar con precaución, porque las soluciones de cloruro pueden perder al evaporarse una parte de la sal, que es arrastrada por el vapor de agua; el precipitado que se forma en caliente se volverá más denso; se deseca y se trata por el de sulfuro de carbono, que disuelve el exceso de azufre. Es muy difícil quitarle toda el agua que encierra á la temperatura de 100°; se consigue con más facilidad colocándolo en una capsulita de porcelana introducida en un tubo, que se calienta mientras por él atraviesa una corriente de gas carbónico. Conviene convencerse de que en el precipitado no hay exceso de azufre, bastando para ello disolverlo en el ácido clorhídrico; si se ha operado bien, la solución será transparente.

Bunsen dice que es preferible dosificar el antimonio en estado de ácido hipoantimónico. Para ello basta calentar el sulfuro con 30 ó 50 veces su peso de óxido mercúrico precipitado; se modera la acción del calor en cuanto se desprenden vapores grises, y se calienta de golpe con agua de la lámpara de esmaltar cuando todo el mercurio se ha volatilizado. Cien partes de trisulfuro de antimonio corresponden á 71,47 de metal, y 100 de ácido hipoantimónico contienen 78,98 de antimonio.

ZINC. — El sulfato de zinc, conocido en el comercio con el nombre de vitriolo blanco ó caparrosa blanca, hase administrado muchas veces con intento criminal; el cloruro, el ioduro, el óxido y el hidrocarbato de zinc han dado margen á equivocaciones. Estas sales se emplean en Medicina, fotografía y pintura. El mismo zinc metálico ha producido accidentes cuando se ha puesto en contacto con sustancias alimenticias y bebidas (vino, agua, etc.). Los vapores que se desprenden en cierto número de operaciones metalúrgicas, así como las aguas que se escurren de techumbres recubiertas por planchas de este metal, se ha dicho algunas veces que producen intoxicaciones. Tienen menor interés para nosotros los siguientes compuestos: el óxido de zinc, que entra en la composición de ciertos colores, como el verde de Rinmann; el acetato, el valerianato, el ferrocianuro y el cianuro de zinc, que se emplean en Medicina; el oxiclорuro, que sirve para empastar los dientes. El zinc forma parte de la composición de algunas