

Tesis de Posgrado

Investigaciones sobre la existencia normal del arsénico en el organismo humano

Schaefer, Guillermo F.

1904

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Schaefer, Guillermo F.. (1904). Investigaciones sobre la existencia normal del arsénico en el organismo humano. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0046_Schaefer.pdf

Cita tipo Chicago:

Schaefer, Guillermo F.. "Investigaciones sobre la existencia normal del arsénico en el organismo humano". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1904. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0046_Schaefer.pdf

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES



INVESTIGACIONES

SOBRE

LA EXISTENCIA NORMAL DEL ARSÉNICO

EX EL ORGANISMO HUMANO

TESIS

Presentada á la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

PARA OPTAR AL GRADO DE

DOCTOR EN QUÍMICA

POR EL EX-ALUMNO

GUILLERMO F. SCHAEFER

QUÍMICO DE 1.^o DE LA OFICINA QUÍMICA NACIONAL.

DIRECTOR DE LA OFICINA QUÍMICA DE LA FARMACIA Y DROGUERIA DIEGO GIBSON



BUENOS AIRES

1926 • IMP. J. H. KIDD Y CIA., RECONQUISTA 274

1904



La Facultad no se hace solidaria de las
opiniones manifestadas en las tesis.

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

DECANO

Ingeniero EDUARDO AGUIRRE

VICE-DECANO

Doctor ILDEFONSO P. RAMOS MEJÍA

DELEGADOS AL CONSEJO SUPERIOR UNIVERSITARIO

Decano Ing. EDUARDO AGUIRRE Ing. JUAN F. SARHY
Ing. LUIS A. HUERGO Suplente Dr. ATANASIO QUIROGA

ACADÉMICOS HONORARIOS

Ingeniero EMILIO ROSETTI Ingeniero FRANCISCO LAVALLE

ACADÉMICOS TITULARES

Ing. EDUARDO AGUIRRE	Dr. RAFAEL RUIZ DE LOS LLANOS
Dr. ILDEFONSO P. RAMOS MEJÍA	Dr. JUAN J. J. KYLE
Ing. LUIS A. HUERGO	Ing. JUAN F. SARHY
Ing. GUILLERMO WHITE	Dr. EDUARDO L. HOLMBERG
Ing. SANTIAGO BRIAN	Dr. CARLOS M. MORALES
Dr. MANUEL B. BAHIA	Dr. ATANASIO QUIROGA
Ing. JUAN PIROVANO	Ing. EMILIO PALACIO
Ing. OTTO KRAUSE	

SECRETARIO

Ingeniero PEDRO J. CONI.

PROFESORES TITULARES

Complementos de Aritmética y Álgebra.....	Ing. JUAN DE LA CRUZ PUIG.
Trigonometría y Complementos de Geometría ..	Ing. JOSÉ S. SARHY.
Complementos de Física y manipulaciones.....	Dr. MANUEL B. BAHIA.
Complementos de Química.....	Dr. JUAN J. J. KYLE.
Dibujo lineal y á mano levantada.....	Ing. CARLOS PAQUET.
Álgebra Superior y Geometría Analítica.....	Ing. CARLOS D. DUNCAN
Geometría Proyectiva y Descriptiva.....	Ing. JUAN F. SARHY.
Cálculo Infinitesimal (1er Curso).....	Dr. ILDEFONSO P. RAMOS MEJÍA.
Química Analítica y Aplicada.....	Dr. ATANASIO QUIROGA.
Construcción de Edificios.....	Ing. JUAN ROSPIDE
Dibujo de lavado de planos.....	Ing. ARMANDO ROMERO.
Cálculo Infinitesimal (2.º Curso)	Dr. ILDEFONSO P. RAMOS MEJÍA.
Estática Gráfica	Ing. EDUARDO BRCHER.
Geometría Descriptiva Aplicada.....	Ing. LORENZO AMESPIL.
Topografía.....	Ing. EMILIO PALACIO.
Dibujo de Ornato.....	Don JOSÉ CARMIGNANI.
Caminos ordinarios y Materiales de construcción	Ing. EMILIO PALACIO.
Mecánica Racional.....	Dr. CARLOS M. MORALES.
Química Analítica y Aplicada.....	Dr. ATANASIO QUIROGA.
Cálculo de las construcciones.....	Ing. EMILIO CANDIANI.
Resistencia de Materiales.....	Ing. JULIO LABARTHE.
Mineralogía y Geología.....	Ing. EDUARDO AGUIRRE.
Arquitectura	Ing. HORACIO PEREYRA.
Construcciones de Mampostería.....	Ing. VICENTE CASTRO.
Tecnología del Calor.....	Ing. EDUARDO AGUIRRE.
Hidráulica.....	Ing. JULIAN ROMERO.
Geodesia	Ing. LUIS J. DELLEPIANE.
Teoría de los Mecanismos.....	Ing. OTTO KRAUSE.
Arquitectura.....	Ing. PABLO HARY.
Teoría de la Elasticidad.....	Ing. JORGE DUCLOUT.
Electrotécnica.....	Dr. MANUEL B. BAHIA.
Construcción de Máquinas.....	Ing. OTTO KRAUSE.
Arquitectura.....	Ing. EDUARDO M. LANÚS.
Hidráulica Agrícola é Hidrología.....	Ing. AGUSTIN MERCAU.
Construcciones de Arquitectura.....	Ing. DOMINGO SELVA.
Geometría Descriptiva para Arquitectos.....	Ing. MARIANO CARDOSO.
Construcciones de Puentes y Techos.....	Ing. FERNANDO SEGOVIA.
Puertos, Canales, etc.....	Ing. EMILIO CANDIANI.
Ferrocarriles.....	Ing. ALBERTO SCHNEIDEWIND.
Botánica.....	Dr. EDUARDO L. HOLMBERG.
Zoología.....	Dr. ANGEL GALLARDO.
Química Orgánica.....	Dr. FRANCISCO BOSQUÉ Y REYES.
Tecnología Mecánica.....	Ing. OTTO KRAUSE.
Arquitectura.....	Arq. ALEJANDRO CRISTOPHERSEN.
Dibujo de Figura.....	Don ERNESTO DE LA CÁRCOVA.
Modelado	Don TORCUATO TASSO.
Proyectos, Dirección de Obras, Legislación	Ing. MAURICIO DURRIET.

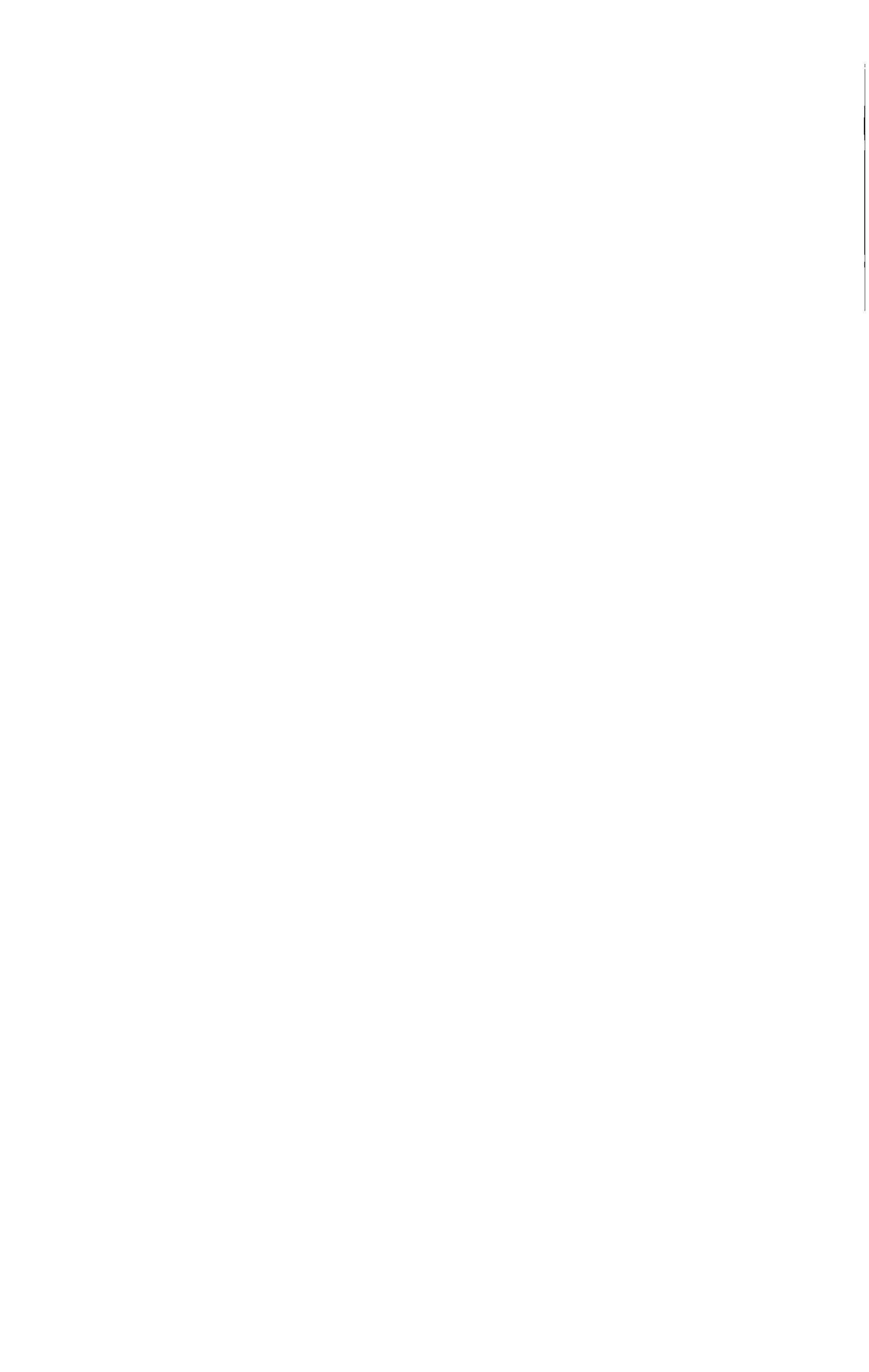
PROFESORES SUSTITUTOS

Complementos de Aritmética y Algebra	Dr. IGNACIO AZTIRIA.
Trigonometría y Complementos de Geometría.....	Ing. FRANCISCO ALRIC.
	Dr. IGNACIO AZTIRIA.
Complementos de Física y manipulaciones.....	Ing. ARMANDO ROMERO.
	Don JUAN N. HUBERT.
Complementos de Química.....	Dr. FRANCISCO P. LAVALLE.
	Dr. ENRIQUE HERRERO DUCLOUX.
Dibujo lineal y á mano levantada.....	Ing. ALFREDO OLIVERI.
Algebra Superior y Geometría Analítica.....	Dr. IGNACIO AZTIRIA.
Geometría Proyectiva y Descriptiva.....	Ing. JUAN ROSPIDI.
Cálculo Infinitesimal (1er Curso).....	Ing. OCTAVIO S. PICO.
	Ing. JOSÉ A. MEDINA.
	Dr. FRANCISCO BOSQUÉ Y REYES.
Química Analítica y Aplicada.....	Dr. ENRIQUE FYNN.
	Dr. MIGUEL PUIGGARI.
Construcción de Edificios.....	Ing. MAURICIO DURRIE.
Dibujo de lavado de planos.....	Ing. ALFREDO J. ORFILA.
Cálculo Infinitesimal (2º Curso).....	Ing. OCTAVIO S. PICO.
	Ing. CARLOS WALTERS.
Estática Gráfica.....	Ing. JUAN DARQUIER.
Geometría Descriptiva aplicada.....	Ing. HORACIO PEREYRA.
Topografía.....	Agr. ALEJANDRO OLAZABAL.
Dibujo de Ornato.....	Don ROBERTO FINCATI.
Caminos ordinarios y Materiales de construcción	Ing. EUGENIO SARRADAYROUSE.
Mecánica Racional.....	Ing. MANUEL A. VILA.
Cálculo de las Construcciones.....	Ing. ALFREDO J. ORFILA.
Resistencia de Materiales.....	Ing. ATANASIO ITURBE.
Minerología y Geología.....	Agr. CRISTÓBAL HICKEN.
Arquitectura.....	
Construcciones de Mampostería.....	Ing. SALVADOR VELASCO.
	Ing. CARLOS WALTERS.
Tecnología del Calor.....	Ing. EVARISTO V. MORENO.
Hidráulica.....	Ing. TOMÁS GONZÁLEZ ROURA.
Geodesia.....	Ing. SALVADOR VELASCO.
Teoría de los Mecanismos.....	Dr. CLARO C. DASSEN.
Arquitectura.....	
Teoría de la Elasticidad.....	Ing. EDUARDO LATZINA.
Electrotécnica.....	Ing. GUILLERMO E. COCK.
	Don JUAN N. HUBERT.
Construcción de Máquinas.....	Ing. SEBASTIAN GHIGLIAZZA.
	Ing. EDUARDO LATZINA.
Arquitectura.....	
Hidráulica Agrícola é Hidrología.....	Ing. ALEJANDRO FÓSTER.
Construcciones de Arquitectura.....	Ing. ALFREDO GALTERO.
Geometría Descriptiva para Arquitectos.....	Ing. BENITO MAMBERTO.
Construcción de Puentes y Techos.....	Ing. AGUSTIN MERCAU.
	Ing. SEBASTIAN GHIGLIAZZA.
Puertos, Canales, etc.....	Ing. FERNANDO SEGOVIA.
Ferrocarriles.....	Ing. ARTURO M. LUGONES.
Botánica.....	Agr. CRISTÓBAL HICKEN.
Zoología.....	Dr. ANGEL GALLARDO.
Química Orgánica.....	Don LUIS RUIZ HUIDOBRO.
	Dr. ENRIQUE FYNN.
Tecnología Mecánica.....	Ing. EDUARDO VOLPATTI.
Arquitectura.....	
Dibujo de Figura.....	Don CARLOS P. RIPAMONTE.
Modelado.....	Don JOSÉ V. FERRER.
Proyectos, Dirección de Obras, Legislación.....	Ing. ICHILIO CHIOCCI.
Matemáticas Superiores.....	Dr. CLARO C. DASSEN.
Complemento de Matemáticas.....	Ing. MAURICIO DURRIE.

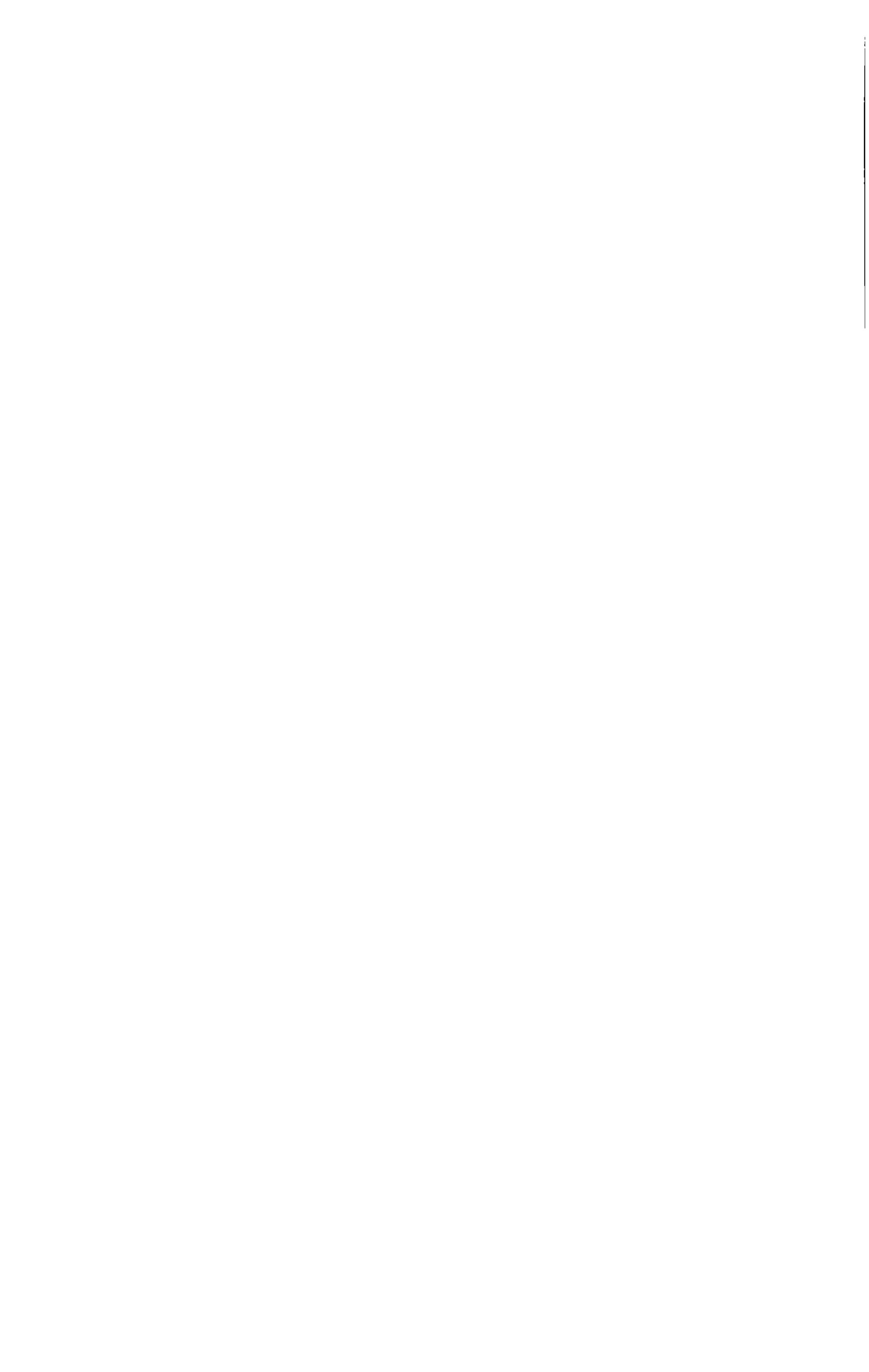


PADRINO DE TESIS

Prof. Don LUIS RUIZ HUIDOBRO.



A mis Padres.



SEÑORES ACADÉMICOS:

SEÑORES PROFESORES:

El presente modesto trabajo que tengo el honor de someter á vuestro ilustrado criterio, fruto de las eruditas lecciones y provechosos consejos que de vosotros he recibido, sólo tiene por objeto contribuir aunque en pequeño á esclarecer la tan debatida cuestión de la existencia normal del arsénico en el organismo humano.

A pesar de que sólo he extendido mis investigaciones al organismo del hombre, por ser el que revestía mayor interés, me he visto, sin embargo, en la obligación de mencionar igualmente por su relación íntima, la historia de la existencia del arsénico en los animales y vegetales.

Consciente de la delicadeza del asunto que trato, creí no deber omitir ninguna precaución para eliminar toda causa de error ó de posible contaminación por el arsénico.

Las conclusiones que me atrevo á formular, se refieren como es de suponerse sólo al limitado número de casos que he examinado, faltando aun muchísimo que hacer para arribar á conclusiones más generales.

Antes de proceder á la descripción permitidme expresar mi más sincero agradecimiento al distinguido Químico, Prof. Don Luis Ruiz Huidobro, por el honor que me dispensa al acompañarme en mi última prueba.

Al Señor Rector del Colegio Nacional Central, Don Enrique de Vedia, agradezco profundamente el haberme cedido amablemente el Laboratorio de Química de dicho Establecimiento, para efectuar en él parte de mis trabajos, así como á los Doctores Cabred, Darquier, Bachmann, Beatti, Elizalde, Borda, Viñas y Sr. Zabala, por las atenciones que han tenido para conmigo.

SUMARIO

- I. RESEÑA HISTÓRICA.
- II. ELEMENTOS BIOGENÉSICOS.
- III. ORIGEN, LOCALIZACIÓN Y ELIMINACIÓN DEL ARSÉNICO EN EL ORGANISMO.
- IV. PURIFICACIÓN Y COMPROBACIÓN DE LOS REACTIVOS.
- V. DESTRUCCIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA Y SEPARACIÓN DEL ARSÉNICO.
- VI. RECONOCIMIENTO DEL ARSÉNICO POR EL APARATO DE MARSH.
- VII. CONCLUSIONES.

Reseña Histórica

La existencia normal del arsénico en el organismo fué entrevista, ya en el año 1838, por Couerbe y Orfila. El 30 de Octubre de dicho año Orfila deposita en la Academia Real de Medicina, un pliego cerrado, redactado por él bajo el dictado de Couerbe. En dicha comunicación Couerbe declara por vez primera que el cuerpo del hombre en putrefacción contiene arsénico. No afirma, sin embargo, en la misma nota, que pueda preexistir en el cuerpo no putrefacto, sino que más bien cree que el arsénico se forma durante la putrefacción. Pero poco tiempo después cambia de opinión y sostiene que el arsénico existe en los huesos de los cadáveres no putrefactos.

El 24 de Noviembre de 1839, Orfila en una nota dirigida á la misma Academia, admite la existencia del arsénico en los huesos humanos, pero sostiene que las vísceras del hombre no contienen ni rastros del metaloide. Couerbe, hacia el fin del mencionado año, en una carta remitida á la Academia de Ciencias afirma, sin producir ninguna prueba, que el arsénico está contenido en los huesos al estado de arseniato de cal, que se produce á medida que la carne se vá descomponiendo. M. Devergie ⁽¹⁾, en 1840, anuncia que no sólo los huesos encierran

(1) M. Devergie: Médecine légale. 2 ed. t. III, p. 449.

una proporción notable de arsénico, sinó que también existe en los músculos, aunque en cantidad sumamente débil. En Setiembre del mismo año M. Andouard de Bèziers comunica no haber podido encontrar arsénico en los huesos humanos.

Orfila, en numerosas experiencias que efectuó en 1840, no consiguió extraer de los huesos humanos el más mínimo vestigio de arsénico, á pesar de haber procedido de una manera idéntica que en sus anteriores investigaciones. Su procedimiento consistía en calcinar los huesos hasta obtener un residuo blanco grisáceo y tratarlo por el ácido sulfúrico concentrado. El 3 de Noviembre de 1840 dirige á la Academia Real de Medicina un pliego cerrado, que fué abierto el 13 de Junio de 1841 y en el que establece que los huesos no contienen arsénico.

Los miembros de la Comisión del Instituto, nombrada para verificar la existencia normal del arsénico, en la creencia de que durante la calcinación de los huesos, el arseniato de calcio que suponían contenido en éstos, podría ser reducido, emplearon otro procedimiento de destrucción. Trataron los huesos con ácido clorhídrico para disolver la parte calcárea, precipitaron la solución por el ácido sulfúrico, lavando el precipitado y evaporaron á sequedad los líquidos reunidos. La parte insoluble (gelatina) fué carbonizada y los líquidos provenientes de la lixiviación del carbón, se reunieron á los anteriores é introducidos en el aparato de Marsh, no dieron el menor vestigio de arsénico.

En vista de esto la Comisión compuesta por Dumas, Regnault, Boussingault y Thenard en su novena conclusión establece que: “en cuanto al arsénico que se había anunciado en el cuerpo del hombre al estado normal, todas las experiencias que hemos hecho, tanto sobre la carne muscular como sobre los huesos, nos han dado resultados negativos”. (1)

M. Flandin y Danger acusan á Orfila de haber desconocido la naturaleza de las manchas que obtuvo en sus primeras in-

(1) Comp. rend. 1841, t. XII, p. 1076-1109.

vestigaciones, pero él replica que las tales manchas eran física y químicamente arsenicales. Tampoco puede afirmarse que el arsénico hubiese sido introducido por el ácido sulfúrico empleado en el tratamiento de los huesos calcinados, pues se efectuaban experiencias comparativas con carbonato de calcio, usando la misma cantidad de ácido sulfúrico y en ningún caso obtuvo vestigios de dicho metaloide. Para Orfila esta cuestión del arsénico llamado *normal*, ha quedado uno de los misterios de los más impenetrables.

El fallo de la Comisión del Instituto, compuesta por los más eminentes químicos de aquella época, fué acatado universalmente y la no existencia del arsénico normal era juzgada como cosa resuelta. Debido á esta causa, despertaron un grandísimo interés las investigaciones iniciadas en 1899 por M. Armando Gautier, ⁽¹⁾ estableciendo que el arsénico es un constituyente normal del organismo.

M. A. Gautier fué conducido á efectuar sus experiencias basándose en un gran número de casos que prueban la existencia simultánea del arsénico y del iodo, tanto en el reino mineral como en el orgánico. Kossmann, Chatin, Filhol, Bourcet, etc., han encontrado á menudo el arsénico en compañía con el iodo en varias aguas minerales y A. Gautier en las algas, acompañado igualmente del iodo. Existiendo el iodo en la tiroiodina, zimasa del cuerpo tiroides, el mencionado autor creyó que no sería extraña la presencia del arsénico en dicha glándula. Partiendo de esta base y observando que la medicamentación arsenical es muy eficaz en las anemias y sobre todo en la enfermedad de Basedow, dedujo que el arsénico debía formar parte de alguno de nuestros órganos y especialmente del cuerpo tiroides.

Sus concepciones teóricas fueron plenamente confirmadas por la experiencia, pues encontró el arsénico de una manera constante en el cuerpo tiroides de los herbívoros, de los carní-

(1) Comp. rend. de l'Acad. des Sc. 1899. t. CXXIX. p. 929.

voros y del hombre y en menor proporción en el timo y en el cerebro y solo vestigios en la piel. En 127 gr. de cuerpo tiroides humano halló aproximadamente un milígramo de arsénico, ó sea $\frac{1}{127.000}$ del peso de la tiroides fresca y un treinta y dos milésimo del peso al estado seco.

M. A. Gautier, observando las analogías existentes entre el arsénico y el fósforo, pensó que el primero debía hallarse en la célula bajo la misma forma activa que el segundo elemento, es decir, al estado de nucleína, constituyendo los núcleos celulares y las granulaciones basófilas del protoplasma. Además apoyaban á esta idea las experiencias de numerosos sabios que constataban que las sustancias metálicas, especialmente las de peso atómico elevado, una vez introducidas en la sangre, se fijaban de preferencia sobre los núcleos celulares.

En vista de esto, investigó el arsénico en las nucleínas del cuerpo tiroides de carnero, por medio de la digestión péptica, que las deja intactas, operando de la manera siguiente: 100 g. del cuerpo tiroides picado, tratado con agua acidulada al $\frac{1.5}{1000}$ y 0,5 g. de pepsina muy activa, se digiere lentamente á 38°. C. Al cabo de cincuenta y seis horas solo queda un residuo constituido por una sustancia pulverulenta, color gris de hierro (al parecer muy iodada), mezclada con fibras elásticas, tejidos queratínicos y un poco de grasa. Por filtración se separan las peptonas que se han formado durante la digestión y que pasan en el líquido filtrado, de las nucleínas que quedan en el residuo. Este, previo lavaje, se trata á 35° con amoníaco muy diluido, que disuelve las nucleínas; de la solución filtrada se las precipita por el ácido acético y por último se filtra y lava.

Ha buscado entonces el arsénico tanto en las peptonas como en las nucleínas, así separadas. Las peptonas fueron encontradas completamente exentas de arsénico, mientras que con 1, 21 g. de nucleína seca (correspondiente á 100 g. de cuerpo tiroides de carnero fresco) obtuvo un magnífico anillo de arsénico.

M. Gautier ⁽¹⁾ constató la presencia del arsénico en los siguientes órganos:

	As. en mg.
100 gr. de cuerpo tiroides humano.....	0,75
42 " " pelo rubio de hombre.....	Vestigios
55 " " " castaño de mujer.....	Vestigios
150 " " cuernos de buey.....	algo inferior á
300 " " glándula mamaria de vaca.....	0,40
2 litros de leche de vaca.....	Vestigios
200 gr. de hueso fresco de pata de carnero, privado de su médula	Vestigios
148 " " piel fresca de cerdo.....	Vestigios
Timo de cordero.....	Vestigios

En el cuerpo tiroides de los animales encuentra cantidades de arsénico algo menores que en el humano. En cuanto al cerebro humano, evidenció en él cantidades variables de arsénico, así, en un niño obtuvo 0,4 mg. de 310 gr. de cerebro y en un recién nacido apenas halló vestigios operando sobre 280 g. de cerebro. No ha podido descubrir el menor vestigio de arsénico en 500 g. de materia cerebral de mujer, en 320 g. de cerebro de un nacido muerto y en el de un feto.

M. Gautier no ha conseguido extraer arsénico de los siguientes órganos: 160 g. de testículo de macho cabrio, 280 g. de testículo de caballo, 500 g. de testículo de toro, 200 g. de lehecillas de arenque, 100 g. de hipófisis de carnero, 150 g. de glándula parótida de buey, 150 g. de pancreas de buey, 195 g. de mucosa de estómago de cerdo, 560 g. de intestino grueso y delgado de mujer, 130 g. de tejido celular muy adiposo, rico en linfáticos, adherente al intestino delgado de mujer, 500 g. de tejido celular subcutáneo, 300 g. de ovarios de vaca, 400 g. de útero de vaca, 250 g. de médula huesosa de ternero, 5 litros de orina humana y por último no lo encontró tampoco en el hígado, riñones, músculos y cápsulas suprarrenales. En 260 g. de materia fecal humana halló ínfimos vestigios de arsénico.

(1) Compt. rend. d. l' Acad. des Sc. 1900. t. CXXX. p. 284.

La sangre, que es la que forzosamente debe transportar el arsénico hacia el cuerpo tiroides y los otros órganos arsenicales, lo contiene á una dilución mayor de $\frac{1}{20.000.000}$ parte de su peso ó sea 0,05 mg. por kilogramo. No sucede lo mismo con la sangre menstrual, en la cual M. Gautier ⁽¹⁾ lo encontró en la proporción de 0,17 á 0,33 mg. por kilogramo. La sangre de menstruos anormales anémicas, no contiene arsénico.

C. Hödlmoser ⁽²⁾ repitió los ensayos de Gautier sobre el cuerpo tiroides y el hígado humanos, con resultados negativos en su mayor parte. Hace constar que, en los 19 casos que estudió, obtuvo algunas veces anillos arsenicales apenas perceptibles, tanto en el cuerpo tiroides como en el hígado.

Para verificar sus resultados hizo experiencias con hígados, á los que añadió 1, 2 y 3 c. c. de una solución valorada de arsénico (1 c. c. = 0.000 582 g. de $As_2 O_3$), obteniendo anillos sensiblemente iguales á la cantidad teórica calculada, pero siempre menores, llegando á sacar en uno de los anillos una diferencia de 0,000 3 g. de As. Esta cantidad, aunque pequeña, es relativamente grande, tratándose de la investigación del arsénico normal, que se avalúa en centésimos y milésimos de milígramo.

En vista de los resultados dudosos obtenidos, experimentó nuevamente con el cuerpo tiroides y el hígado de 15 individuos, muertos de diferentes afecciones. No obtuvo el menor vestigio de arsénico.

E. Knecht y W. F. Dearden ⁽³⁾, en Marzo de 1901, encontraron vestigios de arsénico en 5 g. de pelos de individuos normales, pero no indican si comprobaron previamente la pureza de los reactivos que emplearon.

K. Cerný ⁽⁴⁾, á principios de 1902, dá á conocer los siguien-

(1) *Comp. rend de l'Acad. des Sc.* 1900. t. CXXXI. p. 361.

(2) *Zeitschrift. für physiologische Chemie.* 1901 t. XXXIII. p. 329.

(3) *The eliminat. of Arsenic through the hair and its relation to arsen. poison.* *Lancet.* 3 Marzo 1901.

(4) *Zeitschrift. für physiologische Chemie* 1902 t. XXXIV. p. 408.

tes casos por él ensayados durante un período de 1 ½ año. De 6 ensayos de cuerpo tiroides humano, 4 dieron resultados positivos y de 14 ensayos simultáneos de cuerpo tiroides é hígado humanos, ambos en cantidades aproximadamente iguales, en 9 constató vestigios de arsénico, repartido así: 5 veces en el cuerpo tiroides y 4 en el hígado, no manifestándose correspondencia respecto á la presencia simultánea del arsénico en el cuerpo tiroides y en el hígado de un mismo caso.

Obtuvo resultados negativos en 3 ensayos de timo humano. También extendió sus investigaciones sobre el cuerpo tiroides, timo y pelo de los animales. De 3 ensayos de cuerpo tiroides, de cerdo, uno dió vestigios y en el cuerpo tiroides y timo de carnero, no encontró arsénico, pero el timo de buey le dió resultado positivo.

Por comparación con anillos obtenidos con cantidades conocidas de arsénico, constató que en los casos en que se trataba de rastros manifiestos de arsénico, éste no excedía de $\frac{1}{100}$ mg.

La presencia de estas mínimas cantidades de arsénico en los órganos animales y humanos, no sorprenden en manera alguna al autor, pues se encuentran vestigios de dicho metaloide en toda la naturaleza y además por ser muy usadas las preparaciones arsenicales en los distintos ramos de la industria.

De las observaciones anteriores, Cerný deduce, de acuerdo con Hödlmoser, que pueden existir vestigios de arsénico en el organismo animal (asi como en toda la naturaleza), pero que no puede desempeñar ningún rol en el organismo, sobre todo no siendo constante su presencia.

La contradicción de sus resultados con los obtenidos por Gautier, no alcanza á explicarla satisfactoriamente, ni aun admitiendo que pudieran influir condiciones geológicas diferentes.

E. Ziemke ⁽¹⁾ llega á conclusiones análogas á las obtenidas por Hödlmoser y Cerný.

(1) Apotheke Zeitung. 1902. t. 17.

En cambio, los trabajos de Gautier fueron confirmados por Lepierre, Imbert, Badel, Payel y sobretodo por G. Bertrand. M. Payel, ⁽¹⁾ empleando su método de destrucción de la materia orgánica, que más adelante describiré, encontró arsénico en el timo, cuerpo tiroides y glándulas testiculares, pero no pudo constatar su presencia en el hígado. M. Bertrand ⁽²⁾ sostiene que los tejidos queratínicos son mucho más ricos en arsénico que el cuerpo tiroides. Así, por ejemplo, de 50 g. de cuernos de buey obtuvo 0,25 mg. y de 39 g. de pelos negros de perro 0,1 mg. de arsénico.

Para confirmar estos resultados obtuvo de la Escuela de Alfort los órganos de una ternera de un mes y de una ternera de 18 meses de edad, ambos criados en sus caballerizas de estudio. Estos animales ofrecían, pues, las garantías suficientes, siendo de origen conocido. En 20 g. de cuernos de ternera encontró 0,02 mg. de arsénico y los pelos y uñas de dichos animales suministraron anillos arsenicales muy nítidos. En la piel y en el hígado de ambos animales halló algunos milésimos de mg. de arsénico.

En vista de la riqueza en arsénico de los tejidos queratínicos, G. Bertrand considera interesante examinar si dichos tejidos representan una reserva de arsénico y si las células pigmentófagas, que descubrió Metchnikoff⁽³⁾, no intervienen en la migración de dicho metaloide á través del organismo.

G. Bertrand tuvo igualmente la ocasión de examinar los cuerpos tiroides de focas (*Phoca barbata*) capturadas cerca de Spitzberg y de 50 g. de estas glándulas extrajo 0,01 mg. de arsénico. A esta experiencia, el autor le atribuye un gran valor en apoyo de la existencia del arsénico normal, pues las focas en cuestión se encontraban libres de toda contaminación por dicho metaloide, pero en realidad, según Gautier ⁽⁴⁾, vivían en un medio esencialmente arsenical, como lo es el agua de mar.

(1) Nouveau procédé de destruction des matières organiques. 1900.

(2) Annales de l'Institut Pasteur. 1902. t. XVI. p. 553.

(3) Annales de l'Institut Pasteur. 1901. t. XV. p. 865.

(4) Comp. rend. de l'Acad. des Sc. 1903. t. cxxxvii. p. 232.

A. Gautier ⁽¹⁾ refuta las conclusiones de Hödlmoser, Cerný y Ziemke, sosteniendo que el primero no ha aplicado bien el método por él descrito y que los dos últimos á pesar de haber encontrado arsénico en un gran número de casos, afirman que no puede tener ningún rol fisiológico en el organismo. Hace notar que en las experiencias de control que Hödlmoser efectuó, ha experimentado pérdidas de arsénico, que en uno de los casos llegó á tres decimiligramos. Esta cantidad es muy superior á la cantidad de arsénico normal existente en los órganos arsenicales. Es principalmente á esta pérdida de arsénico que Gautier atribuye los resultados negativos que obtuvo el mencionado autor y los pocos casos positivos que observó no pueden ser debidos á la impureza de los reactivos, pues, en tal caso, constantemente hubiera encontrado arsénico. A Cerný y á Ziemke los acusa de falta de lógica, pues habiendo ellos hallado arsénico en un número relativamente grande de casos (Cerný en 50 % de los ensayos), manifiestan que sus resultados no difieren esencialmente de los de Hödlmoser, que solo lo encontró excepcionalmente. Por otra parte, rebate la afirmación de los mencionados autores de que el arsénico encontrándose en mínimas trazas en toda la naturaleza, no puede desempeñar ningún papel en el organismo, pues hace constar que dicho metaloide no se halla tan generalizado, como lo prueban millares de pericias legales y numerosas experiencias que él efectuó y en las que no ha encontrado ni la veinte millonésima parte de su peso de arsénico.

G. Bertrand ⁽²⁾ prosiguiendo sus estudios sobre la existencia del arsénico en la série animal, se propuso investigar si él es un elemento primordial de la célula viviente ó si solamente sirve para realizar alguna función particular, aparecida á un cierto grado de la escala animal.

Para resolver este problema satisfactoriamente trató de

(1) Comp. rend. de l' Acad. des Sc. 1902. t. CXXXIV. p. 1394.

(2) Annales de l'Institut Pasteur. 1903. t. XVII. p. 1.

operar en condiciones especiales, procurándose un material libre de toda sospecha de contaminación por el arsénico. Con este objeto emprendió una excursión científica á bordo del yate "*Princesse Alice*" de S. A. S. el príncipe de Mónaco.

Los animales en que buscó el arsénico fueron recogidos en pleno Océano Atlántico, á veces á 1800 metros de profundidad, en el banco de la *Petite-Sole*, comprendido entre Gibraltar, las Azores y la abertura de la Mancha. Hay que exceptuar un carnero proveniente del Monte Pico y la orca que capturó el príncipe en el Mediterráneo. Los petreles fueron muertos con fusil; utilizándose solo sus plumas, quitadas inmediatamente; no se emplearon los otros órganos para evitar el error de que se hubiesen contaminado por el arsénico que contienen las municiones de caza.

Una gran parte de las destrucciones las efectuó M. Bertrand á bordo mismo del yate, pero por temor de que hubieran sido impurificadas con polvo proveniente de la chimenea, etc., repitió sus ensayos en el laboratorio del Instituto Pasteur. Una porción del material analizado fué conservado en alcohol á 95°, libre de arsénico, (su pureza fué comprobada sobre un litro), para servir á investigaciones ulteriores.

Los reactivos que empleó en estos ensayos, eran más puros que los anteriormente usados, y se necesitaban 300 gr. de ácido nítrico, 30 g. de ácido sulfúrico y 25 g. de zinc para dar un anillo arsenical, apreciado en 1/2 milésimo de milígramo, es decir, para alcanzar el límite de sensibilidad del aparato de Marsh. Pero en ningún caso se exigieron cantidades tan grandes de reactivos.

Los resultados obtenidos se resúmen en el cuadro impreso en la página del frente.

NOMBRES DE LAS ESPECIES		Organos Examinados	Peso de materia seca sometida á la experiencia g.	Peso de los ácidos empleados en el ataque		Arsénico encontrado en mg.
				Nitríco	Sulfúrico	
Actinia (<i>Chitonactis Richardi</i> , Marion)	entera	13.1	18	7	0.002	
Anatites (<i>Lepus anatifera</i> , L.)... ..	sin las valvas calcáreas	31.5	147	26	0.002	
Carnero (<i>Ovis aries</i> , L.)... ..	tíroides	20	50.5	10.5	0.004	
Brizo de mar (<i>Strongylocentrotus Dröbachiensis</i> , Agassiz)	entera	30.4	32.5	33.5	0.0045	
España (<i>Desmacion fruticosa</i> [Montagu] Bowerbank)	entera	36.7	67.5	17.5	0.005	
Estrella de mar (<i>Pedicellaster sexradiatus</i> , Perrier) ...	entera	29.0	40.5	19.5	0.002	
German (<i>Thunnus alalunga</i> , Gmelin)	piel	26.0	180	40	0.0035 á 0.004	
Holoturio (<i>Stichopus regalis</i> , Cuvier)... ..	entera	81.8	72	15	0.003	
Jibia (<i>Sepia officinalis</i> , L.)... ..	menos el hueso	40.80	81	14	0.002	
Lija (<i>Centrocygnus caelestis</i> , Boe)	testículos	12.5	16	7	0.0015	
Liza (<i>Seyllium canicula</i> , Cuvier)	piel	24.7	45	15	0.0025 á 0.003	
Orea (<i>Orea gladiator</i> , L.)	cuerno	50 (fresco)	45	10	0.0025	
id. (id.)	epidermis	40	86.5	19.5	0.0035	
id. (id.)	piel	14.4	36	9	0.002	
Petrel (<i>Procellaria pelagica</i> , L.)	plumas	34	43	15	0.0025	
Pez sierra (<i>Serranus atricauda</i> , Günther)... ..	piel	22.2	45	12	0.001	
id. (id. id. id.)	músculos	17.1	33	8	0.001	
id. (id. id. id.)	escamas	unos 20	"	"	0.001	
Tortuga de mar (<i>Thalassochelys caretta</i> , L.)	escamas	20	40.5	9.5	0.0035	
Trigla (<i>Trigla pini</i> , Bloch.)... ..	piel	32.7	36	14	0.005	
id. (id. id. id.)... ..	músculos	30.1	71	14	0.0015	

De los datos contenidos en la tabla precedente se deduce que la presencia del arsénico, en mínimas cantidades, es general en la série animal, desde los espongiarios hasta los vertebrados superiores y en manera alguna es característico de ciertos órganos de los animales examinados, sino que puede encontrarse en todos los tejidos.

Bertrand considera al arsénico como un elemento fundamental del protoplasma, tal como lo sería el carbono, el ázoe, el azufre ó el fósforo.

Gautier ⁽¹⁾ vuelve á afirmar á este respecto, que no admite esta repartición tan uniforme del arsénico en la naturaleza, sino que en los organismos se localiza principalmente en los órganos ectodérmicos: piel y sus anexos, cabellos, cuernos, barbas de pluma, etc. Considerando á las plumas de los pájaros como homólogos de los pelos y cuernos de los mamíferos, se propuso averiguar si contenían, como éstos, vestigios de arsénico. El resultado obtenido ha sido el siguiente:

	Cantidad de sustancia al estado natural	Arsénico % de materia fresca
Plumón ventral de ganso	250	0,12 mg.
Barbas de pluma de pollo	100	nada
Cañón	200	nada
Barbas de color de la pluma de la cola del pavo real	12	0,25 mg.
Cañón de la pluma de la cola del pavo real	22	nada

De esta curiosa distribución del arsénico en las distintas partes de la pluma, hace interesantes deducciones. Asimila las funciones del plumón de los pájaros á los pelos de los mamíferos y así como en estos animales el arsénico se acumula en dichos órganos durante la época de los amores, así también lo hace en las plumas con que se adorna el pájaro en el mismo período. Esta manera de ver se encuentra confirmada por la presencia del metaloide en los ojos coloreados de la extremi-

(1) *Comp. rend. de l' Acad. des Sc.* 1902. t. CXXXV. p. 812.

dad de la cola del pavo real y su ausencia en las plumas banales de las alas y de la cola, que son órganos de simple locomoción.

Guiado por la misteriosa, pero constante presencia simultánea del iodo y del arsénico en los órganos animales, aguas minerales, etc., dirigió también sus investigaciones sobre los vegetales ricos en iodo, con el fin de comprobar si contienen arsénico. Sus previsiones fueron plenamente confirmadas, encontrándolo en los siguientes vegetales:

a) Algas de mar.	Cantidad de sustancia examinada (1)	Peso del arsénico por 100 gr. de sustancia
Fucus vésiculosus	157 g.	0,159 mg.
id. digitatus	120	0,208 "
id. serratus	85	0,082
b) algas de agua dulce.		
Spyrogyra	25	0,040
Cladophora	80	0,008
Otra cladophora	350	0,008

Como se observa por los datos precedentes, las algas de mar son las más ricas en arsénico.

El boghead, estando formado según E. Bertrand y B. Renault por restos y esporos de algas geológicas, debía contenerlo aún en mayores proporciones, debido á la condensación de la materia y en efecto encontró:

	Arsénico p. 100 g. de sustancia al estado natural
Boghead de Autun	2,00 mg.
id. id.	2,50 ..
id. id.	2,00 ..
id. Australia	0,03 ..

Halló igualmente arsénico en las algas no clorofilianas, especialmente en las sulfurarias, bareginias, glairinia y sobre todo en el plankton, es decir, esa gran aglomeración de algas microscópicas que se encuentra en suspensión en las aguas. Con

(1) Se refiere al peso de la sustancia después de haber sido expuesta al aire durante una ó dos semanas.

el objeto de investigarlo en el plankton filtró, á través de un filtro muy denso de bizcocho de Sèvres, 12 litros de agua de mar, recogida á la entrada del canal de la Mancha, á 40 km. de la costa. Sobre el filtro quedó un pequeño residuo viscoso, pardo rojizo, en el cual dosó 0,03 mg. de arsénico, es decir, 0.0025 mg. para el plankton de un litro de agua de mar. En los 12 litros de agua de mar, privados así de todos los elementos organizados, encontró vestigios de arsénico. En vista de esto, piensa que el arsénico hallado en las aguas ferruginosas y sulfurosas por Filhol, Walchner, O. Henry, Buchner, Bayard, Langlois, Kossmann, Garrigon, etc., está localizado en las algas contenidas en dichas aguas.

El agua de mar, según los cálculos de Gautier, contiene más de 3000 kg. de arsénico por kilómetro cúbico. Supone que este metaloide es suministrado al agua de mar por las rocas primitivas, teniendo en cuenta que el granito y otras rocas de origen igneo contienen iodo, ázoe y fósforo. En 100 g. de granito de Vire (Bretagne) dosó 0.06 mg. de arsénico.

Con el objeto de demostrar la existencia del arsénico en todos los períodos de la vida, M. Bertrand, ⁽¹⁾ lo investigó también en las células embrionarias, eligiendo para estos estudios el huevo de gallina, de ganso y de pato. Las gallinas sometidas al ensayo, fueron criadas en condiciones especiales, no susceptibles de ser contaminadas por el arsénico. Los resultados obtenidos fueron positivos, llegando á la conclusión de que la yema es la parte del huevo más rica en arsénico, pues contiene la $\frac{1}{2}$ á los $\frac{2}{3}$ del arsénico total. Le sigue en riqueza la membrana de la cáscara, la cáscara y por último la clara, que es la más pobre.

El huevo de ganso contiene menos arsénico que el de gallina y el de pato aún menos que el de ganso:

Huevo de gallina (peso medio	46 g.)	1/200 mg.
id ganso (id	150 „)	1/200 „
id pato (id	75 „)	1/500 „

(1) Annales de l'Institut Pasteur 1903. t. XVII. p. 516.

A. Gautier⁽¹⁾, en Julio de 1903, publica un nuevo método de investigación del arsénico, por medio de una solución sulfúrica de sulfato de hierro, que más adelante describiré. Encuentra, con ayuda de este procedimiento, que la mayor parte de los reactivos usados para la destrucción de la materia orgánica, etc., contienen mínimos vestigios de arsénico.

En una nueva serie de ensayos que efectuó sobre algunos órganos animales, ha obtenido las siguientes cantidades de arsénico, deduciendo el que hubiese podido ser introducido por los reactivos: ⁽²⁾

SUSTANCIAS EXAMINADAS	Acido nítrico empleado g.	Arsénico encontrado mg.	Arsénico real calculado por 100 g. de sustancia fresca mg.
100 g. de carne de buey, fresca	100	0,0006	0,0006
id. id. id.	100	0,0008	0,0008
100 g. de carne fresca de ternero joven	60	0,0006	0,0006
id. id. id.	80	0,0010	0,0010
100 g. de carne de trigla (completamente privado de aponeurosis y de espinas).....	90	0,0060	0,0060
100 g. de carne de maquereau (completa- mente privada de aponeurosis y de espinas)	90	0,0025	0,0025
200 g. de testículo de toro.....	80	0,0025	0,0012
id. id. id.	140	0,0020	0,0010
4.5 g. de membrana de la cáscara de huevo de gallina.....	20	0,0010	0,0230
100 g. de yema de huevo de gallina.....	125	0,0004 (débil)	0,0003
1 litro de leche.....	160	0,0008	0,0070

G. Bertrand⁽³⁾, con el objeto de probar que el arsénico que él halló en sus experiencias anteriores no provienen de los diversos reactivos (ácido nítrico y sulfúrico) empleados para la destrucción de la materia orgánica y precipitación del arsénico (ácido sulfhídrico, anhídrido sulfuroso, amoníaco, etc.), utilizó un procedimiento que no hacía imprescindible su precipitación por medio del ácido sulfhídrico y evitaba al mismo tiempo el empleo de cantidades considerables de los reactivos antes men-

(1) Comp. rend. de l' Acad. des Sc. 1903. t. CXXXVII. p. 158.

(2) Comp. rend. de l' Acad. des Sc. 1903. t. CXXXVII. p. 295.

(3) Annales de l' Institut. Pasteur. 1903. t. XVII. p. 581.

cionados. Eliminó estos inconvenientes efectuando la combustión completa de la materia orgánica en la bomba calorimétrica de Berthelot, ⁽¹⁾ ya usada por este autor para el dosaje de los distintos cuerpos simples contenidos en las sustancias orgánicas.

Por medio de este procedimiento repitió una parte de los ensayos verificados con los materiales recogidos en la excursión científica verificada á bordo del yate "Princesse Alice", obteniendo los siguientes datos:

1º Escama de tortuga de mar: 5.29 g. de escamas, quemadas en tres veces á 30 atmósferas, dieron un anillo de unos 0.0015 mg.

2º Esponja: 4.8 g. quemada en 3 veces y también á 30 atmósferas, suministró un anillo de unos 0.0015 mg.

3º Piel de germon: 6 g. quemada en 3 veces dió 0.002 mg. de arsénico.

4º Clara de huevo secada en el vacío sobre ácido sulfúrico; se ensayaron dos muestras, una de 4.97 g. quemada en tres combustiones y la otra de 5.18 g. igualmente en tres combustiones.

En la primera experiencia obtuvo 0.0005 mg. y en la segunda nada.

5º Cuerpo tiroides.—En 1.79 g. de cuerpo tiroides seco de la ternera ya ensayada anteriormente (de 18 meses, procedente de la Escuela de Alfort) quemado en una sola vez, encontró, vestigios de arsénico, apenas perceptibles sobre fondo negro.

Como vemos pues, existen conclusiones diversas respecto á la existencia normal del arsénico en el organismo humano. Hödlmoser, Cerný y Ziemke lo consideran como un elemento meramente accidental, desprovisto de todo valor fisiológico. Gautier lo supone localizado en el cuerpo tiroides, en la piel

(1) *Comp. rend. de l' Acad. des Sc.* 1899. t. CXXIX. p. 1002.

y sus anexos y en la sangre menstrual, desempeñando en ellos una función fisiológica importante, aunque desconocida. G. Bertrand, en cambio, afirma que es uno de los elementos primordiales del protoplasma y como tal entra en la formación de todos los tejidos.

Elementos biogénicos

La presencia del arsénico en el organismo, tanto en el del hombre como en el de los animales y hasta en los vegetales, en cantidades tan pequeñas que se avalúan en centésimos y milésimos de milígramo, suscita la cuestión sobre la importancia y el rol que dicho elemento desempeña en el mecanismo vital de ciertas células ó de las zimetas por ellas segregadas.

Apesar de que el arsénico se encuentra mucho más difundido en la naturaleza de lo que en un principio se suponía y que su incorporación al organismo puede llevarse á cabo por vías muy distintas, como veremos más adelante, es muy probable que su actuación en el mismo, no está desprovisto de interés, por más que su ingestión fuera accidental.

La lista de los elementos que pueden entrar en la formación de los organismos tanto animal como vegetal, pues en realidad la vida vegetativa es una y sola varía en sus medios, vendría á ser aumentada por consiguiente de un nuevo elemento.

Las investigaciones espectroscópicas y analíticas llevadas á cabo en estos últimos años sobre las cenizas de los vegetales, de los animales y del hombre, han revelado en ellos la presencia de ciertos metales, aun de los llamados raros. Así, por ejemplo, Demarçay constató por medio del espectroscópio, la existencia del vanadio en los vegetales.

El hallazgo de estos elementos en los animales y vegetales, aunque en mínimas proporciones, hace dudar sobre si su presencia es accidental, ó si en realidad desempeñan algún papel en el juego regular de las acciones celulares. En este sentido y con el objeto de poner de manifiesto el rol importantísimo de ciertos elementos en el funcionamiento de las zimazas, es que me permito hacer algunas consideraciones sobre los elementos biogénicos y sus relaciones con estas últimas.

H. Spencer ⁽¹⁾ explica los fenómenos vitales, admitiendo cuatro elementos biogénicos principales: el carbono, el hidrógeno, el oxígeno y el ázoe.

W. Preyer ⁽²⁾ considera como elementos biogénicos esenciales los siguientes: carbono, hidrógeno, oxígeno, ázoe, azufre, fósforo, cloro, potasio, sodio, calcio, magnesio y hierro y como verosimilmente esenciales el silicio y el fluor.

J. Gaube ⁽³⁾ divide los metaloides y metales en biodinámicos y en abiobdinámicos. Como elementos biodinámicos, es decir, los que son aptos para el dinamismo de la vida, admite para el hombre: hidrógeno, oxígeno, sodio, potasio, calcio, magnesio, hierro, manganeso, azufre, fósforo, cloro, fluor, iodo, carbono, ázoe y argon; para los animales: los mismos anteriores y el cobre y por fin para los vegetales: los enumerados para el hombre, á más del silicio, bromo y boro.

Al recorrer la lista de los elementos biogénicos esenciales, tanto la de Preyer como la de Gaube, llama mucho la atención el hecho de que todos ellos (exceptuando el iodo en la lista de Gaube), están comprendidos en las cuatro primeras series del sistema periódico de Mendelejeff, es decir, que poseen un peso atómico relativamente bajo (H=1 y Fe=56).

Dichos elementos son además, los que más abundan en las capas superficiales de la tierra y hasta tal punto que la densi-

(1) H. Spencer: Principes de Biologie.

(2) W. Preyer: Eléments de Physiologie générale. (Traduit de Fallemant).

(3) J. Gaube: Cours de minéralogie biologique.

dad media de estas capas es casi la mitad de la de las capas profundas.

El mineral, encontrándose según Huxley ⁽¹⁾, al comienzo de toda vida, ésta, cualquiera que haya sido su origen, ha debido amoldarse al medio en que se desarrolló y como los elementos mencionados son precisamente aquellos que continuamente encontraba á su paso, es lógico suponer, que para su mantenimiento eran los únicos que podía utilizar.

Los elementos biogénicos esenciales antes mencionados, son, indudablemente, los que reúnen mayores condiciones para el mejor desempeño de las funciones vitales. En efecto, debido á la relativa pequeñez de sus pesos atómicos, poseen un gran calor específico, es decir, tienen en un mínimo de masa, un máximo de energía. En igualdad de masa, los compuestos formados por átomos de peso pequeño, contendrán un mayor número de éstos, pudiendo formarse así complejos atómicos extraordinariamente grandes. los que son fácilmente descompuestos por el calor, que se vuelve latente y producen así ese estado de inestabilidad molecular que caracteriza la materia viviente.

Por otra parte, las sustancias constituidas por átomos de pequeño peso son generalmente las más solubles en el agua, lo que es de suma importancia para mantener la circulación de la materia.

Sin embargo, es prematuro afirmar que dichos elementos biogénicos esenciales sean los únicos capaces para la dinámica de la vida, pues nada obsta para suponer que pueden ser sustituidos por otros con propiedades físicas y químicas análogas. Roussin ⁽²⁾ y Papillon ⁽³⁾ demostraron que en ciertos tejidos, especialmente en el óseo, pueden sustituirse *in vivo* algunos compuestos por otros isomorfos de los sustituidos,

(1) Huxley: La base physique de la vie.

(2) Journal de Pharmacie et de Chimie, 1863, t. XLIII, p. 102.

(3) Compt. rend. de l'Ac. des Sciences, t. CXXI p. 372.

como sucede con el fosfato tricálcico respecto al arseniato del mismo metal, y con el carbonato de calcio respecto á los de bario y de estroncio.

Algunos de los elementos considerados por Preyer como accesorios, son, sin embargo, de vital importancia para el buen desarrollo de ciertas plantas y animales. El *Aspergillus niger* prospera notablemente mejor en un líquido que contiene zinc, que en uno privado del mismo metal. Según Schertchly ⁽¹⁾ la *Polycarpœa spirostylis* es la indicadora de suelos cupríferos, pues solo se desarrolla sobre los mismos ó en sus inmediaciones. El cobre desempeña en la sangre de ciertos cefalópodos y crustáceos el mismo papel que el hierro en la de los animales superiores. El arsénico es un elemento específico de ciertas mucedineas así, una sustancia conteniendo dicho metaloide es un excelente medio de cultivo para ellas. El *Penicillium brevicaulis*, es sumamente sensible al arsénico transformándolo en un compuesto arsenical gaseoso (una arsina dietílica, según Biginelli) de olor aliáceo y Abel, ⁽²⁾ fundándose en este hecho, ha propuesto un método biológico para reconocer mínimas trazas de arsénico.

Pero son los estudios efectuados sobre las zimasa, los que han puesto sobre todo de manifiesto el rol importantísimo que en ellos desempeñan ciertos elementos, aún en pequeñas cantidades. Las zimasa son los agentes principales de la mayor parte de las reacciones químicas que tienen lugar en el organismo. Son cuerpos de propiedades muy interesantes y pueden ser considerados como una especie de materia viviente soluble, constituyendo quizás el primer eslabón de la vida. Cada zimasa posee una dominante mineral propia y en cuya ausencia queda inerte. Así, el iodo es la dominante mineral, el metal de acción de la tiroiodina de Baumann, zimasa del cuerpo tiroides; el calcio lo es de la pectasa, fermento coagu-

(1) Schertchly: Revue Scientifique, marzo 25 de 1899, p. 377.

(2) Apot. Zeit. 1899.

lante de las materias pécticas, el sodio lo es de la pancreatina, una de las zimases del jugo pancreático, el manganeso lo es de las oxidasas.

Pasteur atribuía la actividad del fermento al complejo celular, hasta que Büchner lo limitaba al de la zimasa en él contenido y por último actualmente muchos autores admiten que sola es debida al metal, á la dominante mineral de la zimasa. En vista de esto, Bunge ⁽¹⁾ afirma que una célula viviente, una sustancia orgánica y un metal pueden producir el mismo efecto.

Arthus considera á la materia orgánica de las zimases como simple vehículo de las materias minerales, las que serían los verdaderos agentes zimogénicos. Los experimentos de Sainte-Claire Deville y Debray, Bredig y von Berneck, Bertrand, vienen á confirmar hasta cierto punto esta última hipótesis.

Según Sainte-Claire Deville y Debray, ⁽²⁾ el iridio, el rodio y el rutenio, obtenidos en polvo finísimo, por vía húmeda, poseen propiedades análogas á ciertas bacterias y á su zimasa.

Bredig y Von Berneck ⁽³⁾ pusieron igualmente de manifiesto las grandes analogías que existen entre el comportamiento de los metales, obtenidos en condiciones especiales y el de las zimases. Haciendo estallar el arco voltaico entre dos hilos de platino sumergidos en agua pura, el metal se pulveriza, enturbiándose el agua hasta el punto de no poder distinguir los electrodos á pesar de la luz producida por el foco. Si se filtra el agua pura para separar las partículas metálicas más gruesas, se obtiene una especie de emulsión de platino, en la que éste existe al estado coloidal. Esta solución coloidal en la que ni con los mayores aumentos son perceptibles partículas metálicas, descompone el agua oxigenada en cantidades enor-

(1) Bunge: *Chimie biologique* 1891, p. 168.

(2) *Comp. rend.* 1874, t. 78, 2, p. 1782.

(3) *Zeitschrift für Physikalische Chemie* t. XXXI p. 258-353.

mes respecto á la de su masa. Pero lo más curioso es que su poder descomponente puede desaparecer por completo sometiéndola á la acción de ciertos agentes, como ser: el calor, el ácido sulhídrico, el sulfuro de carbono, el ácido cianhídrico, los mismos precisamente que extinguen la actividad de las zimasas.

G. Bertrand ⁽¹⁾ en sus estudios sobre las oxidadas, hizo notar el papel importante que el manganeso desempeña en ellas y hasta llegó á reproducir artificialmente los efectos de aquellas con ciertas sales de dicho metal. Observó que las cenizas de la *lacasa* y sus congéneres eran muy ricas en manganeso y teniendo en cuenta que las sales manganosas, por su presencia, pueden fijar oxígeno gaseoso sobre algunas sustancias orgánicas fácilmente oxidables (hidroquinona, paramidofenol, pirogalol, resina de guayaco, etc.), trató de buscar las analogías existentes entre la manera de obrar de las oxidadas y de las sales manganosas. Con este objeto, operó en identidad de condiciones, sobre las oxidadas y algunas sales inorgánicas y orgánicas de manganeso, midiendo los centímetros cúbicos de oxígeno que son fijados sobre la hidroquinona en solución acuosa. El resultado que obtuvo, evidenció la similitud de acción de las sales manganosas y de las oxidadas, respecto á las materias oxidables, pues mientras el nitrato manganoso solo fijaba 1. 5. c. c., el succinato llegó á fijar 22.1. c. c. y la lacasa determinó la absorción de 32 c. c. de oxígeno. Demostró además, que el manganeso era realmente el metal de acción en las oxidadas, pues sustrayendo á éstas manganeso se disminuye su poder oxidante, llegándolo á anular por completo si se las despoja en absoluto de dicho metal.

Los hechos enumerados precedentemente demuestran que es muy difícil, por no decir imposible, distinguir los elementos biogénicos esenciales de los que no lo son, pues, como se ha visto, ciertos elementos desempeñan en algunos animales y

(1) Compt. rend. de l'Acad. des Sc. t. CXXIV. p. 1032 y 1355.

plantas, papeles tan importantes como los llamados biogénicos esenciales y no hay razón para no considerar á aquellos tan esenciales para dichos seres como lo son los otros con respecto á los demás animales y vegetales.

No sería extraño que el arsénico, habiendo sido encontrado en toda la escala zoológica, desempeñe también alguna misión esencial en la vida de los animales y tal vez de las plantas, pues en éstas, como hemos visto, también ha sido encontrado.

Dada la pequeñísima cantidad de arsénico existente en el organismo y teniendo presente que una cantidad infinitamente pequeña de zimasa, en condiciones experimentales convenientes, puede determinar transformaciones químicas infinitamente grandes, cabe preguntar si el arsénico no es la dominante mineral, el metal de acción de alguna zimasa, cuyo rol nos es aún completamente desconocido.

La localización del arsénico en las nucleinas (arsenucleinas), susceptibles de desdoblarse en ácido arsenucléinico y en albuminoides bajo la influencia de los ácidos, vendría á confirmar esta manera de ver, si se extiende á ellas las observaciones de Lilieufeld sobre las leucónucleinas fosforadas ordinarias, que actúan como verdaderos fermentos.

La presencia del arsénico normalmente en el organismo, conduce á Gautier á proponer la investigación, por los métodos más delicados de que se puede disponer, la existencia de otros elementos en los diversos órganos. En efecto, dadas las grandes analogías químicas que existen entre diversos elementos, es fácil concebir, que puedan sustituirse mutuamente en sus diversas combinaciones, así el selenio al azufre, el azufre negativo al oxígeno, el cobre, el zinc y el manganeso al hierro y por fin el fósforo, el arsénico y el vanadio al ázoe.

Esta sustitución podría ser provocada por las necesidades específicas para el buen funcionamiento de ciertas células y su confirmación sería de consecuencias trascendentales para la biología.

Origen, localización y eliminación del arsénico en el organismo

El arsénico parece ser un elemento sumamente difundido en la naturaleza. M. Garrigou ⁽¹⁾, en investigaciones practicadas durante más de 30 años, llega á la conclusión de que el arsénico se encuentra muy diseminado en los tres reinos. Para reconocer el arsénico no usó el método de Marsh, sino el de las llamas, de las perlas y de los esmaltes de Bunsen, así como también el espectroscópio y el microscópio. En 250 exámenes practicados desde el año 1868 lo investigó en:

1° *Rocas*. — Contienen arsénico todas las rocas desde el granito hasta los terrenos sedimentarios los más recientes.

2° *Minerales cristalizados*. — No contienen arsénico: el espato de Islandia, el cuarzo, las ágatas, las fluorinas, los yesos y las baritinas.

3° *Filonos metalíferos*. — Contienen arsénico los filones de hierro, zinc, cobre, plomo y mercurio.

4° *Aguas minerales*. — Fué hallado constantemente en todas las aguas minerales que ensayó.

5° *Agua potable*. — Siempre obtuvo arsénico, en proporciones superiores á 0.000.001 g., evaporando cantidades suficientes de agua potable. Las aguas de las napas freáticas son más ricas en arsénico que las graníticas.

(1) Comp. rend de l'Acad. des Sc. 1902. t. CXXXV p. 1113.

6° *Cenizas vegetales.* — Aisló cantidades notables de arsénico de las hierbas de la Frèche cerca de Luchon. El vino también lo contiene en cantidades que varían de 0.000.0005 g. á 0.000.002 g.

7° *Organismo animal.*—En doce casos de envenenamiento por combinaciones de cobre, zinc, mercurio y cianuro de potasio, encontró arsénico en los distintos órganos: hígado, pulmón, riñones y cerebro.

A. Gautier, en el deseo de averiguar el origen del arsénico en el organismo, había emprendido ya en el año 1900 una serie de investigaciones con dicho objeto, pero no obtuvo la más mínima traza en las siguientes sustancias: 500 g. de pan fresco, 140 g. de clara, 67 g. de yema, y 500 g. de cáscara de huevo de gallina, 185 g. de huevos de arenques frescos (*Clupea harangus*) y en 340 g. de maquereau fresco (*Scomber scombrus*). En tres huevos de gallina, privados de la cáscara y pesando 145 g. halló rastros dudosos de arsénico.

En 1903, auxiliado por su método de precipitación del arsénico por medio de la solución férrica, constató la presencia del arsénico en:

		por litro
A. Agua de mar extraída á 30 km. de las costas de Bretagne y á 5 m. de profundidad	{	Arsénico mineral 0.009 mg.
		id. orgánico 0.0008 ..
		id. organizado no dosable
B. La misma agua del mar.....	id. total	0.010 mg.

AGUA DEL ATLÁNTICO (AZORES).

Sondajes	Profundidad	Arsénico por litro
S. 1394	10 m.....	0.025 mg.
id.	1335 m.....	0.010 ..
S. 1427 (t. 27°)	5943 m. (á 6 ó 8 m. del fondo).....	0.080 ..

SAL MARINA — SAL GEMA.

	Origen	As. por 100 g. de sal
Sal blanca fina	Costas de Bretagne.....	0.003 mg.
id. id.	Arenas d'Olonne	0.001 ..
Sal gris de cocina	{ id. id. { parte soluble 0.035 mg. }	0.045 ..
	{ sobre el Atlántico { id. insoluble 0.010 .. }	
Sal llamada inglesa	Comprada en París.....	0.015 ..

		As. por 100 cc. de sal
Sal gema	Strassfirth (hermosa muestra transparente)...	0.0025 mg.
id.	{ Salinas de Saint-Ni- (parte soluble 0.009 mg.) colas, cerca de Nancy } id. insoluble 0.005 .. }	0.014 ..
id.	Montaña de sal de Djebel-Amour (Sud Oranés)	0.005 ..
Cloruro de sodio fundido al rojo.....		0.030 ..
id. id.	recogido en una hendidura volcánica del Vesubio..	0.175 ..

Como se observa, el cloruro de sodio de origen volcánico directo es el más rico en arsénico.

Por medio del reactivo férrico, dosó igualmente el arsénico contenido en las aguas de Vichy, más bien con el objeto de comprobar la exactitud de su nuevo método, pues ellas habían sido ya analizadas por E. Willm. Los datos que obtuvo son muy concordantes con los de este investigador, salvo la fuente Hôpital, en la que encontró menor cantidad de arsénico.

Gautier ⁽¹⁾ dirigió además sus investigaciones sobre los alimentos y bebidas más comunes, con el objeto de averiguar su riqueza arsenical, obteniendo los siguientes datos:

ALIMENTOS DE ORIGEN ANIMAL					
Naturaleza del alimento	Cantidad de materia en experiencia calculada al estado fresco	Cantidad total de arsénico obtenida mg.	Corrección para la totalidad del ensayo mg.	Arsénico real por 100 cc. de sustancia fresca en mg.	Observaciones
Carne de buey.....	110 g.	0.8	0.0	0.8	Esta cifra es muy baja, no es más que aproximativa en 1 ó 2 unidades, como todas las que son inferiores á 1000 mg.
id.	100 g.	0.7	—	0.7	Carne muy fresca.
Carne de ternero.....	100 g.	0.5	—	0.5	Ternero joven que aún no ha pastado hierbas.
id.	80 g.	1.0	—	1.0	
Leche.....	1000 c.c.	0.8	0.3	0.5	Leche de Arcyen-bire, cerca de Paris.
Huevos, 6 yemas.....	110 g.	0.5	—	0.5	
id. 6 claras.....	210 g.	0.0	—	0.0	Experiencia anterior de M. A. Gautier.
Trigla, músculos.....	100 g.	30.0	0.2	29.8	La carne de este pez había sido enteramente deshidrada de su piel, etc.
id.	100 g.	8.0	0.1	7.9	
Maquereau.....	100 g.	4.0	0.15	3.9	Carne deshidrada de sus anejos.
id.	90 g.	2.5	0.10	2.7	
Langosta, músculos.....	345 g.	8.0	0.3	2.2	Músculos de todo el animal.
id. huevos y grasas coloreadas.....	70 g.	25	—	35.7	Recogidos sobre el caparazón.
id. caparazón.....	209 g.	210	0.7	104.0	Caparazón entero.

(1) Comp. rend. de l'Acad. des Sc. 1904 t. CXXXIX. p. 101.

Naturaleza del alimento	Cantidad de materia en experiencia calculada al estado fresco	Cantidad total del arsénico (As.) obtenida mgg.	Corrección para la totalidad del ensayo mgg.	Arsénico real por 100 g. de sustancia fresca en mgg.	Observaciones
Crevetas, músculos.....	300 g.	0.5	—	0.16	Esta cifra 0.16 mgg. corresponde al peso de la carne de 100 g. de crevetas vivas.
Id. caparazón.....	--	23	—	7.6	7.6 mgg. se relacionan al peso de caparazón de 100 g. de crevetas vivas.
ALIMENTOS VEGETALES					
Trigo Victoria; grano completo con su episperma	500 g.	4.5	1.0	0.7	Trigo de otoño, no habiendo sufrido ningún tratamiento más que un lavado cuidadoso con agua destilada. Recogido en Bretagne, sobre los terrenos graníticos.
Trigo (de Franche Comté) con su episperma..	200 g.	2.0	0.3	0.85	Trigo crecido sobre terrenos calcáreos. Tratado como el precedente.
Pan blanco de trigo.....	140 g.	1.2	0.2	0.71	Pan de lujo de París.
Repollo verde entero.....	1000 g.	2.5	0.4	0.2	
Id. hojas exteriores	1000 g.	0.0	0.0	0.0	
Acedera.....	1000 g.	5.0	0.2	0.48	Cultivada en los alrededores de París.
Judías verdes.....	1000 g.	0.0	0.0	0.0	Alrededores de París.
Nabos.....	250 g.	1.0	0.1	0.36	Id. Id.
Patatas	300 g.	3.5	0.15	1.12	Id. Id.
Id. germinadas (gérmenes extraídos).....	250 g.	2.0	0.1	0.76	Id. Id.
Gérmenes de estas patatas.....	—	0.4	—	0.16	Id. Id.
BRIDAS					
Vino tinto de Narbonne 1000 c.c.		9.0	0.1	0.89	Vino del año; cepa carignan. Terrenos de aluviones graníticos. Este vino había sido envejado a 1.5 g. por litro y ligeramente fosfatado.
Vino tinto de Bourgogne 700 c.c.		2.0	0.1	0.27	Vibillo de Gamay, de Haute-Bourgogne (Macon), de 1 año de edad, no habiendo sufrido ningún tratamiento. Aluviones de los terrenos calcáreos.
Cerveza.....	1000 c.c.	0.25	0.15	0.01	Cerveza de Maerville.
Agua de Vaune.....	500 g.	2.5	—	0.5	Agua de fuente, no filtrada, llevada por conductos a la ciudad de París.
Agua de Seine.....	500 g.	2.5	—	0.5	Agua no filtrada, muestra de la cañita del laboratorio.
SAL MARINA					
Sal blanca fina de cocina 100 g.		0.7	—	0.7	Costas del Océano (Vendée).
Sal inglesa.....	100 g.	15	—	15	Sal mezclada con especies ligeras y un poco de fosfato.
Sal gris de cocina.....	100 g.	45	—	45	Comprimido 10 mgg. de As. de la parte insoluble correspondiente a 100 g. de sal.
Sal gema.....	100 g.	14	--	14	Comprimido 5 mgg. de As. contenido en la muy pequeña cantidad de esa sal insoluble en el agua. Sal de las salinas Saint-Nicolas, cerca de Nancy.
Sal gema de Stassfurt. 117 g.		3	—	2.6	Muestra muy pura, perfectamente transparente.
Como comparación:					
Agua de mar (superficie) 1000 c.c.		11	—	1.1	Arsénico total. Superficie del mar, 40 km. de las costas de Bretagne.
Agua de mar (10 m. de profundidad).....	1000 c.c.	25	—	2.5	Alrededores de las Azores. Sobre la misma vertical, el arsénico aumenta mucho en profundidad.

Para reconocer el arsénico en las aguas y en la sal marina se procedió por precipitación con el reactivo férrico, en los demás casos se empleó el método de carbonización azotosulfúrico.

De los cálculos de M. Gautier, resulta que un habitante de París ingiere diariamente alrededor de 21 mmg. de arsénico con los alimentos ó sea 7,66 mg. por año.

Estos datos concuerdan con los obtenidos por M. Bertrand que hemos mencionado anteriormente, y que ha encontrado igualmente el arsénico en un gran número de animales, sobre todo marinos, algunos de ellos comestibles y en todas las partes del huevo de gallina, así como en el huevo de ganso y de pato.

Aparte de las fuentes de arsénico antes enumeradas y que lo introducirían, podríamos decir, normalmente en el organismo, se registran numerosos casos de la absorción accidental de dicho metaloide por un gran número de personas y de los cuales mencionaré á continuación algunos de los más notables, para demostrar la facilidad con que puede difundirse por intermedio de artículos de uso corriente.

En Hyères y sus alrededores se produjeron en 1888, numerosas intoxicaciones en las personas que bebían vino de una misma procedencia. El vino, que era enyesado, contenía según los análisis del Dr. Sambuc, de 1 á 16 centigramos de ácido arsenioso por litro y que había sido introducido en el vino por equivocación, conjuntamente con el yeso, durante el enyesado del mosto.

El agua de la napa subterránea puede igualmente servir de vehículo de introducción del arsénico en el organismo, cuando se encuentra impurificada por los residuos de ciertas industrias, que emplean compuestos arsenicales ó sustancias que lo contengan.

Braconnot observó este caso en 1838, en una familia establecida en Nancy, cuya agua de alimentación contenía

una cantidad notable de arsénico, por haber sido impurificada con los residuos de una fábrica de papeles pintados, que empleaba compuestos arsenicales y que se hallaba establecida en las inmediaciones.

A. Chevallier cita un caso en que la napa subterránea había sido contaminada en una extensión de 200 m. por los residuos de una fábrica de fucsina.

En 1869 el Dr. Seisser (de Würzburg) observó 373 casos de intoxicación arsenical en personas que habían comido pan hecho con harina arsenical.

P. Bronardel hace ascender á 270 como mínimo, el número de personas intoxicadas en la Ville de Saint-Denis, en el año 1880. Todas ellas habían ingerido pan proveniente de una misma panadería y que contenía 0.025 á 0.028 g. por 100 de arsénico.

El Dr. Tattersall, de Salford, arrabal de Manchester, observó en 1900, un aumento súbito en el número de enfermos atacados al parecer, de una nefritis periférica alcohólica. En Noviembre de 1900, el Dr. Reynolds constató que todos los casos de nefritis periférica eran debidos á la ingestión de cerveza arsenical.

En la fabricación de estas cervezas había entrado glucosa, proveniente de la sacarificación de las materias amiláceas por medio de ácido sulfúrico arsenical. Según M. Bordas éste ácido contenía 2.508 g. de ácido arsénico (H_3AsO_4), por litro. Las diferentes muestras de cerveza que fueron analizadas contenían de 0.00013 g. á 0.020 g. de arsénico por litro.

En la ciudad de Manchester y en su arrabal Salford se han observado 2996 casos de intoxicación por la cerveza arsenical, pero el número de casos registrados oficialmente asciende á 4182.

La glucosa arsenical no sólo ha servido en la fabricación de la cerveza, sino que ha sido igualmente empleada en la confección de caramelos y de confituras. Según M. Bor-

das en 1901, aún existía un stock bastante considerable de sustancias alimenticias que contenían ácido arsénico.

En 1902 hubo una nueva epidemia de nefritis periférica en Halifax y el Dr. Hodgson reconoció que esta afección era originada por el uso de cerveza arsenical. Esta vez el arsénico no fué introducido en la cerveza por la glucosa impura, sino por la cebada torrefacta con carbón de cok más ó menos arsenical.

M. Bordas, en vista de esto, investigó el arsénico en algunos productos alimenticios sometidos á la torrefacción por el cok ó el carbón de tierra. También lo buscó en ciertos productos empleados corrientemente para la alimentación de los niños y de enfermos y que en parte derivan de productos químicos generalmente arsenicales. Encontró que ciertas achicorias, torrefactas con carbón, podían contener hasta 1.752 mg. % de arseniato de sodio y en las glicerinias ha obtenido hasta 0.9 mg. por 100. En la cebada, torrefacta con antracita, halló 0.066 mg. por 100 g. de ácido arsenioso. Los productos alimenticios á base de glicerofosfatos, etc., son menos ricos en arsénico, pues sólo dosó 0.0396 mg. de ácido arsenioso en 100 g. de ciertos glicerofosfatos, fosfogliceratos, etc. Estas cantidades no son, sin embargo, despreciables si se observa que estos productos son principalmente consumidos por niños de corta edad.

Los niños que se alimentan con la leche de nodrizas que se encuentran sometidas á un tratamiento arsenical están igualmente expuestos á absorber arsénico, pues según demostró P. Brouardel ⁽¹⁾ de una manera concluyente, el arsénico se elimina por la leche.

Hay que tener presente además, que un gran número de personas consumen aguas minerales arsenicales. Entre éstas citaremos algunas de las más importantes: Vichy, Grande Grille (2mg " " de arseniato sódico); Mont-Dore (1mg " / " de arseniato disódico anhídrico); Vals, fuente Dominique (3mg.

(1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1885, t. 12, p. 363.

°/∞ de arseniato de hierro); Royat (de 0.7 á 4.5 mg. °/∞ de arseniato de soda), La Bourboule (0.028 g. °/∞ de arseniato de sodio, Lacaune (0.0006g °/∞ de arseniato de cal), Léxico (0.00905g. °/∞ de ácido arsenioso).

Otra fuente del arsénico en el organismo son los numerosos medicamentos arsenicales y cuyo empleo se encuentra muy generalizado.

Los vegetales, según las experiencias de Trinchinetti ⁽¹⁾ y de P. P. Deherain ⁽²⁾, pudiendo absorber por sus raíces todos los elementos solubles que están en contacto con ellos son pues, susceptibles de contener vestigios de arsénico, cuando crecen sobre un terreno arsenical. Los alimentos vegetales pueden, por lo tanto, transmitir arsénico al hombre, sea directamente ó por vía indirecta consumiendo la carne de animales que se han alimentado con dichos vegetales. El arsénico se localiza en los vegetales sobre todo en las partes nutritivas, como ser las semillas.

Stein ⁽³⁾ encontró arsénico en un regular número de vegetales: paja de centeno (vestigios), cantidades sensibles en la col, nabo, tubérculos de patata, etc.

La combustión de enormes cantidades de hulla en los ferro-carriles, usinas, etc., vierte en la atmósfera anhídrido arsenioso en proporciones relativamente grandes, el cual al precipitarse convierte el suelo más ó menos arsenical.

El ácido sulfúrico, consumido en grande escala y preparado en su mayor parte con pirita más ó menos arsenical, es otra fuente de introducción indirecta del arsénico en el organismo. Este ácido es usado para la preparación de abonos (superfosfatos, sulfato de amonio), de glucosa (empleada en la fabricación de cerveza, licores, confituras, etc.) de materias colorantes, de artículos de tocador, de medicamentos, y en fin de una infinidad de otros productos industriales ó científicos.

(1) Sulla facoltà assorbente delle radice de vegetabili. Milano 1863.

(2) Ann. agron. 1878. t. IV, p. 321, etc.

(3) Journ. f. prak. Chem. t. LI, p. 302 y t. LIII, p. 37.

Bajo la dirección de M. Fontaine, el *Office du travail* practicó una investigación con el objeto de averiguar las industrias en que se maneja el arsénico, resultando que existen 27 industrias en que se emplea el arsénico y 5 en que entra como impureza de materias primas.

Las experiencias llevadas á cabo con el propósito de saber la localización, transformación y combinaciones que contrae el arsénico en el organismo, son muy numerosas. Los datos obtenidos en estas investigaciones son, sin embargo, poco concordantes, tanto los que se refieren al arsénico en los casos de intoxicación, como los que atañen al arsénico llamado normal.

A principios del siglo pasado algunos fisiólogos y principalmente Beissenhirtz, se ocuparon del estudio de la absorción del arsénico por los tejidos. De los estudios de Beissenhirtz ⁽¹⁾ resulta que el cerebro es el que contiene mayor cantidad de arsénico, siendo el hígado uno de los órganos más pobres. En el corazón y pulmón encontró menor cantidad que en el hígado.

Orfila ⁽²⁾, en 1839, demuestra que el anhídrido arsenioso pasa á todos los tejidos y que el hígado es el órgano que lo contiene en mayor cantidad. El cerebro sería, según él, el órgano más pobre en arsénico. Constató igualmente su presencia en el bazo, riñón, pulmón, corazón y músculos.

Según Dragendorff ⁽³⁾ el arsénico ingerido pasa bastante rápidamente á la sangre y esta se encarga de diseminarlo por todo el organismo, por lo cual casi todos los órganos pueden contenerlo.

Scolosuboff ⁽⁴⁾ en 1876, en un trabajo verificado en el laboratorio de Gautier, sostiene que el arsénico en el envenenamiento, tanto agudo como crónico, pasa primeramente al cerebro y luego á la médula, mientras que el hígado y los músculos lo contienen en cantidades relativamente pequeñas. En un

(1) Beissenhirtz: *De Arsenici efficacia perfeulis illustrata*, Berlin 1823.

(2) Orfila: *Toxicologie*, 1852, t. I, p. 403.

(3) Dragendorff: *Manuel de toxicologie*, 1886, p. 502.

(4) *Bull. Soc. Chim.*, t. XXIV, p. 124.

caso hasta llegó á encontrar 40 veces más de arsénico en el cerebro y en la médula que en igual cantidad de músculo y 2 veces más que en el mismo peso de hígado.

E. Ludwig ⁽¹⁾ con el fin de verificar las experiencias de Scolosuboff, emprendió en 1880 una série de investigaciones sobre cadáveres de personas y de animales intoxicados por el arsénico, llegando á conclusiones diametralmente opuestas á las obtenidas por este experimentador. Según él, el arsénico, tanto en el envenenamiento agudo como crónico, se acumularía más bien en los riñones é hígado y algo en los músculos, pero en el cerebro sólo encontró cantidades insignificantes. Afirma además que en el envenenamiento crónico, el hígado retiene el arsénico por más tiempo que los otros órganos, una vez suspendida la introducción del tóxico en el organismo.

M. Garnier y A. Chapuis ⁽²⁾ llegan á las mismas conclusiones que E. Ludwig.

M. Ogier ⁽³⁾ está más bien de acuerdo con Scolosuboff, tratándose de envenenamientos sub-agudos ó lentos.

Respecto al arsénico llamado normal, se localizaría principalmente, según Gautier, ⁽⁴⁾ en el cuerpo tiroides, glándula mamaria, timo, pelos, cuernos, piel, leche, huesos y á veces en el cerebro. Resumiendo sus resultados se obtiene el siguiente cuadro:

ARSÉNICO EN MG. POR 100 g. DE ÓRGANOS FRESCOS:

Cuerpo tiroides.....	0.75 mg.
Glándula mamaria.....	0.13 mg. ó menos.
Cerebro.....	Cantidad muy variable, débil ó nula.
Timo.....	id muy sensible, no dosada.
Pelos, cabellos y cuernos.....	} Vestigios decrecientes de los pelos á los huesos.
Piel.....	
Leche.....	
Huesos.....	

(1) Medic. Jahrb. Wien. 1880. 4. Heft.

(2) Chapuis. Toxicologie 1897. p. 153.

(3) Ogier: Chimie toxicologique. 1899. p. 283.

(4) Compt. rend. de l'Acad. des Sc. 1900. t. CXXX. p. 284.

La sangre, que es la que forzosamente debe transportar el arsénico al cuerpo tiroides y á los otros órganos arsenicales, lo contiene sólo transitoriamente á una dilución mayor de $\frac{1}{20.000.000}$ ó sea 0.05 mg. por kg. No sucede lo mismo tratándose de la sangre menstrual, en la cual existe en cantidades relativamente grandes: 0.17 á 0.33 mg. por kg. La sangre menstrual anormal, anémica, no contiene arsénico.

En resumen, M. Gautier sostiene que el arsénico no se encuentra distribuído al azar en el organismo, sino que debe presidir alguna función aún desconocida, pero sin duda muy importante, pues su desaparición completa produce trastornos en la salud.

M. Bertrand ⁽¹⁾ llega á las siguientes conclusiones: “La existencia del arsénico, establecida, sin excepción, en todos los órganos y en todos los animales examinados, desde los espongiarios hasta los vertebrados superiores, aparece, por tanto, como un hecho completamente general, independiente á la vez de los tiempos y de los lugares, de las especies y de los tejidos.”

“Se puede decir, quedando sobre el terreno de los hechos demostrados, que el arsénico es un elemento de la célula viviente tan frecuente como el carbono, el ázoe, el azufre y el fósforo y admitir como resuelto, bajo el punto de vista químico, el problema del arsénico normal en el organismo.”

No se ha podido aún precisar bien la transformación que el arsénico experimenta en el organismo.

Husemann ⁽²⁾ admite que el ácido arsenioso es transformado en el intestino en arsenito de sodio, una parte del cual es absorbida y la otra transformada en sulfuro de arsénico por el ácido sulfhídrico y que como tal se encuentra en el intestino en las intoxicaciones agudas. Los arsenitos de potasio y de sodio son eliminados en parte como tales y en parte entran en combinaciones orgánicas, como arsina. La transformación del

(1) Ann. de Chim. et. de Phys. 7^e serie. 1903. t. N XIX. p. 242-275.

(2) Deut. med. Wochen. 1892. N. 48-50.

ácido arsenioso y sus sales en ácido arsénico y sus sales no está, según él, aún demostrada.

De las experiencias posteriores del prof. Vitali, ⁽¹⁾ resultaría, sin embargo, que el ácido arsenioso se oxidaría en su mayor parte, siendo eliminado en especial por la orina, al estado de arseniato. C. Binz y C. Laar ⁽²⁾ encontraron igualmente que el ácido arsenioso, dado en inyecciones, era eliminado por la orina al estado de ácido arsénico, pero creen que esta transformación no tiene lugar en la sangre y en los tejidos, sino en la orina misma.

El prof. Vitali ⁽³⁾ demostró además que, tanto el ácido arsenioso como el arsénico, no entran en combinación con las sustancias albuminoideas, formando albuminatos solubles ó insolubles. El ácido arsénico formaría en el organismo, según sus experiencias, combinaciones complejas, análogas á las lecitinas, pues son aisladas con los mismos disolventes y por el mismo método empleado para la separación de éstas.

En el organismo humano, los intestinos con los microorganismos que contienen, poseen la facultad de transformar los compuestos arsenicales insolubles en compuestos solubles y absorbibles.

La eliminación del arsénico del organismo puede efectuarse por distintas vías: orina, bilis con el contenido intestinal, sudor, leche, excremento, etc. En los individuos intoxicados, puede ser encontrado en las ampollas producidas espontánea ó artificialmente debajo de la piel.

En cuanto al tiempo que el arsénico tarda para eliminarse del organismo, depende de la dosis y es muy variable en los distintos individuos. En algunos casos puede aún encontrarse arsénico á los treinta ó cuarenta días de haberse efectuado su ingestión. Según el Prof. A. Severi ⁽⁴⁾, el período de tiempo para

(1) Atti dell' Accademia della Scienze dell' Istituto di Bologna. Noviembre 1895.

(2) Arch. exp. Path. 1898. 41, 179-184.

(3) *loc. cit.*

(4) Riforma médica 1892. N.º. 213.

la eliminación completa del arsénico es mucho menor que lo admitido por la generalidad de los toxicólogos. El ácido arsenioso, dado en inyección hipodérmica, es eliminado inmediatamente, en especial, por los riñones y si el envenenamiento ha tenido un curso sub-agudo la eliminación se lleva á cabo en un tiempo mínimo de cuatro días y máximo de seis días. Los huesos y el hígado no retienen, en estos casos, el arsénico durante más tiempo que los otros órganos.

El arsénico normal se encuentra, según Gautier ⁽¹⁾, en combinación con las nucleínas y los fermentos, como lo prueba la obtención de las arsenucleínas por medio de la digestión péptica. El arsénico parece desempeñar en estas combinaciones un rol semejante al fósforo, pero á un grado eminente. Esta sustitución del arsénico al fósforo sólo tiene lugar electivamente y á dosis muy débiles, condensándose este metaloide únicamente en ciertos y determinados órganos: cuerpo tiroides, timo, glándula mamaria, piel, y sus anexos.

Esta localización del arsénico en las nucleínas del cuerpo tiroides, he tenido ocasión de comprobarla, como se verá en las experiencias que más adelante describiré.

La eliminación del arsénico normal se efectuaría, según el mencionado químico, por medio de la piel, pelos, cabellos, uñas y otros productos córneos de la piel, sangre menstrual y una traza ínfima, cada 24 horas, con los productos de la digestión intestinal.

Es digno además, hacer resaltar el hecho de que el arsénico, conjuntamente con el fósforo, perteneciendo á la familia del ázoe, acompaña ó reemplaza á aquel en las sustancias azoadas (arsenucleínas), como hemos visto precedentemente.

(1) Comp. rend. de l' Acad. des Sc. 1899. t. CXXIX. p. 929.

Purificación y comprobación de los reactivos

Esta parte del trabajo era, sin duda alguna, una de las más delicadas, pues de la pureza de los reactivos dependía el resultado que se habría de obtener en la investigación del arsénico en las sustancias á ensayar.

Los reactivos que he empleado en el curso del presente estudio, fueron obtenidos purificando los que corrientemente se encuentran en el comercio como garantidos puros, sin que antes haya tentado comprobar su mayor ó menor impureza, pues probablemente no hubieran respondido al grado de pureza que se les exigía.

Antes de pasar á describir la purificación de los reactivos, debo hacer constar ciertos detalles que se repiten frecuentemente, tanto en esta parte, como en la de la destrucción de las sustancias orgánicas é investigación ulterior del arsénico en el producto de destrucción. Todas las operaciones han sido ejecutadas en aparatos de vidrio ó de porcelana, previamente lavados con agua regia y luego con ácido sulfúrico concentrado caliente. He evitado en absoluto el empleo de los tapones y tubos de goma, pues ésta, por ser vulcanizada, es fácil que contenga arsénico, como impureza del azufre empleado en la vulcanización. Sólo he usado tapones de corcho, lavados previamente en caliente con agua destilada acidulada con ácido clorhídrico.

A continuación indicaré como he procedido á la purificación y comprobación de la pureza de los reactivos:

Agua destilada: El agua destilada en un alambique de cobre con serpentín de estaño, fué redestilada en un alambique de vidrio, previa adición de 5 " ... de carbonato de sodio puro, con el objeto de fijar al estado de sal de sodio, el arsénico que contuviera.

He ensayado su pureza sobre 2 litros, evaporados á sequedad en presencia de 20 c.c de ácido sulfúrico concentrado, el cual introducido en el aparato de Marsh, no me dió anillo arsenical.

Siempre que en lo sucesivo mencione agua destilada, se refiere al agua redestilada en estas condiciones.

Acido sulfúrico. He diluido una parte de ácido sulfúrico de densidad 1.84 en cuatro partes de agua destilada, añadiendo $\frac{1.5}{1000}$ de sulfato de plata puro y con el objeto de reducir los compuestos arsenicales traté con anhídrido sulfuroso. Este fué expulsado por medio del calor é hice pasar la corriente de ácido sulfhídrico (obtenido de la manera que más adelante señalaré) en caliente (á 60 – 70° C), por espacio de seis horas. Durante el pasaje de la corriente, el sulfuro de plata que se origina, arrastra consigo el sulfuro de arsénico, facilitando así su separación.

Según Otto ⁽¹⁾, en vez del sulfato de plata, puede usarse el cloruro de hierro para favorecer la precipitación del arsénico. El cloruro de hierro se añade en la proporción de un gramo por litro de ácido sulfúrico diluído (1:9). He preferido el empleo del sulfato de plata, que puede obtenerse puro, al cloruro de hierro que fácilmente resulta ser arsenical, debido al hierro que lo es generalmente, sobre todo si proviene de las piritas.

Después de haber dejado reposar al sulfuro de plata por espacio de cuarenta y ocho horas, en contacto con una atmósfera de ácido sulfhídrico, filtré á través de papel de

(1) Otto, Anleitung zur Ausmittelung der Gifte p. 170.

filtro y en el líquido filtrado expulsé el exceso de ácido sulfhídrico por medio del calor. Si durante el calentamiento se formara un pequeño depósito de azufre, hay que filtrar nuevamente.

Una parte del ácido sulfúrico diluído, así purificado fué llevado á una densidad = 1.16, correspondiente á un contenido de 25 % de ácido sulfúrico. Otra parte concentré por el calor en una cápsula de porcelana hasta obtener una densidad = 1.80. Durante esta concentración es necesario evitar en lo posible la caída en el ácido de los polvos que flotan en el aire, pues siendo éstos, en parte, de naturaleza orgánica, pueden originar por su destrucción una coloración parduzca y hasta negra del ácido sulfúrico.

Por medio del aparato de Marsh he comprobado la ausencia de arsénico en 90 g. del ácido sulfúrico diluído y en 50 g. del ácido concentrado.

Acido nítrico. De los estudios efectuados por G. Bertrand ⁽¹⁾ resulta que para la purificación de este ácido no es suficiente su simple destilación, pues el arsénico no es retenido por completo en el residuo de la destilación. Esto se explica considerando que la tensión de vapor del compuesto arsenical existente en el ácido nítrico es aproximadamente $\frac{1}{3,000,000}$ de la de este ácido.

Si se destila un ácido nítrico con más de $\frac{1}{3,000,000}$ de arsénico, esta cantidad pasa al destilado y el resto queda en la retorta. Por destilaciones sucesivas ya no se consigue un ácido nítrico más puro, pues lo que destila es una mezcla ~~constante~~ de composición invariable y el ácido nítrico destilado contendrá siempre aproximadamente una parte de arsénico en 3.000.000 de ácido. Pero si el ácido nítrico sometido á la destilación es adicionado de $\frac{1}{10}$ de su peso de ácido sulfúrico puro, éste retiene en cada destilación los $\frac{5}{6}$ del arsénico existente y por destilaciones sucesivas se

(1) Annales de Chimie et de Physique, 7^e série, 1903, t. XXIX, p. 242.

podrá preparar de esta manera, un ácido nítrico de la pureza deseada.

Basándome en lo que precede, destilé el ácido nítrico cuatro veces consecutivas, en presencia cada vez de $\frac{1}{10}$ de su peso de ácido sulfúrico, inutilizando en cada destilación las primeras porciones. La destilación la he efectuado en un aparato de vidrio.

La pureza del ácido nítrico que así obtuve de densidad = 1.42 fué ensayada sobre 300 g., evaporados con 20 g. de ácido sulfúrico concentrado. No he obtenido anillo arsenical en el aparato de Marsh.

El ácido nítrico fumante lo he preparado partiendo del nitrato de potasio puro y del ácido sulfúrico concentrado puro. Su pureza la comprobé sobre 30 g. evaporados con 3 g. de ácido sulfúrico.

Zinc. El zinc que he sometido á la purificación, era garantido como libre de arsénico. A pesar de esto, volví á fundirlo con $\frac{1}{2}$ % de nitrato de potasio puro, luego con 1 % de cloruro de amonio puro, revolviendo rápidamente durante la fusión con hierro igualmente químicamente puro y en seguida granulé en agua destilada. Esta operación la he repetido tres veces, la última sólo con cloruro de amonio, sin revolver con hierro.

En estas condiciones obtuve un zinc completamente exento de azufre, fósforo, antimonio y arsénico, pues por medio del nitrato de potasio se oxida al azufre y al fósforo y el cloruro de amonio volatiliza el antimonio y el arsénico, al estado de cloruro.

L'Hôte ⁽¹⁾ aconseja el empleo del cloruro de magnesio y D. Vitali ⁽²⁾ el cloruro de zinc, pero siguiendo los consejos de Selmi ⁽³⁾, he usado el cloruro de amonio. Este ha sido preparado por medio del ácido clorhídrico y del amoníaco, purificados de la manera que indicaré más adelante.

(1) Zeitschr. f. analyt. chemie, t. 24 p. 83.

(2) En Supplemento annuale (1900-1901) alla Enciclopedia Chimica p. 87.

(3) Enciclopedia Chimica 1877, vol. X, p. 607.

Debido á esta facilidad de prepararlo puro y á su completa volatilización durante la fusión del zinc, es que le he dado la preferencia.

Para obtener el zinc homogeneamente puro, he fundido de una sola vez una gran cantidad del mismo, revolviendo bien y rápidamente con el hierro mientras se encuentra en fusión.

Al describir el aparato de Marsh haré notar las ventajas que presenta este método de purificación.

La pureza del zinc, además de ser comprobada numerosas veces en el curso de mis ensayos, la he verificado sobre 40 g., no constatando el menor vestigio de arsénico.

Anhídrido sulfuroso. Este reactivo lo he preparado haciendo actuar el ácido sulfúrico diluído, purificado como lo indiqué anteriormente, sobre el bisulfito de sodio puro. La corriente de anhídrido sulfuroso pasaba á través de cuatro frascos lavadores con agua destilada acidulada con ácido clorhídrico el primero y con agua destilada pura los tres últimos, con el objeto de purificarlo.

Su pureza la he ensayado sobre 20 c.c de su solución acuosa saturada, adicionada de 5 c.c de ácido sulfúrico puro y prévia expulsión del anhídrido sulfuroso por el calor, verifiqué la ausencia del arsénico por medio del aparato de Marsh.

Amoníaco. Para su purificación redestilé amoníaco puro de densidad 0.925, añadiendo previamente un poco de hidrato de sodio, con el objeto de fijar el arsénico que contuviese el amoníaco, al estado de sal de sodio. Inutilizé las primeras y últimas porciones del destilado.

El amoníaco así destilado lo sometí á dos ensayos: 1° Neutralicé 50 c. c. de amoníaco hasta reacción ácida con ácido sulfúrico, evaporé y el residuo disuelto en la menor cantidad posible de ácido sulfúrico diluído puro, lo introduje en el aparato de Marsh. 2° Saturé 50 c.c de amoníaco con ácido sulfhídrico, evaporé el sulfuro de amonio

así formado y el residuo lo oxidé con ácido nítrico. Expulsé á éste en caliente por medio del ácido sulfúrico concentrado, y el cual prévia dilución, lo ensayé en el aparato de Marsh.

En ambos casos no he obtenido anillo arsenical.

Acido clorhídrico. Lo he purificado destilando 3 veces consecutivas el comercial puro con $\frac{1}{10}$ de su peso de ácido sulfúrico concentrado, despreciando las primeras y últimas porciones. He practicado dos clases de ensayo del ácido clorhídrico, aunque el primero no tan concluyente como el segundo.

1° En 100 c.c del ácido así destilado, evaporados en presencia de 10 g. de ácido sulfúrico, no me suministraron el menor vestigio de arsénico en el aparato de Marsh.
2° Diluí 100 c.c de ácido con agua destilada á formar un litro, hice pasar la corriente de ácido sulfhídrico y siguiendo la marcha que más adelante indicaré, constaté igualmente la ausencia de arsénico.

Papel de filtro. He utilizado los papeles de filtro Schleicher y Schüll (n° 589) de 12 $\frac{1}{2}$, de 7 y de 5 cm. de diámetro, lavados al ácido clorhídrico y fluorhídrico. A pesar de su pureza, los traté durante ocho horas con una mezcla de una parte de ácido clorhídrico y dos partes de agua, lavándolos en seguida con agua destilada hasta desaparición de la reacción ácida y luego los sequé á la estufa.

Con el objeto de comprobar la pureza de estos papeles de filtro, ejecuté varios ensayos en blanco, filtrando sucesivamente y por repetidas veces agua hirviendo acidulada con ácido sulfúrico, á través de un número de papeles de filtro triple de los usados en una investigación del arsénico en las materias orgánicas. Esta agua acidulada, introducida directamente en el aparato de Marsh, no me suministró en ninguno de los ensayos el menor vestigio de arsénico. Además, los numerosos resultados negativos que he obtenido en el curso de mi trabajo, prueban que los papeles de filtro no eran arsenicales.

Acido sulfhídrico. Lo he preparado por medio del sulfuro de bario y del ácido sulfúrico diluido puro. El sulfuro de bario, preparado según el procedimiento de Winkler, ⁽¹⁾ presenta la ventaja sobre el sulfuro de hierro de que puede ser abtenido exento de arsénico. El empleo del sulfuro de calcio recomendado por Otto, ⁽²⁾ dá también muy buenos resultados.

El sulfuro de bario se prepara de la siguiente manera : se mezclan 100 partes de sulfato de bario, 25 partes de antracita y 20 partes de cloruro de sodio; el sulfato de bario y el carbón deben ser reducidos á polvo fino. Cuando se ha incorporado el cloruro de sodio, se empasta la masa con un poco de agua; se forman pelotillas que se ponen á secar, á suave calor, en un crisol de tierra y una vez secas, se calientan durante varias horas al blanco naciente, en un horno de reverbero. Terminada la reacción se rompe el crisol, obteniéndose el sulfuro de bario en trozos duros y compactos.

A pesar de preparar el ácido sulfhídrico por medio del sulfuro de bario y del ácido sulfúrico, exentos de arsénico, he procedido aún, en todos los casos, á su purificación por el método de Lenz ⁽³⁾. Consiste éste en hacer pasar la corriente de ácido sulfhídrico á través de cuatro frascos lavadores, mantenidos á 60-70°, conteniendo : el 1° una mezcla de 1 parte de ácido clorhídrico oficial y 2 partes de agua; el 2° 1 parte de ácido y 4 partes de agua; el 3° una parte de ácido y 8 partes de agua, y por último, el 4° solamente agua destilada.

El ácido sulfhídrico que he preparado con el sulfuro de bario y purificado por el método de Lenz, no me ha suministrado el menor vestigio de arsénico, aún haciéndolo pasar durante 6 horas á través de 200 gramos de ácido nítrico calentado á 80° C. El mismo resultado he obtenido

(1) Zeits. f. analyt. Chem. 1888, t. 27, p. 26.

(2) Otto Anleitung zur Ausmittlung der Gifte, 6. ed. p. 158.

(3) Zeits. f. anal. Chem. t. 22, p. 393.

investigándolo en el agua acidulada con ácido clorhídrico, por la cual hice pasar el gas durante 6 horas.

Gautier, en sus investigaciones, usa el sulfuro de hierro y el ácido sulfhídrico desarrollado lo purifica haciéndolo pasar por agua, en seguida á través de una columna vertical de piedra pomez humeda, de 0.30 cm. de altura y luego por un tubo de combustión, provisto de pedacitos de vidrio y calentado al rojo en una extensión de 0.25 cm. De aquí el gas llega á un frasco lavador á serpentina lleno de una solución concentrada de sulfuro de bario y por último atraviesa un tubo lleno de algodón, antes de llegar al frasco conteniendo el líquido á ensayar. Así purificado, el ácido sulfhídrico aún contenía 0.008 mgr. de arsénico. Pero si se le hace pasar previamente por unos 400 c.c. de agua acidulada, ya no contiene arsénico.

Además de haber comprobado la pureza de los reactivos que anteceden por medio del procedimiento de Marsh, he procedido igualmente á ensayarlos por los métodos de Gutzeit y de Bettendorf, ambos muy sensibles para descubrir mínimas cantidades de arsénico.

Método Gutzeit ⁽¹⁾. Este método se basa en la acción del hidrógeno arseniado sobre el nitrato de plata. Esta acción puede verificarse de dos modos distintos, según la concentración de la solución de nitrato de plata. Si se emplea una solución acuosa de esta sal en la proporción de una parte de nitrato de plata en una parte de agua destilada, la mancha que produce el hidrógeno arseniado en un papel impregnado de dicha solución es de color amarillo, que se vuelve negro por la acción del agua. El hidrógeno antimonial produce igualmente una mancha, pero solo colorea los bordes de la parte humedecida de un color pardo oscuro ó negro. Con una solución argéntica de concentración menor la mancha originada, tanto por el hidrógeno arseniado como por el antimoniado, es de color negro.

(1) Gutzeit. Pharm. Ztg. 1879. p. 263.

El compuesto amarillo que se forma por la acción del hidrógeno arseniado sobre el nitrato de plata y que luego se vuelve negro en contacto del agua, tendría por fórmula, según Poleck y Thümmel ⁽¹⁾ $\text{As Ag}_3 (\text{Ag NO}_3)_3$.

La reacción de Gutzeit es sumamente sensible, pues 0.001 mg. de ácido arsenioso es aun reconocible. Tiene, sin embargo, el inconveniente de no ser característica del arsénico, produciendo el hidrógeno sulfurado y el fosforado cambios de coloración análogos. Además hay que evitar la presencia del gas de alumbrado y que caiga polvo sobre el papel impregnado. Es necesario operar en la oscuridad.

Flückiger ⁽²⁾ y Lehmann ⁽³⁾ propusieron reemplazar el nitrato de plata por el bicloruro de mercurio. Aunque la reacción del sublimado corrosivo no es perturbada por la presencia del agua y la luz, no es tan sensible como la del nitrato de plata.

Para ejecutar la reacción de Gutzeit he adoptado el aparatito de fig. N° 1. En la probeta A, de unos 50 c.c. de capacidad, se introduce un poco de zinc, sobre el cual se deja caer gota á gota el ácido sulfúrico diluido al 20 %, contenido en el tubo de bromo *a*. El hidrógeno arseniado que se forma, previamente privado del agua que arrastra por su pasaje á través del algodón (secado á 120°), contenido en el tubo y ampolla lateral *b*, actúa sobre el nitrato de plata de que está impregnado el papel *c*, colocado en la extremidad de dicho tubo.

He preparado los distintos reactivos antes enumerados, para ser ensayados por este procedimiento, de idéntica manera que para efectuar su comprobación por medio del aparato de Marsh.

Método de Bettendorff ⁽⁴⁾.—En el método de Bettendorff se eliminan las causas de error producidas por la presencia

(1) Arch. Pharm. 222, 8. (1884).

(2) Arch. Pharm. [3] 27. 1889.

(3) Pharm. Ztg. 36. 1892.

(4) Zeitschr J. Chem. t. V. p. 592.

del fósforo y del antimonio, contenidos en el material de ensayo.

La reacción de Bettendorff consiste en hacer actuar una solución clorhídrica de cloruro estañoso sobre la sustancia á ensayar, disuelta en ácido clorhídrico concentrado. En el caso de que contenga arsénico, se origina una coloración ó un precipitado pardo. La reacción es favorecida por un calentamiento moderado. Aun no se ha probado si la coloración ó el precipitado pardo es debido á la reducción del arsénico ó á la formación de hidrógeno arseniado sólido.

Para proceder al ensayo, he preparado una solución clorhídrica de cloruro estañoso en la proporción de una parte de cloruro estañoso en dos partes de ácido clorhídrico de densidad = 1.19. Para 1 c.c. del líquido á ensayar, previamente acidulado con ácido clorhídrico concentrado, empleo 2.5 c.c. del reactivo y caliento ligeramente. El máximo de coloración parda se obtiene al cabo de una hora, tanto en frío como en caliente.

M. C. O. Curtman prefiere ejecutar la reacción en presencia de estaño metálico, empleando partes iguales de reactivo y de la solución á ensayar, pues obrando el estaño sobre el ácido clorhídrico desarrolla hidrógeno naciente, que favorece la reducción del compuesto arsenical. El empleo del estaño metálico tiene, sin embargo, el inconveniente de provocar igualmente la reducción de los compuestos de bismuto ó de antimonio, que pudieran existir en la solución.

La reacción es perjudicada por la presencia del mercurio, oro, teluro y selenio.

Curtman ha probado que el límite de sensibilidad de este método llega á 0.03 mg. de ácido arsenioso por centímetro cúbico.

Para que se produzca la reacción de Bettendorff es indispensable la presencia de un exceso de ácido clorhídrico, cuya densidad no debe bajar en ningún caso de 1.123, pues la precipitación sería incompleta y aun dejaría de producirse.

A. Gautier ⁽¹⁾, empleando un nuevo método de investigación del arsénico, lo constató en la mayor parte de los reactivos que utilizó en sus experiencias. La cantidad de arsénico por ellos introducidos en una destrucción y su reconocimiento en 100 g. de músculo ó clara de huevo, puede llegar á $\frac{3}{4}$ de milésimo de milígramo.

El método que imaginó se basa en el hecho conocido de que, existiendo juntos el arsénico y el hierro en una agua potable ó mineral, el hierro al precipitarse, arrastra consigo al arsénico. Por investigaciones recientes, Gautier llega á probar que este arrastre del arsénico por la subsal poliférrica que se forma, es completo y que permite reconocer hasta $\frac{1}{1000}$ de mg.

El reactivo lo prepara de la manera siguiente: 100 g. de sulfato ferroso comercial se disuelven en 500 g. de agua destilada acidulada con 25 g. de ácido sulfúrico puro, y se trata por el ácido sulfhídrico. Se hierve, filtra y oxida en caliente la sal ferrosa por medio de 28 g. de ácido nítrico puro, libre de arsénico. La solución se precipita con amoníaco puro, se recoge el hidrato férrico y una vez lavado, se le disuelve en ácido sulfúrico puro y diluído. Esta solución se deja en contacto durante dos días con granallas de zinc puro y luego es llevada á la ebullición en el vacío. Se vuelve á oxidar la sal ferrosa por la acción combinada del ácido nítrico y sulfúrico y se reprecipita por un ligero exceso de amoníaco, con el objeto de redissolver el óxido de zinc. El hidrato férrico una vez recogido y lavado, se disuelve en el ácido sulfúrico puro, diluído y frío. La solución así obtenida contiene unos 30 g. de sesquióxido de hierro por litro.

A pesar de todas estas purificaciones, en 100 c.c. del reactivo encontró aun alrededor de $\frac{1}{2}$ mmg. de arsénico.

Con ayuda de esta solución férrica puede separarse la totalidad del arsénico existente en sustancias muy cloruradas

(1) Comp. rend de l'Acad. des Sc. 1903. t. CXXXVII. p. 158.

(agua de mar, aguas minerales cloruradas, sal de cocina, carnes saladas, etc.) ó en soluciones muy ricas en hierro y á las que no se puede aplicar el método de carbonización azoto-sulfúrico, por perderse una parte del arsénico al estado de cloruro ó de sulfoarseniuro de hierro.

Para comprobar que el arsénico es arrastrado completamente por el hierro, hizo la siguiente experiencia: Un litro de agua destilada común, se trata á la ebullición con 5 c.c. de la solución férrica, despues del enfriamiento se satura con algunas gotas de amoníaco puro, volviendo á hervir por algunos instantes y filtrando, se obtiene un líquido filtrado que ya no encierra la más mínima traza de arsénico. Si á dos litros de agua, así purificada, se añade 2 mmg. de arsénico y siguiendo el tratamiento indicado precedentemente, en el precipitado de la sal poliférrica se encuentran los 2 mmg. de arsénico, mientras que el filtrado no revela la presencia del menor vestigio de dicho metaloide.

Según Gautier, no existe en las ciencias experimentales un método que aventaje al señalado por él, permitiendo medir con precisión un valor un billón de veces más pequeño que aquél al cual se trata de comparar.

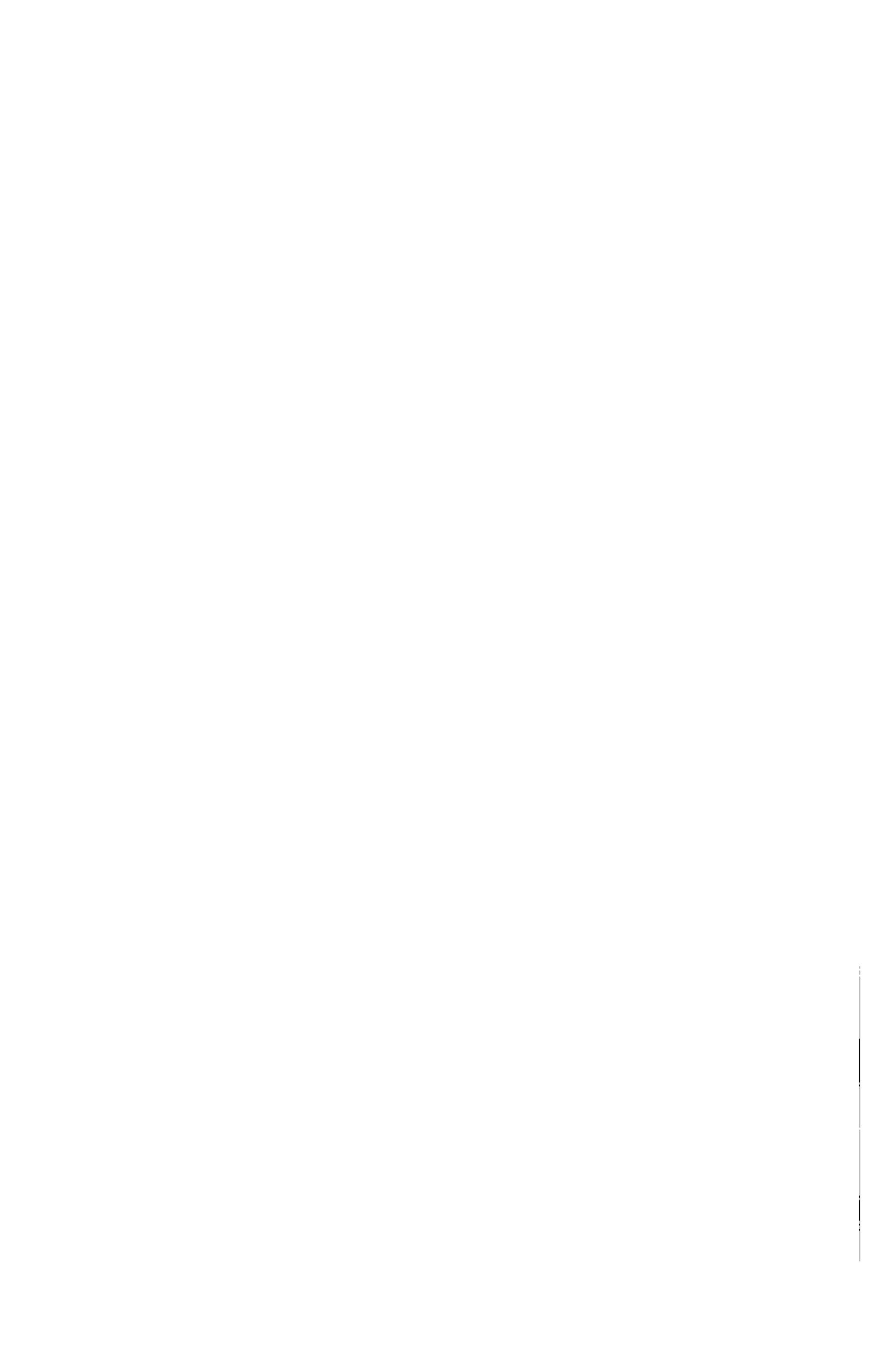
Con el auxilio de un procedimiento tan sensible, encontró las siguientes cantidades de arsénico en los reactivos que á continuación se mencionan:

	As. mg.	
Agua destilada en alambique de cobre estañado, despues de mezclada con 1 g. de carbonato de sodio por litro.....	0.0007	por litro.
Agua destilada en retorta de vidrio, con 1 por 1000 de carbonato de sodio puro.....	0.0011	id.
Amoníaco, denominado puro, comercial.....	0.0010	por 100 c.c.
Amoníaco preparado con sulfato de amonio puro, libre de arsénico é hidrato de sodio puro.....	0.0033	id.
Bicarbonato de sodio puro, comercial.....	0.016	por 100 g.
Nitro puro, comercial.....	0.0015	id.
Sulfato de potasio, denominado puro.....	0.006	id.
El mismo purificado con el reactivo férrico.....	0.0000	id.
Sulfato férrico purificado, conteniendo 30 g. de Fe ₂ O ₃ por litro	0.0004	por 100 c.c.
Ácido nítrico especialmente purificado.....	0.00023	por 100 g.
Solución acuosa concentrada de gas sulfuroso.....	0.005	por 100 c.c.

	As. mg.
Ácido sulfhídrico obtenido con el sulfuro de hierro ordinario y ácido clorhídrico ordinario y lavado cuidadosamente á través de ácidos y agua.....	cantidad considerable
Ácido sulfhídrico purificado.....	0.0008
Zinc puro	0.0000 en 20 g.

Si se examina los datos que anteceden, se nota que algunos de los reactivos denominados puros, son, sin embargo, bastantes ricos en arsénico, pero como lo he manifestado al hablar de la comprobación á que sometí mis reactivos, no he encontrado en ellos arsénico, tanto por el aparato de Marsh como por los métodos de Gutzeit y de Bettendorff.

Debo manifestar además, que esta comprobación por los tres métodos indicados, la he verificado repetidas veces para cada reactivo.



Destrucción de la materia orgánica y separación del arsénico.

La destrucción de la materia orgánica es una operación de mucha importancia para facilitar el reconocimiento de las sustancias minerales, en ella contenidas. Los procedimientos propuestos con este fin son muy numerosos, por lo que omitiré la descripción detallada de cada uno, pues nos saldríamos de los límites impuestos á este modesto trabajo. Pero con el objeto de dar una idea general, para poder luego discernir mejor cuales son los procedimientos más convenientes para la investigación del arsénico, mencionaré á continuación los más importantes, indicando los principios en que se basan y sin entrar en mayores detalles.

Procedimiento de Fresenius y Babo ⁽¹⁾.—Está basado en el principio indicado en 1838 por Duflos y Millon ⁽²⁾. La destrucción se opera en caliente por el cloro naciente, producido por la acción del ácido clorhídrico sobre el clorato de potasio. Numerosas modificaciones han sido introducidas en este procedimiento, con el fin de evitar en lo posible la pérdida del cloruro de arsénico que se origina. Willier ⁽³⁾

(1) *Traité d'analyse chimique qualitative*. 1902. p. 558.

(2) *Chemisches Apothekerbuch*.

(3) *Bull.* XVII. Serie 3^a, 1897, p. 675.

y Rippenberger ⁽¹⁾ facilitan la destrucción de la materia orgánica operando en presencia de un poco de peróxido ó cloruro de manganeso.

A mi distinguido profesor el Dr. A. Quiroga, se deben algunas modificaciones muy acertadas de este procedimiento, tendentes á prevenir la pérdida del cloruro de arsénico y á purificar el ácido clorhídrico gaseoso antes de actuar sobre el clorato de potasio, mezclado con la sustancia á destruir ⁽²⁾.

Procedimiento de Schneider ⁽³⁾.—Es el mismo que el anterior, en que reemplaza el ácido clorhídrico por el nítrico, con el objeto de impedir la formación del cloruro de arsénico. No posee en realidad ventajas positivas sobre el de Fresenius y Babo.

Procedimiento de Woehler ⁽⁴⁾.—La destrucción se efectúa en frío por la acción combinada de la potasa, ácido clorhídrico y cloro gaseoso. Tiene el inconveniente de exigir muchísimo tiempo su ejecución.

Procedimiento de Otto. ⁽⁵⁾ Fué imaginado especialmente para la investigación del arsénico. Emplea el ácido clorhídrico diluido en caliente y corriente de cloro gaseoso. La destrucción es muy incompleta y el cloruro de arsénico puede volatilizarse en parte. Druntry, Brandes ⁽⁶⁾, Duflos y Hirsch ⁽⁷⁾ han modificado sucesivamente este procedimiento, para eliminar las causas de la pérdida de arsénico, pero con todo no es de uso corriente en los laboratorios de toxicología.

Procedimiento de Schneider ⁽⁸⁾ y *Fyfe* ⁽⁹⁾.—La destruc-

(1) Z. f. Unt. d. Nahr. 1898, p. 860.

(2) Informe químico-médico legal, producido en el caso de la Sra de Libarós, 1902.

(3) Die gerichtliche Chemie. p. 17.

(4) Woehler y Siebold: Das forensisch-chemische Verfahren bei Arsenik-vergiftungen. 1847.

(5) Otto: Ausmittelung der Gifte.

(6) Arch. f. Pharmac. t. XLVIII. p. 206.

(7) Das Arsen. Seine Erkennung. Breslau, 1842.

(8) Jahrbuch der Chemie. 1851. p. 630.

(9) Journ. f. pr. Chem. t. LV. p. 103.

ción se opera por medio del cloruro de sodio fundido y el ácido sulfúrico. Al final de la operación queda una gran cantidad de bisulfato de sodio que dificulta mucho la marcha del análisis.

Sonnenschein ⁽¹⁾ hace pasar en la masa una corriente de ácido clorhídrico y destila el cloruro de arsénico, recibéndolo en agua destilada. Fischer ⁽²⁾ emplea el protocloruro de hierro (ya propuesto anteriormente por Hager) y ácido clorhídrico; el cloruro de arsénico, que se forma en estas condiciones, es igualmente destilado.

Procedimiento de Graham.—Se destruye la materia orgánica por medio del ácido nítrico y tratamiento ulterior por el nitrato de plata. Si no se emplea el ácido nítrico concentrado se corre el peligro de no disolver el sulfuro de arsénico que pudiera existir.

Procedimiento de Danger y Flandin.—Emplean la acción combinada del ácido sulfúrico y del ácido nítrico ó el agua regia. Orfila ⁽³⁾ y Jaquelain demostraron que operando en las condiciones indicadas por los autores, podrían producirse pérdidas sensibles de arsénico, debido á la formación del cloruro de arsénico, cuando las materias orgánicas son ricas en cloruro de sodio. Berard aconseja, en vista de esto, operar en raso cerrado, pero la abundante espuma que se forma impide la marcha regular de la operación.

En este procedimiento se introdujeron muchas modificaciones. Schneider ⁽⁴⁾ emplea una mezcla de ácido nítrico y sulfúrico, consiguiendo una destrucción más completa que con el anterior. Filhol, ⁽⁵⁾ usa el ácido nítrico mezclado con muy poco de ácido sulfúrico y Orfila ⁽⁶⁾ recomienda el ácido nítrico solo.

(1) Deutsche Klinik. 1867. n.º 3.

(2) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. t. XIII. p. 1778.

(3) Orfila: Traité de Toxicologie. t. I. p. 503.

(4) Schneider: Gerichtliche Chemie. p. 17.

(5) Thèse de la Faculté des Sciences de Paris, 1848.

(6) Orfila: Traité de Toxicologie. Paris 1852. t. I. p. 494.

Chittenden y Donaldson ⁽¹⁾ obtuvieron ventajas positivas con este procedimiento, haciendo obrar alternativamente el ácido nítrico y el sulfúrico.

Pouchet ⁽²⁾ efectúa la destrucción por medio del bisulfato de potasio, ácido nítrico y sulfúrico concentrados y si es necesario, nitrato de potasio.

Procedimiento de Wæhler y de Siebold ⁽³⁾—La destrucción se lleva á cabo por el uso combinado del ácido nítrico, hidrato de potasio y nitrato de potasio. (Gaultier de Claubry prefiere el nitrato de calcio.)

Para evitar una acumulación demasiado grande de sales alcalinas en el residuo de la destrucción, es preferible emplear el nitrato de amonio.

Procedimiento de Denigès ⁽⁴⁾—Según el autor puede obtenerse una destrucción tan completa que el líquido resultante es susceptible de ser introducido directamente en el aparato de Marsh.

Las materias orgánicas son destruídas por el permanganato de potasio en solución nítrica concentrada y por la acción simultánea del ácido nítrico y sulfúrico.

Este procedimiento presenta el inconveniente de exigir el uso de enormes cantidades de ácido nítrico y sulfúrico.

Procedimiento de O. Gras y W. Gentl. jun ⁽⁵⁾—Está basado en el método de Kjeldahl. Las sustancias orgánicas son destruídas por el ácido sulfúrico concentrado conteniendo 10 % de sulfato de sodio. Se completa la destrucción por la adición de un poco de nitrato de sodio, al final de la operación. Se obtiene así un líquido muy límpido, que puede ser sometido directamente á la investigación de los distintos metales.

(1) Americ. Chem. Journ. t. II. n^o 4.

(2) Chem. Centralbl. 1881. p. 247.

(3) Wæhler Siebold: Das forensisch-chemische verfahren bei einer Arsenvergiftung. 1847.

(4) Journ. de pharm. et de chim. 1901. t. XIV. p. 241.

(5) Oesterr. Chemiker Zeit. 2,308; C. B. 1899, II p. 145.

Procedimiento de C. Pagel ⁽¹⁾.—Este método empleado primeramente por el autor para reconocer el arsénico en la glicerina, ha sido aplicado más tarde para investigarlo en cualquier sustancia orgánica. M. Pagel lo ha utilizado para sus estudios sobre el arsénico normal y es por este motivo que lo describiré detalladamente.

La sustancia á ensayar, picada y triturada con una mezcla de dos partes de cloruro de sodio puro y una parte de bicromato de sodio ó de potasio, se introduce en una retorta tubulada, provista de un embudo con llave que ajusta á la tubuladura. La retorta se une con un matraz, enfriado por un chorro de agua, el cual á su vez comunica con dos frascos de 250 c.c., mitad llenados, el primero de agua destilada, el segundo de solución de potasa al centésimo, para retener los vapores que se desprenden durante la operación. Es preferible el empleo del bicromato de sodio, pues la sustancia se hincha menos que con el bicromato de potasio.

Introducida la sustancia clorocrómica (100 gr. de sustancia á destruir se necesitan 30 á 40 gr. de la mezcla) en la retorta, se vierte sobre ella poco á poco ácido sulfúrico, por medio del embudo con llave. Inmediatamente se produce una reacción muy violenta con elevación de temperatura y desprendimiento de abundantes vapores amarillos. Se calienta entonces suavemente al baño de arena, para volatizar el cloruro de cromo, el cual, arrastrando una parte de los cloruros volátiles, se condensa en el matraz. Se suspende la adición de ácido sulfúrico cuando ya no se desprenden más vapores amarillos y que empieza á carbonizarse. Para alcanzar este punto se necesitan 40 á 50 c.c. de ácido sulfúrico. Cuando ha cesado el desprendimiento de vapores clorocrómicos, el ácido sulfúrico actúa sobre el cloruro de sodio en exceso, formando ácido clorhídrico y la masa se hincha, carbonizándose. El ácido sulfúrico obrando

(1) Nouveau procédé de destruction des matières organiques. 1900.

sobre el carbón desprende anhídrido sulfuroso y es conveniente entonces añadir otra pequeña cantidad de ácido, para impedir que se escape por el cuello de la retorta. Durante la operación los frascos lavadores se colorean de amarillo. Al producirse el anhídrido sulfuroso, la solución se vuelve verde, el carbón comienza á bajar y si en ese momento no hay suficiente cantidad de ácido sulfúrico en la retorta, conviene agregar otro poco. El ácido en exceso destila, quedando en la retorta bisulfato de sodio, ácido sulfúrico, sulfato de cromo y un poco de carbón. El bisulfato, continuando el calentamiento, acaba por oxidar todo el carbón y al final de la operación solo queda en la retorta una sal doble de cromo y de sodio $[(SO_4)_3 Cr_2, 3 SO_4 Na_2]$, cristalizada y de color verde. En la destrucción de algunas sustancias orgánicas no se consigue la eliminación completa del carbón, quedando algunas partículas en el seno del cromotrisulfato de sodio.

El arsénico existente en la sustancia ensayada pasa íntegramente al líquido destilado, pues una parte es arrastrada por el desprendimiento del ácido clorocrómico y otra parte destila al estado de cloruro, originado por la acción del ácido clorhídrico naciente sobre el anhídrido arsenioso. El cloruro de arsénico se descompone enseguida, al contacto del agua, en anhídrido arsenioso y ácido clorhídrico y el anhídrido sulfuroso, que según el autor se forma durante el ataque, lo mantiene constantemente al mínimo de oxidación. Se expulsa el anhídrido sulfuroso por medio del calor y se obtiene un líquido apto para ser tratado por el ácido sulfhídrico.

Si la operación ha sido mal conducida, es necesario extraer también el arsénico que pudiera retener el residuo de la retorta.

Las ventajas que presenta este procedimiento son, según M. Pagel, las siguientes: Aparte de su gran sensibilidad, suministra líquidos destilados límpidos y residuos de des-

trucción exentos ó con muy poco carbón. Los gases que se desprenden no incomodan al operador, pues son absorbidos por los frascos lavadores. En el caso del arsénico, se abrevia la operación, evitando el pasaje de la corriente de anhídrido sulfuroso para reducirlo. Sin embargo, tiene el inconveniente de exigir el empleo de una gran cantidad de ácido sulfúrico.

Procedimiento por carbonización.—Las sustancias á examinar son simplemente calcinadas en cápsula de porcelana. Durante esta operación pueden volatilizarse varios metales y metaloides (entre éstos el arsénico), siendo pues únicamente utilizable para la investigación de los metales y metaloides fijos. Ha sido por medio de este procedimiento que Orfila creyó haber aislado el arsénico normal en los huesos.

Procedimiento por combustión.—Este método fué ya recomendado por Verryken⁽¹⁾, quien efectuaba la combustión de la materia orgánica en un tubo de vidrio, por medio del oxígeno puro, deshidratado. Ha podido reconocer así, aun $1/50.000$ de arsénico.

M. Bertrand⁽²⁾, como hemos visto, se sirvió de la bomba calorimétrica de Berthelot para aplicar este procedimiento á la comprobación del arsénico normal. La bomba calorimétrica⁽³⁾ consiste en un recipiente de acero fundido, revestido interiormente de platino y en el cual existe, suspendida de la tapa, una cápsula destinada á recibir la sustancia á quemar. En la parte superior de la cápsula y á corta distancia de la misma terminan dos vástagos, entre los que se extiende un alambre de hierro, provisto de un poco de algodón pólvora, y que se encuentra en comunicación con los electrodos de un acumulador eléctrico. La

(1) Journ. de Pharm. d'Anvers, 1872, p. 193 y 241.

(2) Annales de l'Institut Pasteur, 1903, t. XVII, p. 581.

(3) No deben ser utilizados en estas investigaciones las bombas esmaltadas (como el obús de Mahler), que pueden suministrar vestigios sensibles de arsénico.

parte inferior de la tapa, la cápsula, los vástagos y en fin todo lo que está en contacto con la sustancia ó con sus productos de combustión, es de platino.

La tapa recibe, en su parte media, un tubo destinado á conducir el oxígeno necesario para la combustion y por una disposición especial, este tubo permite igualmente el escape de los gases que se producen en el aparato. La combustión completa de la materia orgánica se efectúa en el oxígeno puro, bajo una presión de 24 á 30 atmósferas.

Para proceder á la destrucción con ayuda de este aparato, se coloca la sustancia á examinar en la cápsula de platino, se ajusta bien la tapa y se introduce oxígeno hasta que el manómetro marque 24 ó 30 atmósferas. Se interrumpe entonces su comunicación con la fuente de oxígeno y se hace pasar una corriente eléctrica que pone incandescente el hilo de hierro y éste á su vez al iniciar la combustion del algodón pólvora, provoca la de la sustancia sometida al ensayo.

M. Bertrand reemplazó en sus experiencias el hilo de hierro por uno de platino, pues el hierro generalmente es arsenical. El algodón pólvora que utilizó fué obtenido con ácidos puros exentos de arsénico. El oxígeno lo producía electrolizando el agua en presencia de soda. La destrucción se opera sobre la sustancia disecada y cortada en trozos pequeños.

Una vez efectuada la combustión, se espera el enfriamiento completo del aparato y que todas las partículas sólidas ó líquidas en suspensión en la atmósfera de la bomba, se hayan depositado. Teniendo que ejecutar varias combustiones seguidas de una misma sustancia á ensayar, que es el caso que nos ocupa, por poseer un peso demasiado elevado para ser quemada en una sola vez, se pueden acumular en la bomba los productos de las distintas combustiones. Terminadas éstas, se trasvasa por medio de una pipeta el líquido que queda en la bomba á una cápsula

de porcelana y el resto del líquido es extraído por repetidos lavajes con agua destilada.

Como en las investigaciones que nos ocupan, las sustancias orgánicas á destruir son generalmente azoadas, el líquido resultante de su combustión es de reacción ácida, debido á la presencia del ácido nítrico que se ha formado á expensas de la combustión parcial del ázoe. Para expulsar este ácido nítrico, se evapora á sequedad en baño maría, el líquido con las aguas de lavaje y con el objeto de destruir los nitratos que podrían existir, se trata el residuo seco con algunas gotas de ácido sulfúrico concentrado y se calienta hasta producción de humos blancos; despues de enfriado se diluye con un poco de agua destilada y se introduce en el aparato de Marsh.

Durante estas manípulaciones puede producirse una pérdida sensible de arsénico, como lo hace notar el mismo Bertrand, ocasionada por la formación de cloruro de arsénico á expensas de la pequeña cantidad de agua regia que se origina por la acción de los cloruros y del ácido nítrico libre que existe en el contenido líquido de la bomba. El cloruro de arsénico, siendo muy volátil, es susceptible de perderse durante la evaporación. M. Bertrand afirma que siguió esta técnica sencilla para obtener datos más bien cualitativos que cuantitativos. Más racional sería precipitar el arsénico del líquido ácido por el ácido sulhídrico y seguir luego la marcha acostumbrada con el sulfuro de arsénico, así obtenido.

Antes de emprender una nueva operación, es necesario lavar bien la bomba con ácido nítrico caliente y luego con agua destilada.

M. Bertrand ejecutó previamente algunas experiencias de control y comprobó el límite de sensibilidad de este método de destrucción de la materia orgánica. Con este objeto quemó: 1° 3.70 g. de alcanfor en tres veces, bajo 30 atmósferas de oxígeno; 2° 3.04 g. de sacarosa cristali-

zada en el alcohol, quemada en dos veces, á la misma presión y 3^o 2.50 g. de azúcar común en dos combustiones y también á 30 atmósfera. En los dos primeros casos constató la ausencia completa de arsénico y en el tercer caso obtuvo un anillo apenas visible sobre fondo negro. El límite de sensibilidad alcanza á un ½ mg.

Se deduce de las experiencias que preceden que bastan cantidades relativamente pequeñas de sustancia orgánica á destruir, para dar anillos muy netos de arsénico.

Procedimiento de A. Gautier ⁽¹⁾.—Este eminente químico estudió, en 1876, los mejores métodos para investigar pequeñas cantidades de arsénico en las materias orgánicas y llegó á la conclusión que el procedimiento más adecuado para destruirlas, sin sufrir pérdidas de arsénico, era atacarlas por la acción combinada del ácido nítrico y sulfúrico. De esta manera operaba en un medio muy oxidante, evitando la formación del cloruro de arsénico á expensas de la pequeña cantidad de cloruros que pudieran existir en las sustancias examinadas. Siendo la destrucción de los tejidos de naturaleza hidrolítica, la adición del ácido sulfúrico la favorece notablemente.

Este método, modificado ultimamente por su mismo autor ⁽²⁾ y por B. Bertrand, ⁽³⁾ es el que adoptado en mis investigaciones, operando de la siguiente manera: en una cápsula de porcelana, algo espaciosa, coloqué la sustancia á destruir, cortada en pequeños pedazos por medio de trozos de vidrio provistos de aristas cortantes (con el objeto de evitar el empleo de piezas metálicas) y la atacué por el ácido nítrico y sulfúrico; empleando unos 60 g. de ácido nítrico y 1 g. de ácido sulfúrico para cada 100 g. de sustancia fresca. Calenté gradualmente, á fuego directo, la masa en reacción, hasta liquefacción completa y cuando empezó á espesarse retiré el

(1) *Annales de Chimie et de physique* 5^e série t. VIII p. 384.

(2) *Comp. rend. de l'Acad. des Sc.* 1899. t. CXXIX. p. 936.

(3) *Annales de l'Institut Pasteur.* 1903. t. XVII. p. 1.

fuego. Para evitar el sobrecalentamiento de los bordes de la cápsula, al ir aumentando la temperatura, la coloqué sobre un ancho disco de metal con un orificio central y provisto de tela metálica. A la masa algo espesa añadí unos 10 g. de ácido sulfúrico y volví á calentar fuertemente ; en seguida retiré la cápsula del fuego y la traté con ácido nítrico por pequeñas porciones. Este tratamiento por el ácido nítrico, lo renové repetidas veces, hasta que, elevando á la temperatura en que se producen espesos vapores blancos, la masa ya no sigue carbonizándose.

Antes de disolver en agua destilada el residuo de la destrucción, lo volví á tratar con un poco de ácido sulfúrico y de ácido nítrico, expulsando este último por el calor. Esta adición de ácido nítrico tiene por objeto oxidar y transformar en ácido arsénico, el sulfuro de arsénico que hubiera podido tomar nacimiento en el momento de la descomposición de los productos nitrados. En efecto, el ácido sulfúrico en presencia del carbón, á la temperatura elevada á que se opera, produce anhídrido sulfuroso y los sulfatos pueden transformarse parcialmente en sulfuros. El ácido arsénico, encontrándose igualmente á alta temperatura y en una atmósfera reductora, bajo la acción de los sulfuros ó solamente por la presencia del carbón y del anhídrido sulfuroso, se transforma más ó menos completamente en sulfuro insoluble, que quedaría en el residuo.

El residuo bituminoso de la destrucción lo vertí en unos 600 c. c. de agua destilada y después de lavada la cápsula y reunidas las aguas de lavaje, obtuve un líquido de un color más ó menos oscuro, con un depósito negruzco muy dividido. Filtré y en el líquido filtrado investigué el arsénico de la manera que indicaré más adelante.

He preferido, sin embargo, en la mayor parte de mis ensayos, este mismo procedimiento modificado por Bertrand, á causa de efectuarse la destrucción de una manera más regular, pues emplea desde un principio una cantidad mayor de ácido sulfúrico. El ácido sulfúrico concentrado y caliente im-

pide además la producción de derivados nitrados que se forman durante el ataque, pues siendo éstos poco estables, son destruídos á medida que se forman y se evita así la deflagración que producen en el procedimiento primitivo de Gautier.

Para llevar á cabo una destrucción, según las indicaciones de Bertrand, procedí de la siguiente manera: la substancia á destruir, preparada y colocada en la cápsula de porcelana, como referí anteriormente, fué tratada con una cantidad de mezcla ácida (9 partes de ácido nítrico y 1 parte de ácido sulfúrico), doble del peso de la materia seca en ella contenida. El peso de la materia seca puede evaluarse por un dosaje directo, pero es suficiente un simple cálculo aproximativo. Después de añadir 20 ó 25 % del peso de la materia seca de ácido sulfúrico puro, empecé á calentar suavemente, á fuego directo, empleando el disco metálico que mencioné precedentemente.

Durante el ataque mantuve bien homogénea la mezcla, por medio de una agitación continua. La disolución no tarda en producirse, obteniéndose una masa viscosa, que presenta, primero un color amarillo claro que se vá oscureciendo, luego se liquida y por último se carameliza. Cuando la masa se volvió parduzca, aumenté un poco el fuego y continué calentando hasta que se haya vuelto completamente negra y homogénea, cuidando de no exceder la temperatura en que se originan vapores blancos, constituidos en su mayor parte por ácidos grasos.

Sobre la masa en vías de destruirse, dejé caer poco á poco, nuevas cantidades de la mezcla ácida, renovando estas adiciones, hasta juzgar terminada la destrucción.

Antes de disolver en el agua el producto de la destrucción, lo traté con unos 5 g. de ácido nítrico puro, el cual expulsé enseguida por el calor. Esta adición del ácido nítrico, tiene por objeto oxidar el sulfuro de arsénico que se hubiese originado durante el ataque, como tuve oportunidad de indicarlo anteriormente.

Sobre el residuo bituminoso de la destrucción, aún calien-

te, proyecté gota á gota agua destilada fría y aumenté paulatinamente la cantidad de agua añadida hasta obtener unos 250 c. c. Estando la masa bien desleída, filtré y el líquido filtrado, unido á las aguas de lavaje, lo utilicé para el reconocimiento del arsénico.

Del estudio de los procedimientos antes enumerados, se deduce que para la investigación del arsénico son preferibles aquellos en que la destrucción no se efectúa en medio clorurante, sino en medio oxidante, pues el cloruro de arsénico, que se forma puede volatizarse fácilmente. Según Gautier ⁽¹⁾ esta pérdida del cloruro de arsénico, aún se verifica operando en un vaso cerrado, pero C. Hödlmoser ⁽²⁾ por un ensayo directo que verificó con 200 g. de cuerpo tiroides de cerdo al que añadió 0,011641 de anhídrido arsenioso, obtuvo un anillo arsenical tan intenso, destruyendo por el cloro, como el obtenido practicando la destrucción por el método de Gautier. No menciona si comprobó la igualdad de los anillos por pesada, sino que solo indica que eran de igual intensidad, dato que puede inducir á errores, aunque pequeños, sobre todo si se trata de comparar cantidades relativamente grandes de arsénico, como sucede en el caso que él ensayó. Es pues algo aventurado concluir, basándose en esta experiencia, que por el método del cloro no se experimenta pérdida de pequeñísimas cantidades del arsénico, como son las que existen normalmente en el organismo.

Por dosages directos Gautier ⁽³⁾ demostró que, por medio de su procedimiento de destrucción, se llega á aislar la *totalidad* del arsénico existente en la substancia á destruir. Este sabio demostró además, que los cloruros, en cantidad no excesiva, no originaban pérdida alguna de arsénico.

(1) Compt. rend. de l'Acad. des Sc. 1899. T. CXXIX, p. 929.

(2) Zeit. f. physiol. Chemie. 1901, T. XXXIII p. 341.

(3) Annales de Chimie et de Physique, 5^e serie. t. VIII. p. 392.

El líquido de color semejante al vino Madera ó al ron que obtuve operando la destrucción de la materia orgánica por el procedimiento de Gautier ó por el mismo modificado por Bertrand, lo traté con 10 c. c. de solución saturada de anhídrido sulfuroso, con el objeto de reducir el ácido arsénico al estado de ácido arsenioso. Expulsé el anhídrido sulfuroso por el calor y concentré el líquido hasta unas cinco veces el peso de la materia seca.

Por el líquido así preparado y calentado á unos 60-70° C, hice pasar una corriente de ácido sulfhídrico, purificado según el método de Lenz, por espacio de 6 horas y lo dejé en reposo, en presencia de una atmósfera sulfhídrica, durante 24 á 48 horas. Aun en ausencia de arsénico se obtiene generalmente un pequeño depósito de color negro ó parduzco que contiene azufre y materias orgánicas. Recogí el precipitado sobre un filtro pequeño y lo lavé repetidas veces con agua sulfhídrica saturada y debilmente ácida.

El precipitado producido por el ácido sulfhídrico lo disolví sobre el mismo filtro en amoníaco diluido (1: 10) y tibio (40° C), obteniendo un líquido más ó menos coloreado, que recibí en una cápsula de porcelana y lo evaporé á sequedad. En el residuo destruí las materias orgánicas que se han disuelto en el amoníaco conjuntamente con el sulfuro de arsénico, de la misma manera que en los tejidos primitivos, tratándolos con unos 2 c. c. de la mezcla sulfonítrica (9 partes de ácido nítrico y 1 parte de ácido sulfúrico) y 2 ó 3 gotas de ácido sulfúrico. Traté con agua destilada el producto de la destrucción, separándose unos grumos de productos húmicos; filtré y lavé. El filtrado evaporé nuevamente á sequedad en cápsula de porcelana, primero á baño maría, luego con ayuda de una pequeña llama, continuando la evaporación hasta la producción de humos blancos; retiré del fuego la cápsula y oxidé, dos, tres ó más veces con 1 c. c. de ácido nítrico fumante, hasta obtener un líquido incoloro, el cual queda entonces en condiciones de

ser introducido en el aparato de Marsh, habiéndolo extendido previamente con agua destilada ligeramente acidulada con ácido sulfúrico.

Durante estas manipulaciones puede formarse fácilmente sulfato ácido de nitrosilo, por lo cual es conveniente añadir á la solución sulfúrica, antes de hacer la última evaporación, un cristal de sulfato de amonio, el cual según Pelouze ⁽¹⁾, calentado con el ácido sulfúrico concentrado reduce todos los compuestos oxigenados del ázoe.

En los casos en que el sulfuro de arsénico se encontraba tan impurificado, que me era imposible conseguir un líquido de destrucción incoloro, lo sometía nuevamente á la corriente de ácido sulfhídrico, recogiendo y tratando el sulfuro de arsénico que nuevamente obtenía de la manera que acabo de mencionar.

C. Hödlmoser ⁽²⁾ encuentra al método de Gautier los siguientes defectos: 1.º Es sumamente difícil determinar el punto, en el cual por la adición de ácido nítrico no se produzca más ninguna oxidación marcada, á parte de que el desprendimiento continuo de vapores nitrosos, aun cuando la operación se realiza bajo una campana, es muy molesto en investigaciones prolongadas. Como otro grave defecto señala también el tratamiento de residuo de la evaporación de la solución amoniaca del sulfuro de arsénico, solo por el ácido nítrico y sulfúrico, sin oxidación con carbonato ó nitrato de sodio. Pues, según sus experiencias, es imposible obtener de esta manera una solución completamente libre de sustancia orgánica, lo que tiene por consecuencia que más allá de la parte calentada del tubo en el aparato de Marsh, se depositen masas carbonosas, producidas por la descomposición de carburos de hidrógeno volátiles, las que pueden aparentar un anillo arsenical ó influir en el peso del mismo. Convengo con Hödlmoser en cuanto á la pri-

(1) Ann. de Chim. et de Phy. 3ª série 1841. t. II. p. 47.

(2) Zeit. f. physiol. Chemie. 1901. t. XXXII. p. 341.

mera objeción que él formula contra el procedimiento de Gautier, pues, como he tenido oportunidad de comprobarlo, se requiere mucha práctica para precisar el momento en que se debe dar por terminada la destrucción. Respecto á la segunda objeción, creo haberla salvado, como indiqué anteriormente, precipitando el arsénico por el ácido sulhídrico, en el líquido proveniente de la destrucción de las substancias que impurifican el sulfuro de arsénico.

...

Reconocimiento del arsénico por el Aparato de Marsh

El líquido arsenical obtenido como hemos visto precedentemente, exento de materias orgánicas y completamente límpido, lo introduje en el aparato de Marsh. Este constituye actualmente uno de los medios más sensibles para reconocer y aun dosar mínimas cantidades de arsénico, pues permite todavía el reconocimiento de fracciones de milésimo de milígramo.

La investigación del arsénico por medio del aparato de Marsh se basa en que, por la acción del ácido sulfúrico ó clorhídrico sobre el zinc, en presencia de ácido arsenioso ó arsénico, el hidrógeno naciente que se desarrolla, transforma ambos compuestos en hidrógeno arseniado gaseoso y éste al ser calentado al rojo, se desdobra en hidrógeno y arsénico metaloide ó según Retgers se transforma hidrógeno arseniado sólido, que se deposita en las partes frías del tubo bajo forma de anillo negro ó parduzco más ó menos brillante.

Scheele ⁽¹⁾ fué el primero que reconoció que el hidrógeno se combina con el arsénico originando un gas, inflamable, que deja un régulo de arsénico (arsénico puro) al ser

(1) Mémoires t. I. p. 1775.

quemado. En 1798 Proust ⁽¹⁾ observó que si se disolvía estaño arsenical en ácido clorhídrico, se desprendía gas hidrógeno muy fétido y que se depositaba arsénico sobre las paredes de la campana. Tromsdorf ⁽²⁾ en 1803 anuncia que desarrollando hidrógeno por medio de ácido sulfúrico y zinc arsenical, se produce hidrógeno arseniado y si éste es conducido á través de un tubo de vidrio largo, á veces se deposita arsénico puro sobre sus paredes. Stromeyer, Gay-Lussac, Thénard, Gehlen y Davy estudiaron sucesivamente el gas que así se producía. En 1821 Serullas aplica la descomposición del hidrógeno arseniado para reconocer el arsénico ó sus compuestos en los casos de toxicología.

Marsh en 1836 ⁽³⁾ dá á conocer un aparato para producir y caracterizar el hidrógeno arseniado. El aparato primitivo de Marsh fig. N° II, constaba de un tubo en U, de ramas desiguales, de 2.5 mm. de diámetro y cuya rama pequeña terminaba en una llave metálica, con un orificio muy estrecho. En esta rama se colocaba una lámina de zinc. Al introducir por la otra rama la solución sulfúrica del compuesto arsenical, el hidrógeno mezclado con el hidrógeno arseniado se acumulaba en la rama pequeña y al abrir la llave se podía reconocer la presencia de este último por sus diversos caracteres: olor, producción de manchas negras al recibir su llama sobre un cuerpo frío y transformación en anhídrido arsenioso al ser quemado. Marsh introducía la materia orgánica arsenical, directamente en el aparato, sin destruirla previamente, lo que provocaba una espuma tan abundante que muchas veces impedía la marcha regular de la operación. Propuso, para eliminar este inconveniente, añadir á la materia á ensayar una pequeña cantidad de aceite de oliva ó de almacenar el gas que se producía.

Mohr, Orfila, Chevallier, Flandin y Danger modificaron sucesivamente el aparato propuesto por Marsh. Estos dos

(1) Annales de Chimie. t. XXVIII.

(2) Nicholson's. Journal t. VI.

(3) Edinburg new philosoph. journal. Octubre 1836.

últimos químicos queman el hidrógeno arseniado, recibiendo el anhídrido arsenioso que se forma en un recipiente particular ó condensador. Mohr, Liebig⁽¹⁾ y Berzelius⁽²⁾ introdujeron una modificación muy importante, consistente en hacer pasar el hidrógeno arseniado á través de un tubo de vidrio calentado al rojo pardo, con el doble propósito de descomponerlo y de separar el arsénico de los otros metales que igualmente forman un compuesto gaseoso con el hidrógeno, pues siendo ellos más fijos se condensan en la parte calentada del tubo, mientras que el arsénico lo hace más allá. Berzelius aconseja introducir fragmentos de cobre en la parte caliente del tubo con el objeto de formar arseniuro de cobre, de cuyo peso se deduce la cantidad de arsénico existente en la substancia ensayada. Chevallier propone introducir fragmentos de porcelana á fin de dividir el gas y favorecer su descomposición. M. M. Kœppelin y Kampmann⁽³⁾ desecan el gas por su pasaje á través de cloruro de calcio, antes de descomponerlo.

Una Comisión nombrada por la Academia de Ciencias en 1841, compuesto por Boussingault, Dumas, Regnaud y Thénard, poniendo á contribución las ideas de Mohr, Liebig, Berzelius, Kœppelin y Kampmann, etc., propuso el siguiente aparato de Marsh: á un frasco de boca ancha de una capacidad suficiente para contener todo el líquido á examinar, dejando aun un vacío de $\frac{1}{5}$ de su capacidad total, se adaptan dos tubos, el uno derecho de un centímetro de diámetro, llega al fondo del frasco, siendo destinado á recibir el líquido y el otro acodado en ángulo recto y provisto de una ampolla comunica con otro tubo lleno de amianto. A este último sucede otro tubo de dos centímetros de diámetro interno, rodeado de *clinquant* en una longitud de 10 centímetros, terminado en punta en su extremidad libre,

(1) Annalen der Chem. und Pharm. t. XXIII, p. 207.

(2) Jahresbericht, 1837.

(3) Comp. rend. 1840, t. XI, p. 926-27.

y provisto de una doble pantalla de cobre. El reconocimiento del arsénico se efectuaba con este aparato simultáneamente por medio de los anillos y de las manchas producidas sobre una cápsula de porcelana, inflamando el gas ó recibiendo en el condensador de Flandin y Danger el anhídrido arsenioso formado durante la combustión. Orfila emplea un aparato análogo, pero la parte del tubo calentada por una simple lámpara de alcohol, está provista interiormente de amianto en una longitud de 5 á 6 centímetros, para facilitar la descomposición del hidrógeno arseniado. La sensibilidad del aparato de Marsh, modificado por la Academia de Ciencias alcanza á $\frac{1}{50}$ de milígramo. A. Gautier y G. Bertrand llevaron su perfeccionamiento al más alto grado y el aparato de Marsh que he utilizado en el presente modesto trabajo fué combinado siguiendo sus indicaciones.

Mi distinguido profesor el Doctor Atanasio Quiroga ⁽¹⁾ ideó varias modificaciones al aparato de Marsh, con el objeto de aumentar su sensibilidad y prevenir, en los casos químicos legales, que por un accidente quede inutilizado el material á ensayar.

Lassaigue en vez de descomponer por el calor el hidrógeno arseniado, lo hace actuar sobre una solución neutra ó amoniacaal de nitrato de plata, precipitándose en tales condiciones plata metálica y pasando el arsénico al estado de ácido arsenioso. Del peso de la cantidad de plata metálica precipitada se deduce fácilmente la proporción de arsénico, observando que una molécula de hidrógeno arseniado reduce seis moléculas de nitrato de plata. Reichardt, de Iena, demostró que esta reducción sólo es completa y regular cuando se opera en solución muy ácida. Según Senderens el hidrógeno, aún puro, reduce en frío el nitrato de plata en solución concentrada y al cabo de un tiempo bastante largo.

(1) Loc. cit.

Con el objeto de evitar el empleo del ácido sulfúrico ó del zinc ó de ambos á la vez, para producir el hidrógeno arseniado, se han propuesto varios métodos. Osann, Morton, Gaultier de Chaubry, Bloxam, ⁽¹⁾ etc. proponen la electrólisis para obtener el hidrógeno arseniado en el seno mismo de las materias orgánicas. La sustancia á ensayar no debe contener bicloruro de mercurio, ni exceso de ácido clorhídrico y el ácido arsénico es necesario reducirlo previamente al estado de ácido arsenioso. M. Chapuis ⁽²⁾ no aconseja esta manera de operar.

El magnesio indicado por Draper ⁽³⁾ para sustituir el zinc, presenta la ventaja de hallarse corrientemente en el comercio generalmente libre de arsénico y de antimonio, pero tiene el inconveniente de contener frecuentemente silicio. El magnesio siliciado desarrolla por la acción de los ácidos hidrógeno siliciado, el cual bajo la influencia del calor se descompone, produciendo manchas negras de silicio. Estas manchas perjudican mucho la nitidez de la reacción á pesar de que pueden ser distinguidas de las de arsénico y de antimonio, por su insolubilidad en el ácido nítrico ó en el agua regia.

La producción del hidrógeno arseniado por medio del aluminio y de la potasa en caliente, permite el empleo de reactivos de pureza insospechable y la separación del antimonio y del arsénico, pues en tales condiciones solo se desarrolla hidrógeno arseniado. Según Reichardt y Clark, el ácido arsénico no es transformable en líquido alcalino en hidrógeno arseniado, pero Flückiger afirma que en tal caso solo hay un retardo en la reacción.

El desarrollo del hidrógeno arseniado por medio de la amalgama de sodio presenta la ventaja de que las materias orgánicas no estorban la reacción y que no se produce hidrógeno antimoniado, siempre que el líquido sea mante-

(1) Jahrb. f. Chemie, 1860, p. 645.

(2) Précis de toxicologie 1897, p. 148.

(3) Scientific American, 1872.

nido francamente alcalino. Para obtener hidrógeno arseniado por este método se procede de la siguiente manera: el líquido arsenical ó el cuerpo sólido con un poco de agua, se introducen en un frasco Erlenmeyer añadiendo un granito de amalgama de sodio é inmediatamente se tapa el frasco con un papel de filtro impregnado de una solución de nitrato de plata diluída y ligeramente acidulada. Si existe arsénico en la sustancia sometida al ensayo, el papel se ennegrece.

D. Vitali ⁽¹⁾ prefiere el ácido clorhídrico al sulfúrico para la producción del hidrógeno en el aparato de Marsh. Evita así la formación del ácido sulfhídrico á expensas del ácido sulfúrico, pero en cambio tiene el inconveniente de que el ácido clorhídrico sea arrastrado por el hidrógeno y reaccione en la parte del tubo calentada al rojo sobre el hidrógeno arseniado, formando cloruro de arsénico volátil que se perdería. Para impedir este transporte de ácido por el hidrógeno, propone el empleo de ácido clorhídrico convenientemente diluído y hacer pasar el hidrógeno á través de una solución de acetato de plomo.

Para conseguir el máximo de sensibilidad del aparato de Marsh, se requiere observar algunas precauciones. Ante todo es necesario evitar una elevación de temperatura al efectuarse la reacción entre el zinc y el ácido sulfúrico. Si dicha temperatura pasa de los 30° C., el hidrógeno naciente reduce el ácido sulfúrico y dá origen á ácido sulfhídrico. Este ácido puede igualmente originarse á expensas del azufre existente en el zinc ó por la reducción del anhídrido sulfuroso que pudiera contener el líquido arsenical que se introduce en el aparato. El ácido sulfhídrico formaría con el arsénico contenido en el líquido de ensayo sulfuro de arsénico, el cual ya no es transformable en hidrógeno arseniado y por otra parte produciría sulfuro de arsénico con el anillo arsenical que se hubiese originado en el tubo. Es pues,

(1) D. Vitali: Manuale di chimica tossicologica, 1893, p. 75.

necesario enfriar el aparato productor de hidrógeno para prevenir la formación del ácido sulfhídrico, emplear zinc exento de azufre y evitar de introducir líquidos que contengan anhídrido sulfuroso.

Numerosas sustancias pueden impedir la formación del hidrógeno arseniado ó provocar su descomposición. El ácido nítrico, el ácido nitroso y otros oxidantes como el cloro, los hipocloritos y el agua regia están en este caso. Algunas sales metálicas, como las de cobre y mercurio, que precipitan el arsénico, se oponen á su transformación en hidrógeno arseniado. Las sales de plata y oro, solo retardan el desprendimiento del hidrógeno arseniado, pues éste los reduce al estado metálico, mientras que él es transformado en anhídrido arsenioso y el hidrógeno arseniado solo alcanza á desprenderse cuando ambos metales han sido completamente reducidos y precipitados.

Dawydow ⁽¹⁾ demostró que el ácido selenioso retarda sensiblemente la producción del hidrógeno y hasta puede impedir la formación del anillo arsenical. Este hecho es muy importante tenerlo presente, pues el ácido sulfúrico comercial frecuentemente contiene selenio.

Si el líquido arsenical á ensayar contiene materias orgánicas, éstas podrían ser arrastradas por el hidrógeno y al ser descompuestas en la parte calentada del tubo, pueden originar depósitos negros constituidos por carbón y simular anillos arsenicales. Los anillos de carbón no desaparecen con el ácido nítrico en frío (diferencia con los anillos arsenicales), pero sí cuando son calentados al aire ó la temperatura del calor rojo. Chittenden y Donaldson aseguran, sin embargo, que la presencia de un poco de materia orgánica no es perjudicial. Proponen evaporar á baño maría el líquido proveniente del agotamiento por el agua destilada, después de 24 horas de maceración, del residuo de la destrucción azotosulfúrica de la sustancia á examinar,

(1) Chem. Ztg. 19 (1895) Rep. 70.

é introducir dicho residuo, disuelto previamente en el ácido sulfúrico diluído, directamente en el aparato de Marsh.

La reacción entre el ácido sulfúrico puro y el zinc químicamente puro, siendo sumamente lenta ó aún nula, se ha recomendado la adición de una sal de cobre, platino ó plata para activarla. El sulfato de cobre ocasiona, según Gautier ⁽¹⁾, pérdida de una cantidad notable de arsénico, que puede alcanzar el tercio de la totalidad de dicho metaloide introducido en el aparato de Marsh. El cloruro de platino también provoca, según Thiele ⁽²⁾, la pérdida de una pequeñísima cantidad de arsénico. En vista de esto, he preferido la purificación del zinc de la manera como he indicado al hablar de los reactivos, pues la pequeñísima proporción de hierro que se introduce en el zinc durante la fusión, es suficiente para asegurar un desprendimiento regular de hidrógeno.

Para purificar y desecar el hidrógeno arseniado se ha propuesto el acetato de plomo, la potasa caústica, el cloruro de calcio y el algodón hidrófilo. El acetato de plomo en solución, utilizado por Vitali ⁽³⁾, sirve para retener el ácido clorhídrico que pudiera ser arrastrado por el hidrógeno, pues emplea dicho ácido en vez del ácido sulfúrico para su obtención. La potasa caústica debe ser desechada en absoluto, según Vitali, para purificar el hidrógeno del ácido sulfhídrico, que por defecto de técnica puede originarse, pues retiene igualmente cantidades sensibles de hidrógeno arseniado. El cloruro de calcio no presentaría ningún inconveniente para desecar el gas, siempre que éste no arrastre gotitas ácidas, formándose en tal caso ácido clorhídrico, el cual actuaría sobre hidrógeno arseniado originando cloruro de arsénico volátil. El algodón hidrófilo secado á 120° durante 5 horas, es el más adecuado

(1) Ann. de Chim. et de Phys. 5^e serie t. VIII. p. 403.

(2) Ann. Chem. Pharm. 265. 55. (1891).

(3) D. Vitali, Manuale di chimica tossicologica, 1893, p. 74.

para purificar el gas, pues no presenta ninguno de los inconvenientes antes enumerados.

Es preciso evitar un aumento demasiado grande de presión en el aparato productor de hidrógeno, con el fin de impedir la formación de hidrógeno arseniado sólido.

Para aumentar la sensibilidad del aparato de Marsh, es conveniente introducir la solución arsenical reducida al menor volúmen posible y emplear un aparato productor de hidrógeno de pequeña capacidad.

Si el anillo arsenical obtenido en el aparato de Marsh se admite constituido por arsénido (modificación vítrea), la descomposición del hidrógeno arseniado tendrá un límite, *descomposición vítrea* pues se forma una mezcla / ~~estática~~ de hidrógeno y de hidrógeno arseniado, con una proporción de este último precisamente igual á la que se formaría en tales condiciones haciendo actuar el hidrógeno sobre el arsénico.

El aparato de Marsh utilizado en el curso de mis investigaciones ha sido combinado, observando las prescripciones que anteceden. *A*, es un frasco productor de hidrógeno de unos 120 c. c. de capacidad, colocado en el baño de agua fría *a*. El hidrógeno que se desarrolla en este frasco, destinado desalojar el aire de todo el aparato, se seca por su pasaje á través de algodón hidrófilo (secado á 120°), contenido en el tubo en U, *B*, este tubo en U está provisto en la extremidad de una de sus ramas, de un tubo con llave *C* y lateralmente por medio de otro tubo con llave acodado *D*, comunica con un segundo frasco *F* productor de hidrógeno, de igual capacidad que el anterior y también enfriado por un baño de agua fría *f*. El frasco *F* está unido á un tubo de vidrio *G* de 20 cm. de largo, 2 cm. de diámetro y lleno del mismo algodón hidrófilo, con el objeto de secar por completo la mezcla de hidrógeno y de hidrógeno arseniado que se produce en el frasco *F*. Al tubo de vidrio *G*, sucede el tubo de vidrio infusible *H*, el cual á su vez está unido

á otro tubo igual *M*, acodado y cuya extremidad libre inmerge en el agua destilada contenida en el vaso *N*.

Para evitar el empleo de tubos de goma vulcanizada, que generalmente contienen arsénico, debido al azufre utilizado en la vulcanización, he efectuado todas las uniones por medio de tubos de vidrio y tapones de corcho, lavados de la manera indicada al hablar de los reactivos.

Los tubos de vidrio *H*, destinados á recibir el anillo arsenical, son de vidrio verde, poco fusible, de paredes gruesas y alrededor de 0.5 mm. de diámetro interno. Con el objeto de obtener anillos perfectamente nítidos, es necesario limpiar muy bien los tubos, tratándolos sucesivamente con agua regia, ácido sulfúrico concentrado caliente, alcohol y éter. Para mayor comodidad puede hacerse una buena provisión de tubos así lavados, teniendo cuidado que en ellos no penetre polvo, lo que se consigue tapando las extremidades con un poco de parafina ó sino conservándolos simplemente envueltos en un papel bien limpio.

Al efectuar un ensayo con este aparato, se procede ante todo á desalojar el aire por medio del hidrógeno producido en el frasco *A*, obtenido haciendo reaccionar el ácido sulfúrico diluido (1:5) sobre el zinc. Cuando se juzgue que el hidrógeno secado en el tubo *B*, ha expulsado todo el aire del aparato, lo que tarda generalmente una media hora, se cierra la llave *D*, y se abre la *C*. Al iniciar el desalojo del aire, se introducen en el tubo de bromo *E*, la cantidad suficiente de ácido sulfúrico diluido (1:5) para llenar el vástago del mismo y expulsar así aire que contiene. Desalojando el aire, se enciende el hornillo de gas *I*, que calienta el tubo de vidrio *H*, provisto de una tela metálica, en una extensión de 20 cm. (1). El calentamiento del tubo *H* en un espacio de 20 cm. y con corriente lenta de gas, (60 á 80 burbujas por minuto) es suficiente para descomponer la totalidad del hidrógeno arseniado que se produce.

(1) M. Bertrand calienta esta parte del tubo por medio de la electricidad.

Cuando el tubo *H*, ha alcanzado la temperatura del rojo, se empieza á introducir por *E*, gota á gota, el líquido arsenical. La mezcla de hidrógeno y de hidrógeno arseniado se purifica por su pasaje á través del algodón contenido en el tubo *G* y al pasar por la parte calentada del tubo *H*, el hidrógeno arseniado es descompuesto ó según otros es transformado en hidrógeno arseniado sólido, que luego se deposita bajo la forma de anillo en la parte *k* del tubo, enfriada por una corriente continua de agua que cae sobre un papelito de filtro de 4 cm. de ancho, que envuelve al tubo. El espacio *ñ* entre la parte calentada del tubo y el papelito de filtro debe medir á lo máximo 2 mm. Habiéndose introducido todo el líquido arsenical en el frasco *F*, se vuelve á añadir unos 5 c. c. del ácido sulfúrico diluido para expulsar el líquido arsenical contenido en el vástago del tubo de bromo *E*, así como también para arrastrar los últimos vestigios del hidrógeno arseniado que aun permanecen en el aparato. Este lavaje debe repetirse varias veces para asegurar el desprendimiento y arrastre de la totalidad del hidrógeno arseniado.

Mientras se desprenden las últimas burbujas de gas, se apaga el fuego, se deja enfriar y se destaca la parte del tubo que contiene el anillo. Durante esta operación hay que cuidar de cerrar bien los extremos, evitando que penetre aire, pues éste oxidaría al arsénico, desapareciendo en poco tiempo el anillo de color pardo ó negruzco, siendo reemplazado por otro blanco, constituido por anhídrido arsenioso y el cual es muy difícil ó imposible poder distinguir, aun sobre fondo negro, sobre todo si el anillo era muy débil.

Conclusiones

Como he tenido ocasión de mencionar en otro lugar, el objeto de las investigaciones que emprendí, era contribuir, en parte, al reconocimiento de la existencia normal del arsénico en el organismo humano.

Dada la naturaleza del asunto que trato, me ví precisado á rodearme de un sin fin de precauciones, imposibles de detallarlas todas.

Los órganos que he sometido á la experiencia procedían de cadáveres de personas que habían estado sometidas á la vigilancia médica por espacio de más de dos meses, sin que en el transcurso de dicho tiempo hayan ingerido ningún compuesto arsenical. Omíto intencionalmente los casos de personas que sucumbieron á enfermedades de evolución rápida, pues me faltaba la seguridad completa de que no hubiesen usado preparaciones arsenicales antes de su ingreso al hospital.

Para evitar el empleo de piezas metálicas, las autopsias se efectuaron con trozos de vidrios de aristas cortantes. He tenido la misma precaución al dividir los órganos antes de destruirlos, eliminando así toda causa de error originada por la presencia del arsénico en dichos objetos metálicos y que podrían ser atacados por los líquidos del organismo.

En todas las operaciones he evitado el uso de la goma vulcanizada y de piezas metálicas, empleando exclusivamente objetos de vidrio, porcelana y corcho, lavados y purificados de la manera indicada al hablar de los reactivos.

La destrucción de la materia orgánica la he efectuado de preferencia según el procedimiento de Gautier modificado por Bertrand, pues aunque el resultado es idéntico al obtenido por el primitivo de Gautier, la reacción se desarrolla de una manera más tranquila. Si se opera la destrucción de una cantidad relativamente grande de materia orgánica, el líquido resultante de color pardo negruzco, suministra por el pasaje de la corriente de ácido sulfhídrico, un precipitado de sulfuro muy impurificado con sustancias orgánicas, difíciles de destruir. En tal caso he procedido á una nueva destrucción del residuo de sulfuro y de materias orgánicas, como si se tratara de la sustancia primitiva y el líquido resultante lo sometí nuevamente á la acción del ácido sulfhídrico. Esta segunda destrucción me he visto obligado á efectuarla en varios casos, para evitar la introducción en el aparato Marsh de líquidos impurificados con sustancias orgánicas y que pueden originar un depósito de carbón en el tubo de análisis, simulando un anillo arsenical.

En los cuadros adjuntos, expongo los resultados á que he arribado en mis investigaciones:

No.	DIAGNÓSTICO. SEXO Y EDAD	Peso parcial de los órganos utilizados en una experiencia	Peso total del órgano examinado al estado fresco	Peso de los ácidos empleados para la destrucción de la materia orgánica		Método seguido para la destrucción de la materia orgánica	Arsénico encontrado
				g.	mg.		
1	Cáncer, hombre	18 c. tiroides 45 id.	63 c. tiroides	122	19	Gantier	0.0045
2	Marasmo, hombre, 60 años		247 hígado	192	30	id.	0.0000
3	Cáncer, hombre		236 hígado	201	42	Bertrand	0.0045
4	Marasmo, hombre, 60 años		67 c. tiroides	148	29	id.	0.0020
5	Tuberculosis pulmonar aguda, mujer, 45 años.	20 c. tiroides 47 id.	142 hígado	125	26	id.	0.0000
6	Tuberculosis pulmonar aguda, mujer, 45 años.		123 hígado	119	24	id.	0.0000
7	Uremia, mujer, 54 años	14 c. tiroides 15 id. 26 id.	55 c. tiroides	117	25	id.	0.0030
8	Tuberculosis pulmonar, mujer, 41 años.		131 piel	183	32	id.	0.0035
9	Marasmo, mujer, 39 años.		59 c. tiroides	134	29	id.	0.0025
10	Uremia, mujer, 37 años.	18 c. tiroides 20 id. 21 id.	198 riñón	203	38	id.	0.0030
11	Uremia, mujer, 39 años.		186 riñón	180	32	id.	0.0000
12	Uremia, mujer, 46 años.		53 c. tiroides	111	18	Gantier	0.0000
13	Tuberculosis general, mujer, 34 años.	16 c. tiroides 19 id. 18 id.	202 riñón	189	28	id.	0.0000
14	Tuberculosis pulmonar aguda, mujer, 45 años. id. crónica, mujer, 51 años. Tuberculosis general, mujer, 34 años. Uremia, mujer, 49 años Tuberculosis pulmonar é intestinal, mujer, 21 años	23 c. tiroides 21 id.	44 c. tiroides	104	19	Bertrand	0.0000

No.	DIAGNÓSTICO. SEXO Y EDAD	Peso parcial de los órganos utilizados en una experiencia	g.	Peso total del órgano examinado al estado fresco	g.	Peso de los ácidos empleados para la destrucción de la materia orgánica		Método seguido para la destrucción de la materia orgánica	Arsénico encontrado
						g.	nitrico sulfúrico g.		
15	Bronco-pneumonia, hombre, 37 años.....	26 c. tiroides } 21 id. } 22 id. }		69 c. tiroides	—			Digestión péptica	0.0045 (1)
16	Miocarditis crónica, hombre, 45 años.....			64 piel				95	16
17	Uremia, hombre, 50 años.....			150 riñón	186	28	Bertrand	0.0000	
18	Bronco-pneumonia, hombre, 37 años.....			82 piel	153	27	id.	0.0000	
19	id. id. id.			133 hfgado	141	20	Gautier	0.0000	
20	Miocarditis crónica, hombre, 45 años.....			77 gl. mamaria	118	19	id.	0.0000	
21	Tuberculosis crónica, mujer.....			164 gl. mamaria	189	33	Bertrand	0.0000	
22	Uremia, hombre, 59 años.....			80 piel	171	29	id.	0.0000	
23	id. id. id.			153 brazo	183	27	id.	0.0000	
24	id. id. id.			151 corazón	197	34	id.	0.0000	
25	Uremia, mujer.....			102 caballo negro	236	44	id.	0.0050	
26	Débil congénito, hombre, 1 mes.....			83 piel	122	21	Gautier	0.0000	
27	id. id. id.			188 cerebro	173	23	id.	0.0000	
28	Atreia, mujer, 2 meses.....			93 pulmón	125	19	Bertrand	0.0000	
29	id. id. id.			183 cerebro	184	28	id.	0.0000	
30	Bronco-pneumonia, hombre, 3 meses.....			265 cerebro	206	32	id.	0.0035	
31	id. id. id.			122 hfgado	136	20	Gautier	0.0000	
32	Parálisis general progresiva, hombre, 43 años.			25 c. tiroides	59	15	Bertrand	0.0000	
33	id. id. id.			86 pulmón	131	23	id.	0.0000	
34	id. id. id.			122 estómago	162	30	id.	0.0000	

(1) Los vestigios de arsénico fueron encontrados en las nucleinas aisladas por la digestión péptica.

Los distintos órganos que he sometido á la experiencia, procedían de cadáveres de personas fallecidas en: Hospital Pirovano (casos N° 1 y 2), Hospicio de las Mercedes (casos N°s 1, 3, 15, 16, 17, 18, 19, 22, 23, 24, 32, 33 y 34) Hospital Nacional de Alienadas (casos N°s 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 20, 21 y 25) y Casa de Expósitos (casos N°s 26, 27, 28, 29, 30 y 31). Los niños de 1, 2 y 3 meses que menciono en el cuadro precedente, habían sido criados por amas, sometidas á la vigilancia médica y que no habían ingerido ningún compuesto arsenical en vida de los mismos.

En todas las experiencias que he efectuado, las cantidades de los reactivos empleados han sido siempre inferiores á aquellas en que comprobé su pureza y no puede alegarse por consiguiente la introducción de arsénico por intermedio de ellos.

El dosaje del arsénico lo he efectuado por comparación con una serie de anillos, obtenidos con cantidades conocidas de dicho metaloide. Para ello he empleado una solución acuosa de anhídrido arsenioso, conteniendo 0,0132 g. de $As_2 O_3$ ó sea 0,01 gr. de As_2 en 1000 c.c. Los primeros 5 milésimos de milígramo aun pueden apreciarse en los anillos con una aproximación de $\frac{1}{2}$ ming. Pero á medida que aumenta la cantidad de arsénico á valuar, los dosajes son menos rigurosos, así los 5 primeros centésimos aun pueden dosarse con una aproximación de $\frac{1}{2}$ centésimo y los 5 primeros décimos sólo permiten reconocer una diferencia de 0,05 mg. de un anillo á otro. Anillos con una cantidad de arsénico mayor de 0.5 mg., deben ser valorados por pesada.

Los anillos, en vez de concentrarse en un pequeño espacio, suelen extenderse ligeramente, lo que, dificultando su comparación, sólo permiten efectuar un dosaje aproximativo.

Como se deduce de los datos consignados en el cuadro que antecede, he podido constatar la presencia del arsénico

en el cuerpo tiroides, cerebro, cabellos, piel, hígado y riñón. Se nota además que solo he encontrado arsénico en los casos en que sometí á la experiencia un peso relativamente grande de los distintos órganos examinados. Probablemente los casos negativos son debidos al empleo de una cantidad demasiada pequeña de los órganos que se ensayó.

Si se dispone los órganos examinados según su riqueza arsenical, deducida de las cantidades que he obtenido, resulta el siguiente cuadro.

Arsénico encontrado en 100 g. de órganos frescos:

Cuerpo tiroides (Caso N° 1).....	0,0071 mg.
id. (id. 15).....	0,0065 id.
id. (id. 7).....	0,0054 id.
id. (id. 9).....	0,0042 id.
id. (id. 4).....	0,0029 id.
Cabellos..... (id. 25).....	0,0049 id.
Piel..... (id. 8).....	0,0026 id.
Hígado..... (id. 3).....	0,0019 id.
Riñón..... (id. 10).....	0,0015 id.
Cerebro..... (id. 30).....	0,0013 id.

De los datos que anteceden se deduce que las cantidades de arsénico que pueden existir en el organismo humano son sumamente pequeñas y que el órgano más arsenical de los que he examinado es el cuerpo tiroides. No me atrevo, sin embargo, á afirmar cuales son los órganos más ricos en arsénico, pues aún es necesario efectuar un mayor número de experiencias en ese sentido, así como para comprobar las variaciones que experimenta dicho metaloide en los distintos estados individuales. Se observa además, que la cantidad de arsénico que he encontrado en el cuerpo tiroides, es muy variable y que aun en el caso N°. 1, ésta es cien veces menor que la hallada por Gautier en el mismo órgano (0.75 mg. $\%$). Es digno de notarse por otra parte, que los órganos en que he hallado mayor proporción de arsénico están comprendidos entre los llamados arsenicales por Gautier.

Estoy, en lo que se refiere al cuerpo tiroides, más bien de acuerdo con Bertrand, que también encontró en él

una cantidad menor de arsénico, á pesar de que la experiencia en que se basa, no está libre de toda crítica. En efecto, al destruir la materia orgánica en la bomba calorimétrica, evaporó directamente el líquido resultante de la destrucción, sin hacer pasar previamente la corriente de ácido sulfhídrico, lo que puede ocasionar, como hemos visto, pérdidas sensibles de arsénico.

Debo hacer notar además, que no he encontrado arsénico en el caso de ensayar el cuerpo tiroides proveniente de un sólo individuo.

Con el objeto de averiguar la localización del arsénico, procedí igualmente á investigarlo en las nucleinas por medio de la digestión péptica, siguiendo las indicaciones de Gautier y que he descrito en otra parte. La pepsina que empleé era bastante activa, (1 parte digería 3500 partes de albúmina) y obtuve, con 1.5 g. de la misma, la digestión de los 69 g. de cuerpo tiroides (caso n° 15), al cabo de 88 horas. En las nucleinas que aislé encontré 0,0045 mmg. de arsénico, mientras que no he podido constatar la presencia de este metaloide en las peptonas formadas durante la digestión. La pureza de la pepsina la he verificado sobre 4 g., comprobando que no contenía arsénico.

La ausencia del arsénico en 53 g. de cuerpo tiroides procedente de tres personas tuberculosas, en 44 g. del mismo órgano proveniente de dos personas, muerta la una de tuberculosis pulmonar é intestinal y la otra de uremia, en 202 g. de riñon, en 77 g. y 164 g. de glándula mamaria de personas tuberculosas ó su disminución en 67 g. de cuerpo tiroides, de dos personas muerta una de ellas de tuberculosis pulmonar aguda, puede atribuirse: sea á la pequeña cantidad de sustancia sometida á la experiencia ó sea á la disminución del arsénico en la tuberculosis, como lo sostiene Gautier. No puede, sin embargo, aducirse la misma razón en los casos N° 2 y 3, pues habiendo encontrado arsénico en 236 g. de hígado, no he podido constatar su presencia

en 247 g. del mismo órgano, á pesar de que en ninguno de los dos casos se trataba de personas muertas tuberculosas.

Antes de terminar debo hacer presente, sin embargo, que los resultados antes obtenidos no pueden influir mayormente en las investigaciones médico-legales, puesto que no he encontrado arsénico en las cantidades de los distintos órganos empleados comunmente en los casos mencionados. Si se trata de exhumaciones más ó menos tardías, en que el cadáver ya ha experimentado la putrefacción, aún admitiendo con Gautier 0,17 mg. de arsénico normal en el cuerpo tiroides de un hombre adulto de un peso medio de 68 kilogramos, no es de temer, que al difundirse por todo el cadáver pueda ser hallado por el método que he seguido. En efecto, aun duplicando dicha cantidad de arsénico para compensar el que existe en la piel, glándula mamaria, uñas, cabello, etc., aunque estos últimos solo entran muy lentamente en putrefacción, tendríamos que estos 0,34 mg. repartidos por todo el cadáver, representarían solo $\frac{1}{200.000.000}$ del peso del cuerpo. Pero como sólo se alcanza á reconocer $\frac{1}{20.000.000}$ de arsénico del peso de la sustancia examinada, es pues imposible que dicho metaloide pueda ser encontrado por el perito, estando diluido en el cadáver en una proporción diez veces mayor.

Resumiendo pues, llego á las siguientes conclusiones:

1° Que habiendo encontrado arsénico en los distintos órganos examinados, (cuerpo tiroides, cerebro, cabellos, piel, hígado y riñón), siempre que he sometido á la experiencia una cantidad suficiente de los mismos, me induce á admitir con Bertrand, que dicho metaloide puede hallarse presente en todos los tejidos.

2° Que se localiza especialmente en las nucleinas (arsenucleinas), como lo he comprobado en el cuerpo tiroides por medio de la digestión péptica, dato que concuerda con el obtenido por A. Gautier.

Por esta localización del arsénico en las arsenucleinas, se

llegará quizás á explicar su actuación en el organismo, considerándolo como la dominante mineral ó sea el elemento de acción de alguna zimasa, de función aún absolutamente desconocida. Esta manera de ver se encuentra confirmada en parte, por la propiedad que poseen las nucleinas de desdoblarse, bajo la influencia de los ácidos, en sustancias que se comportan como verdaderas zimastas, cuyo rol importantísimo en las reacciones químicas del organismo, así como el papel preponderante que ciertos elementos desempeñan en el funcionamiento de aquellas, he tenido ocasión de poner de manifiesto.

Buenos Aires, Octubre de 1904.

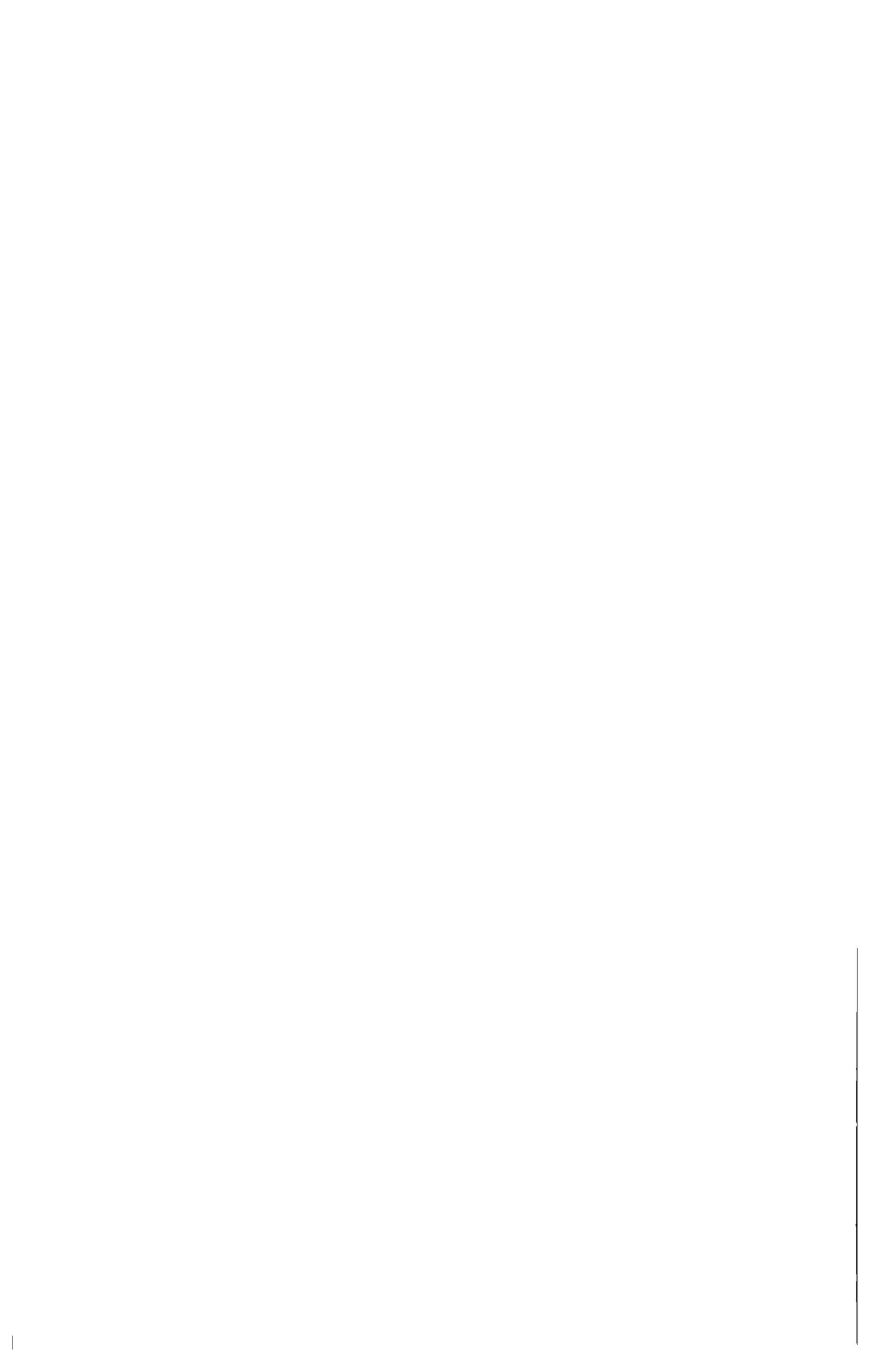
GUILLERMO F. SCHAEFER.

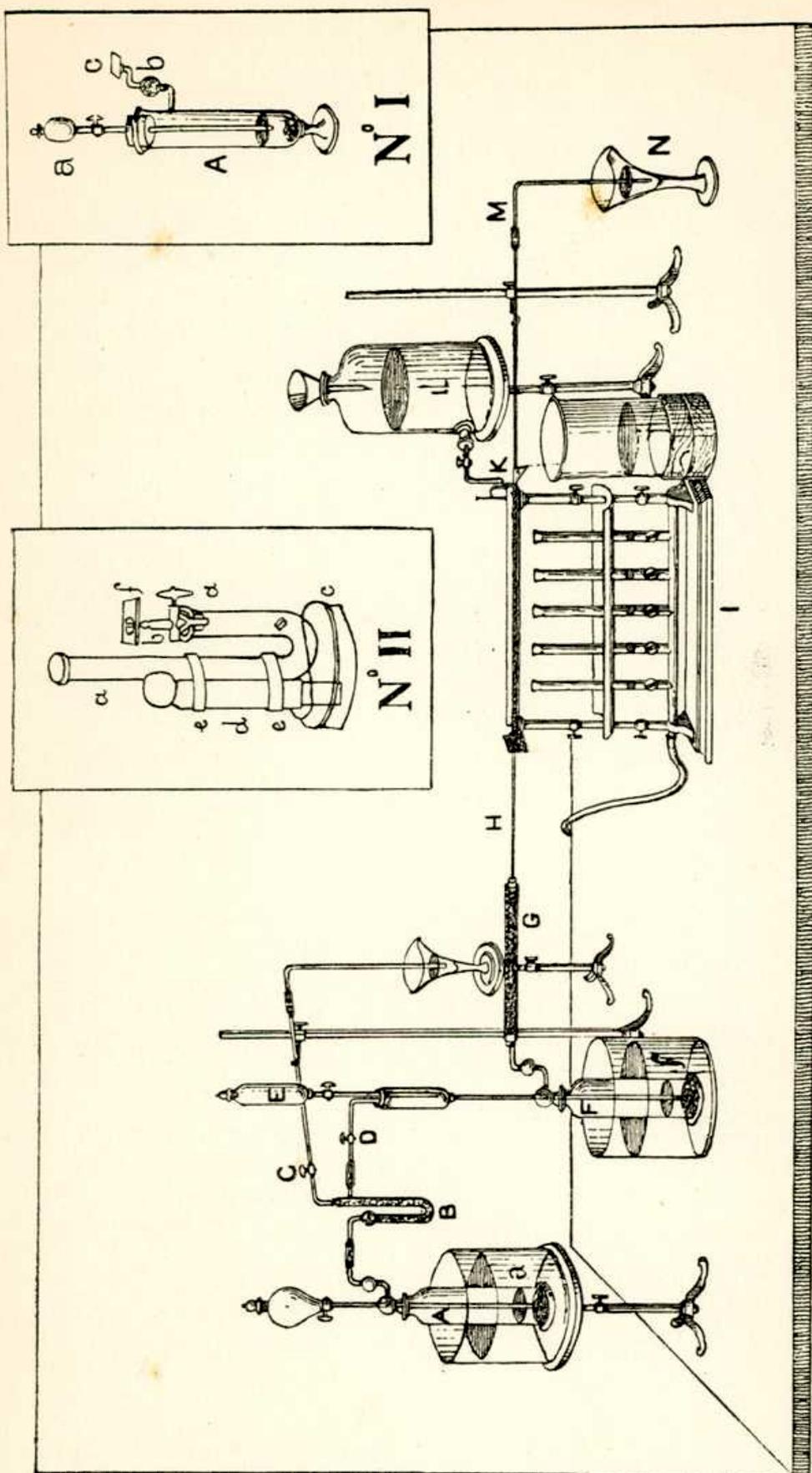
En la Ciudad de Buenos Aires á los diez y nueve días del mes de Noviembre de mil novecientos cuatro, la Comisión Examinadora respectiva, procedió á examinar la tesis presentada por el ex-alumno Guillermo F. Schaefer para optar al grado de Doctor en Química y resolvió aceptarla.

EDUARDO AGUIRRE,

LUIS RUIZ HUIDOBRO—ATANASIO QUIROGA—JUAN J.
J. KYLE—MANUEL B. BAHÍA—EDUARDO L.
HOLMBERG—ANGEL GALLARDO—CRISTÓBAL
HICKEN—ENRIQUE FYNN—MIGUEL PUIGGARI.

PEDRO J. CONI,
Secretario.





N° III

GUILLERMO F. SCHAEFFER — Tesis.

Proposiciones accesorias

I.

Teoría de los indicadores.

II.

Origen del löss pampeano.

III.

Radioactividad de la materia.

INDICE BIBLIOGRÁFICO

concerniente á la existencia del arsénico en el organismo.

- M. ORFILA. —Traité de toxicologie, t. I, p. 544.
- A. GAUTIER. —Sur l'existence normale de l'arsenic chez les animaux et sa localisation dans certains organes. *Comp. rend. de l'Acad. des Sc.* 1899, t. CXXIX, p. 929.
- Id. —Recherche et dosage des tres petites quantités d'arsenic dans les organes. *Comp. rend. de l'Acad. des Sc.* 1899, t. CXXIX, p. 936.
- Id. —Localisation, elimination et origine de l'arsenic chez les animaux. *Comp. rend. de l'Acad. des Sc.* 1900, t. CXXX, p. 284.
- Id. —La fonction menstruelle et le rut des animaux. Rôle de l'arsenic dans l'économie. *Comp. rend. de l'Acad. des Sc.* 1900, t. CXXXI, p. 361.
- Id. —L'arsenic existe normalement chez les animaux et se localise surtout dans leurs organes ectodermiques. *Comp. rend. de l'Acad. des Sc.* 1902, t. CXXXIV, p. 1394.
- G. BERTRAND. —Sur la recherche et sur l'existence de l'arsenic dans l'organisme. *Annales de l'Institut Pasteur*, 1902, t. XVI, p. 553.
- Id. —Nouvelles recherches sur l'arsenic de l'organisme, présence de ce métalloïde dans la série animale. *Annales de l'Institut Pasteur*, 1903, t. XVII, p. 1.
- A. GAUTIER. —Observations à propos de cette Note de M. Bertrand, (aparecida también en *Comp. rend. de l'Acad. des Sc.*, 1902, t. CXXXV, p. 809). *Comp. rend. de l'Acad. des Sc.* 1902, t. CXXXV, p. 812.
- Id. —Localisation de l'arsenic normal dans quelques organes des animaux et des plantes. Ses origines. *Comp. rend. de l'Acad. des Sc.* 1902, t. CXXXV, p. 833.
- M. GARRIGOU. —La diffusion de l'arsenic dans la nature. *Comp. rend. de l'Acad. des Sc.*, 1902, t. CXXXV, p. 1113.
- A. GAUTIER. —Observations au sujet de la Note de M. Garrigou. *Comp. rend. de l'Acad. des Sc.* 1902, t. CXXXV, p. 1115.
- G. BERTRAND. —Sur l'existence de l'arsenic dans l'œuf des oiseaux. *Annales de l'Institut Pasteur*, 1903, t. XVII, p. 516.
- A. GAUTIER.— Sur une nouvelle méthode de recherche et de dosage des traces les plus faibles d'arsenic. *Comp. rend. de l'Acad. des Sc.* 1903, t. CXXXVII, p. 158.
- Id. —Arsenic dans les eaux de mer, dans le sel gemme, le sel de cuisine, les eaux minérales, etc. Son dosage dans quelques réactifs usuels. *Comp. rend. de l'Acad. des Sc.*, 1903, t. CXXXVII, p. 232.
- G. BERTRAND. —Emploi de la bombe calorimétrique de M. Berthelot pour démontrer l'existence de l'arsenic dans l'organisme. *Annales de l'Institut Pasteur*, 1903, t. XVII, p. 581.
- A. GAUTIER. —L'arsenic existe-t-il dans tous les organes de l'économie animale? *Comp. rend. de l'Acad. des Sc.*, 1903, t. CXXXVII, p. 295.
- G. BERTRAND. —Sur la recherche et sur la preuve de l'existence de l'arsenic chez les animaux. *Annales de Chimie et de Physique*, 1903, t. XXIX, 7^e série, p. 242.
- C. HÖDLMOSEK.—Enthalten gewisse Organe des Körpers physiologischer Weise Arsen? *Zeitschrift für physiologische Chemie*, 1901, t. XXXIII, p. 329.
- K. CERNÝ. —Ueber das Vorkommen von Arsen im thierischen Organismus. *Zeitschrift für physiologische Chemie*, 1902, t. XXXIV, p. 408.
- E. ZIENKE. —Apotheker Zeitung, 1902, t. 17.