

16. Italo BELLUCCI. — Eventuali perdite di arsenico nelle analisi chimico-tossicologiche.

E' ben noto come per riportare le sostanze tossiche, di carattere inorganico, mescolate o combinate con i tessuti viscerali, in una forma tale che permetta di applicare alla loro ricerca gli ordinari processi dell'analisi minerale, è anzitutto necessario di procedere alla distruzione della sostanza organica.

Molti metodi sono stati proposti per realizzare tale distruzione basati tutti sull'azione di sostanze ossidanti o su un miscuglio di queste (cloro, acido nitrico, ac. solforico conc., ac. perclorico, acqua ossigenata, permanganato potassico, ecc.). Per completare questa ossidazione distruttiva occorre talora anche un riscaldamento più o meno intenso.

Fra tutti questi metodi uno che ha ricevuto e riceve tuttora ampia applicazione è quello di Fresenius-Babo, di vecchia data, fondato sull'azione del cloro nascente che prende origine quando si fa agire l'acido cloridrico sul clorato potassico. Dal lato dell'attuazione pratica tale metodo si presenta difatti come uno dei più agevoli ad eseguirsi. Data però la notevole volatilità del cloruro di arsenico, il metodo stesso, a prima vista, non sembrerebbe adatto alla ricerca tossicologica di piccole quantità di questo elemento, potendo la detta volatilità causarne notevoli ed anche totali perdite. Difatti nella letteratura relativa alcuni AA. consigliano per la ricerca dell'arsenico di ricorrere ad altri metodi di distruzione (così, ad esempio, a quello di Marino-Zuco, basato sull'azione ossidante dell'ac. nitrico e dei vapori nitrosi), mediante i quali l'arsenico, esistente nel re-ferto organico in esame, viene senz'altro trasformato in acido arsenico, cioè in una sostanza fissa di fronte alle condizioni termiche in cui si svolge la distruzione stessa.

Al contrario altri AA. asseriscono che con il metodo di Fresenius-Babo non si vada incontro a perdite di arsenico. Si ha quindi a tale proposito un'incertezza di vedute, derivante soprattutto dalle modalità pratiche con le quali viene eseguito il metodo stesso, incertezza che mi è sembrato meritevole di essere possibilmente eliminata con opportune ricerche sistematiche, delle quali dò riassunto nel presente lavoro.

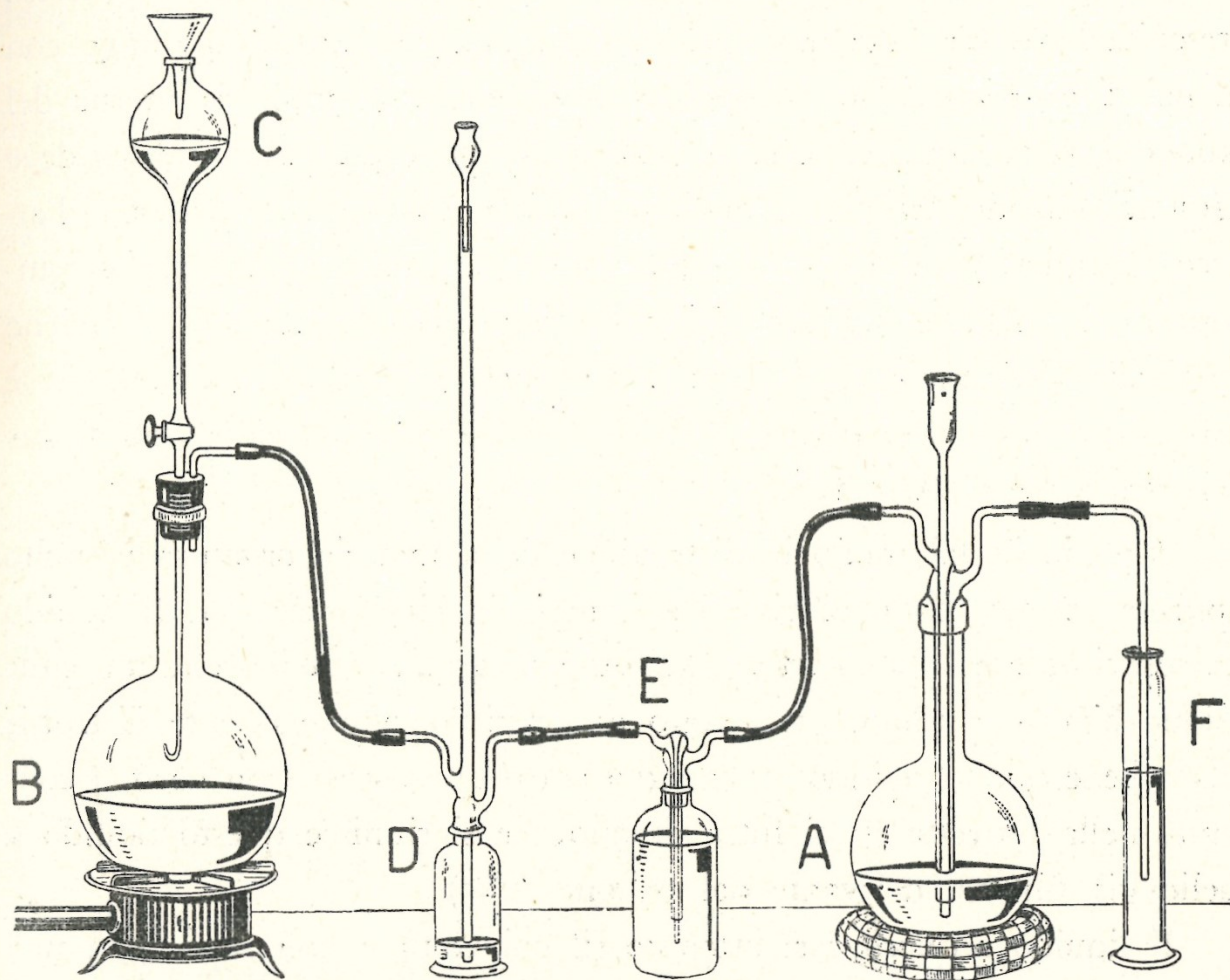
Seguendo l'originario metodo Fresenius-Babo, secondo cui si immettono via via piccole quantità di clorato potassico entro il recipiente contenente il materiale organico mescolato con acido cloridrico, avviene che il clorato appena giunto in contatto con la superficie del liquido acido si decompone immediatamente, anche se si ha cura di agitare la massa reagente, ed il cloro così prodottosi sfugge in gran parte dalla superficie stessa senza essere giunto a contatto intimo con il materiale organico che deve distruggere. Deriva da ciò che una considerevole porzione dell'acido cloridrico e del clorato risultano impiegati in pura perdita e che la durata dell'operazione ne risulta notevolmente prolungata.

Per ovviare a questo grave inconveniente e rendere il metodo più pratico, rapido e sicuro, Ogier ⁽¹⁾, ormai mezzo secolo fa, ha proposto nel suo pregevole trattato di chimica tossicologica di far agire a poco a poco sul materiale organico, in presenza di acqua e mescolato con clorato potassico, una quantità di gas cloridrico strettamente sufficiente per dare al liquido acquoso che bagna i visceri la concentrazione necessaria all'attacco del clorato. Praticamente Ogier consiglia di agire nel modo seguente:

Un dato peso di referti viscerali, opportunamente sminuzzati, mescolati con acqua in modo da formare una poltiglia semi-fluida, si introduce entro uno spazioso pallone di vetro A (vedi figura), di circa 3 litri, dato che nelle ricerche tossicologiche comuni, si opera su un campione medio di tutti i visceri avente il peso di $1-1\frac{1}{2}$ kg. (operando in modo isolato su ciascun viscere è naturalmente sufficiente un pallone di $1-1\frac{1}{2}$ litri). A tale poltiglia si aggiunge, bene agitando, un eccesso di clorato potassico puro, polverizzato, il cui peso, regolabile in rapporto a quello dei visceri, è molto difficile a stabilirsi con precisione, dato che le proporzioni di acqua contenute nei visceri stessi, variano enormemente secondo il loro stato di disseccazione, vale a dire secondo il tempo trascorso dopo la morte. Tuttavia, in modo generico, può dirsi che basta impiegare un peso di clorato che rappresenta circa un decimo di quello dei visceri, peso che deve un po' elevarsi nel caso che questi siano notevolmente essiccati, come si presentano nel caso di esumazioni tardive. Al collo del pallone è innestato un tappo a due fori, per uno dei quali passa il tubo che con-

(¹) *Traité de Chimie-toxicologique*, Gaston Doin, Paris, 1889, pag. 260.

duce il gas cloridrico in seno alla massa viscerale semifluida e per l'altro un tubo di sfogo. Per produrre il gas cloridrico si fa gocciolare, a mezzo di un imbuto a rubinetto, acido solforico puro, concentrato, entro un ampio pallone di vetro B, riempito a metà con acido cloridrico puro, concentrato; così si ottiene, già a temperatura ordinaria, uno sviluppo di gas cloridrico che può moderarsi a piacere, regolando lo sgocciolamento del-



l'acido solforico ed intensificandolo, all'occorrenza, con leggero riscaldamento. Il gas così prodottosi si fa traversare per una boccia di lavaggio D, contenente un tenue strato di acido cloridrico concentrato, all'unico scopo di regolare la intensità della corrente gassosa; dopo tale boccia è innestato il tubo E a tre vie, una delle quali termina in un recipiente pieno di acqua. Quest'ultimo dispositivo, utilissimo, permette ad un qualsiasi momento, l'interruzione immediata della corrente gassosa attraverso la massa dei visceri. Dopo di che il gas cloridrico viene condotto nel pallone A, contenente quest'ultima, ed il cui tubo di sfogo comunica con un'alta provetta F, contenente 150-200 cm³ di acqua, destinata a trattenere

le tracce di cloruri volatili che potrebbero esservi trascinate, qualora l'attacco del clorato fosse proceduto in maniera troppo vivace.

Il funzionamento di questo apparecchio è molto facile a comprendersi ed a realizzarsi: allorchè la concentrazione dell'acido cloridrico formatosi per la soluzione del gas entro il pallone A è sufficiente, il clorato comincia a decomporsi; il cloro si forma in seno alla materia da distruggere ed è perciò molto meglio utilizzato di quello che avviene nel processo Fresenius-Babo. Se l'operazione è ben condotta, il che si raggiunge con un po' di esperienza, non si perde affatto cloro e l'atmosfera interna del pallone A resta incolore. In ogni modo lo sviluppo del gas cloridrico deve arrestarsi quando dei vapori gialli compaiono entro questo pallone; l'attacco continua lo stesso, con svolgimento di anidride carbonica. La temperatura del pallone A, durante l'operazione, si eleva alquanto; conviene perciò di agitarlo spesso. Si cessa l'invio del gas cloridrico quando si è consumato tutto il clorato, e perciò non si osserva più produzione di gas giallastro in seno alla massa.

Agendo in tal modo la distruzione della materia organica è molto rapida e per Kg. 1-1,5 di visceri si compie in circa mezz'ora. Il liquido che così si ottiene si passa attraverso filtro di carta, sul quale resta un tenue residuo bianco, risultante soprattutto di grassi, incompletamente distrutti; si lava bene questo residuo, pestandolo entro un mortaio con l'acqua contenuta nella provetta F; si filtra di nuovo e si riunisce questo liquido a quello già filtrato, derivante dal pallone A ⁽²⁾.

Il liquido acquoso così ottenuto (il cui volume non supera, in una ordinaria esperienza, quello di un litro), fortemente acido, di colore giallognolo più o meno marcato, contiene l'arsenico, eventualmente presente nel referto organico distrutto, allo stato di acido arsenico AsO_4H_3 . In questa soluzione va ricercato l'arsenico ed a tale scopo, prima di sottoporlo all'idrogeno solforato, è opportuno concentrarlo un po' per eva-

(²) Nelle ricerche tossicologiche dirette a svelare la presenza o meno del solo arsenico, tale residuo può essere senz'altro trascurato. In quelle però di indole generale, senza cioè alcun indizio orientativo, va tenuto presente che esso può contenere alcuni composti minerali insolubili, quali AgCl , PbCl_2 , PbSO_4 , BaSO_4 , ecc., e quindi dopo averlo opportunamente disgregato (fondendolo, ad esempio, con nitro e soda) va sottoposto ai dovuti saggi analitici.

porazione, liberandolo così anche dalle piccole quantità di cloro rimaste in esso disciolte e che disturberebbero l'azione del gas solfidrico.

Nel procedimento su descritto, due sono pertanto le fasi durante le quali, sotto forma di cloruro, potrebbe avvenire volatilizzazione di arsenico e cioè:

1) durante la distruzione della sostanza organica operata dal cloro nascente;

2) durante l'evaporazione del liquido filtrato, proveniente dalla distruzione stessa.

Per constatare sperimentalmente la realtà o meno di tali volatilizzazioni ho compiuto due serie di esperienze, le cui modalità e risultati vengono qui sotto esposti.

PARTE SPERIMENTALE

1) *Eventuali perdite durante la distruzione della sostanza organica con cloro nascente.*

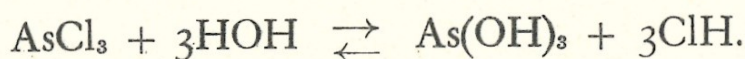
Va a tale proposito ed anzitutto rilevato che compiendo tale distruzione con il sovraindicato dispositivo consigliato da Ogier (l. c.) le tenui quantità di cloruro di arsenico eventualmente volatilizzate, sono indubbiamente e totalmente trattenute dal notevole strato di acqua contenuta nella provetta F, inserita per l'appunto a tale scopo, al termine dell'apparecchio. Dato che quest'acqua, compiuta la distruzione organica va unita, come si è detto, al liquido risultante dalla distruzione stessa, si viene ad eliminare con ciò qualsiasi perdita di arsenico.

Questo rilievo renderebbe di per se stesso superfluo compiere esperienze per accertarsi se durante la distruzione della sostanza organica, nel recipiente F arrivano realmente tracce di arsenico. Ma, dato che le esperienze stesse avrebbero con il loro risultato contribuito a meglio chiarire e quindi a precisare le vere e sole condizioni nelle quali l'arsenico può volatilizzare allo stato di cloruro, condizioni riguardo alle quali, nella relativa letteratura si hanno notizie incerte e contraddittorie, ho creduto opportuno effettuarle. Ho perciò montato l'apparecchio Ogier su descritto ⁽³⁾ ed ho impiegato come materiale organico circa $\frac{1}{2}$ Kg. di fegato

⁽³⁾ E' superfluo rilevare che se si dispone di una buona cappa di aspirazione, entro cui possa collocarsi tale apparecchio, in luogo della boccia assorbente E, è più conveniente inserire un semplice tubo di vetro a tre vie, con diramazione laterale formata da un lungo tubo di vetro, a sottile diametro, rivolto verticalmente verso lo sbocco superiore della cappa.

bovino, che, bene sminuzzato con tritacarne, ho introdotto nel pallone A, insieme a 400-500 cm³ di acqua, in modo da ottenere una poltiglia semi-fluida. A questa ho aggiunto poi 50 g di clorato potassico (cioè 1/10 del peso dei visceri), dei quali, agitando e riscaldando lievemente, ho provocata il più possibile la soluzione nella massa liquida. Ogier sorvola su quest'ultimo particolare, apparentemente insignificante, ma ripetute prove mi hanno indicato che con questa lieve modifica l'andamento della distruzione organica avviene anche più normale e regolare di quello che si ha con clorato potassico solido, ossia indisciolto. A questa miscela ho infine aggiunto, bene agitando, g 0,2 di anidride arseniosa (sciolta preventivamente in poca acqua, con aggiunta di bicarbonato sodico) vale a dire una dose di composto arsenicale, che riferito a 1/2 Kg di visceri, appare elevatissima dal punto di vista tossicologico.

In mezz'ora circa di funzionamento dell'apparecchio, la materia organica risultò completamente distrutta e nel pallone A rimase un liquido giallognolo, torbidiccio per tenui quantità di sostanza grassa, in esso emulsionate. Durante il passaggio progressivo del gas cloridrico, il pallone A si riscalda notevolmente ed ho perciò trovato opportuno non solo di agitarlo spesso, come unicamente consiglia Ogier, ma anche di raffreddarlo di tanto in tanto, esternamente, con un getto d'acqua corrente. L'acqua contenuta nella provetta F, attraverso la quale aveva gorgogliato l'eccesso dei gas provenienti dal pallone A (CO₂, HCl e piccola quantità di Cl₂), si era mantenuta limpida, incolore ed a temperatura dell'ambiente. E' in essa che andava ricercato l'arsenico il quale, eventualmente volatilizzato, ossia fuggito dal pallone A, allo stato di cloruro, si sarebbe poi, a contatto dell'acqua stessa idrolizzato:



Per ricercare l'arsenico in questo liquido acquoso, ho adoperato il reattivo Bettendorf (soluzione cloridrica di cloruro stannoso) molto sensibile, notevolmente più di quello Bougault (soluzione cloridrica di acido ipofosforoso). A 10 cm³ di esso ho aggiunto perciò 10 cm³ di detto reattivo; tale miscela mantenuta per 15' su b.m. rimase del tutto incolore.

Per controllare l'alta sensibilità del reattivo Bettendorf, a tale miscela ancora calda e rimasta incolore, ho poi aggiunto, cm³ 0,2 di una soluzione di arsenito sodico, corrispondente a $\frac{2}{100}$ di milligrammo di anidride arseniosa (γ 20) ed ho avuto quasi subito un tenue, ma ben visibile imbrunimento. Questo risultato, rivelando l'assenza dell'arsenico, nel liquido esaminato, comprova che durante la distruzione della sostanza organica, compiuta con cloro nascente e nel modo su indicato, non è

avvenuta alcuna volatilizzazione di esso, da parte dei due decigrammi (200.000 γ) di anidride arseniosa in essa presenti.

2) *Eventuali perdite durante l'evaporazione del liquido derivante dalla distruzione della sostanza organica.*

Tutto il liquido filtrato, proveniente da detta distruzione venne travasato entro un pallone di vetro, collegato con un refrigerante ad acqua corrente. Riscaldandolo su reticella d'amianto se ne fece così distillare circa metà del suo volume. Dal liquido rimasto nel pallone, divenuto di color bruno, si separò un abbondante strato biancastro di cloruro potassico, derivante dal clorato, adoperato per la distruzione.

Il distillato era incolore e presentava reazione acida dovuta ad acido cloridrico. Saggiato con il reattivo Bettendorf, secondo le modalità sopra indicate, rimase del tutto incolore, dimostrando così che durante la distillazione non era avvenuta alcuna volatilizzazione di arsenico.

Per quanto apparisse superfluo, data la grande sensibilità di tale reattivo, ho confermato questo risultato negativo, facendo gorgogliare per un paio d'ore, a 60°-70° una lenta corrente di gas solfidrico attraverso tutto il liquido residuo distillato, che si conservò completamente limpido ed incolore.

I risultati sperimentali qui sopra riferiti dimostrano adunque che non si va incontro ad alcuna perdita di arsenico, né durante la distruzione della sostanza organica col metodo Fresenius-Babo, modificato da Ogier, né durante la successiva concentrazione del liquido risultante dalla distruzione stessa.

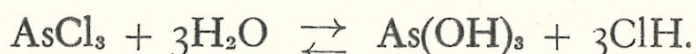
Tali risultati erano prevedibili, essendo in pieno accordo con le conoscenze odierne che si hanno sui composti clorurati dell'arsenico, su quei composti cioè dai quali unicamente potrebbero, nel caso specifico, dipendere eventuali volatilizzazioni e quindi perdite di arsenico. Per convincersi di ciò basta consultare quanto a tale proposito è riportato in qualcuno dei nostri comuni Trattati di Chimica inorganica descrittiva a carattere didattico e perciò di mole modesta.

Tanto per citarne qualcuno, nel volume « *Fondamenti di chimica inorganica* » di G. Ostwald, a pag. 761, trovasi letteralmente asserito quanto segue:

« Non si debbono sottoporre all'evaporazione soluzioni contenenti l'acido arsenioso insieme all'acido cloridrico, perchè tale operazione sarebbe causa della perdita di quantità notevoli di arsenico. Si possono evitare tali perdite, sia rendendo basica la soluzione da evaporare, sia trasformando l'acido arsenioso in acido arsenico mediante un agente ossidante. In questo ultimo caso la soluzione può essere sottoposta all'evaporazione senza timore di perdere arsenico, anche se è acida per grandi quantità

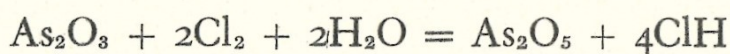
di acido cloridrico, poichè in tali condizioni non può formarsi né il pentacloruro, corrispondente all'acido arsenico, né alcun altro composto clorurato volatile dell'arsenico pentavalente. Su questo fatto si fonda un metodo per purificare l'acido solforico contenente acido arsenico; si riduce a tale scopo l'acido arsenico ad arsenioso (se pure esso non si trovava già in tale stato) e si fa passare nell'acido, a caldo, una corrente di acido cloridrico; l'arsenico si volatilizza, allora, sotto forma di triclорuro. Inversamente si può liberare l'acido cloridrico dall'arsenico, ossidando quest'ultimo ad acido arsenico e distillando la miscela: l'arsenico rimane allora nei residui della distillazione ».

Così in un altro Trattato, nella « *Chimica inorganica* » di F. Swart, a pag. 394, è detto: « Il triclорuro di arsenico viene decomposto dall'acqua in acido arsenioso ed acido cloridrico:



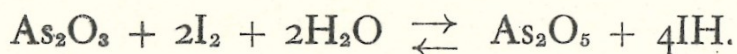
Quando a tale soluzione si aggiunge un ossidante, l'acido arsenioso viene ossidato ad acido arsenico; l'equilibrio viene così rotto e sparisce il cloruro di arsenico. Distillando la soluzione si ottiene acido cloridrico puro; è in questo modo che si prepara detto acido per le ricerche tossicologiche ».

Queste indicazioni sono pienamente in accordo con i risultati sperimentali da me ottenuti e sopra riferiti. L'acido arsenioso (g 0,2 di As_2O_3) che ho aggiunto al materiale organico, è stato difatti ossidato subito ad acido arsenico, dal cloro nascente:



ed è venuta così a mancare al triclорuro di arsenico la possibilità di formarsi e di causare quindi volatilizzazioni di arsenico.

A complemento delle ricerche da me effettuate e sopra riportate ho tuttavia compiuto anche una serie di dosaggi iodometrici, su soluzioni diluite e di nota normalità sia di arsenito che di arseniato sodico, riscaldate in presenza di acido cloridrico. E' ben noto che possono dosarsi iodometricamente tanto i composti arseniosi (del tipo As_2O_3) quanto quelli arsenici (del tipo As_2O_5), data la facile reversibilità della reazione:



Nel primo caso lo spostamento di questo equilibrio da sinistra a destra implica consumo di iodio, e si compie in presenza di bicarbonato sodico per neutralizzare, via via che si forma, l'acido iodidrico ed annullarne così l'effetto riducente sull'acido arsenico. Nel secondo caso, lo spostamento

dell'equilibrio da destra a sinistra, implica liberazione di iodio che si dosa con soluzione di tiosolfato sodico.

Ho preparato a tale scopo le seguenti soluzioni, circa N/20, sciogliendo in un litro d'acqua:

1) per l'arsenito sodico: g 2,474 di anidride arseniosa

$$\left(\frac{\text{As}_2\text{O}_3}{80} = \frac{197.92}{80} = \text{g } 2,474 \right)$$

in presenza di bicarbonato sodico.

2) per l'arseniato sodico: g 10,054 dell'arseniato

$$\text{AsO}_4 \text{HNa}_2, 12 \text{H}_2\text{O} \left(\frac{\text{AsO}_4 \text{HNa}_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}}{40} = \frac{402,15}{40} = \text{g } 10,054 \right)$$

Venne anzitutto stabilito rispettivamente il titolo esatto di queste due soluzioni usando soluz. N/20 di iodio e di tiosolfato sodico. Quindi 20 cm³ di ciascuna di esse, addizionati con 10 cm³ di acido cloridrico concentrato, vennero riscaldati a moderata ebollizione, che si prolungò per circa mezz'ora, avendo cura di sostituire via via il liquido evaporato con soluzione di acido cloridrico (1:3). Ricondotte a temperatura ordinaria furono titolate di nuovo iodometricamente.

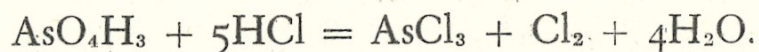
1) *Soluzione di arsenito*: cm³ 20 di essa (in presenza di 10 cm³ di acido cloridrico concentrato) consumavano cm³ 19,85 di iodio N/20. Dopo l'aggiunta dell'acido cloridrico ed il riscaldamento ne consumavano: a) cm³ 7,5; b) cm³ 6,9, dimostrando che in tali condizioni è avvenuta una notevole volatilizzazione, ossia perdita di arsenico, (quasi 2/3 del totale) sotto forma di tricloruro. Questa volatilizzazione si può accertare anche qualitativamente, esponendo ai vapori che si svolgono dalla miscela bollente, la punta di una bacchetta di vetro, cui è sospesa una goccia di soluzione solfidrica, la quale subisce un netto intorbidamento giallo (As₂S₃).

2) *Soluzione d'arseniato*: cm³ 20 di essa (in presenza di 10 cm³ di HCl conc.) richiedevano cm³ 20,05 di tiosolfato N/20. Dopo l'aggiunta dell'acido cloridrico ed il riscaldamento, ne richiesero: a) cm³ 20; b) cm³ 20,1, dimostrando che in tal caso non si è avuta alcuna volatilizzazione, ossia perdita di arsenico.

Queste ultime prove con le soluzioni di arseniato, vennero da me ripetute aggiungendo oltre l'acido cloridrico, a più riprese, durante l'ebollizione, qualche cristallino di clorato potassico, che dava subito luogo ad un tenue, ma ben visibile svolgimento di cloro in seno alla miscela. Anche in tal caso il dosaggio iodometrico finale non ha rivelato perdita

alcuna di arsenico. Ciò ha importanza nei riguardi dell'evaporazione cui va sottoposto il liquido proveniente dalla disgregazione dei visceri, prima di esporlo all'azione del gas solfidrico, allo scopo di diminuirne il volume e liberarlo da tracce di cloro. Durante questa evaporazione esso vira dal colore giallognolo iniziale ad un colore bruno-marrone, probabilmente per coagulazione di finissime particelle organiche rimaste in esso sospese allo stato colloidale, come lo fa supporre il fatto che il liquido stesso ritorna subito al color giallognolo mercé l'aggiunta di qualche cristallino di clorato, che, nell'ambiente cloridrico, dà origine a cloro. Orbene questa aggiunta di tenuissime quantità di clorato, molto opportuna, o meglio necessaria, può farsi, come hanno dimostrato i dosaggi iodometrici da me compiuti, senza alcuna esitazione, giacchè non provoca la menoma volatilizzazione ossia perdita di arsenico.

Prima di concludere vi è ancora un'altra affermazione da chiarire, o meglio da mettere a giusto punto, affermazione che trovasi riportata, fra gli altri, anche nel « Trattato di chimica generale inorganica » di G. Oddo (2^a edizione) ove, a pag. 308, è così detto: « Nelle ricerche chimico-legali è da tenere presente che si forma anche AsCl_3 , assieme a Cl_2 , riscaldando l'acido arsenico con acido cloridrico concentrato:



Quando il materiale organico dei visceri si distrugge per mezzo del clorato potassico ed acido cloridrico il tricloruro di arsenico si potrebbe perdere per la sua volatilità ».

Non v'ha dubbio che l'acido arsenico, solido od in soluzione molto concentrata, svolge cloro secondo la reazione ora riportata, ma sono ben altre le condizioni che si realizzano durante la distruzione dei visceri con il cloro nascente. Come si è già detto, secondo il vecchio metodo Fresenius-Babo, il materiale organico da distruggere dovrebbe essere mescolato con acido cloridrico concentrato, che così viene più o meno a diluirsi, ed è a tale miscela che si aggiunge via via clorato potassico. In tal caso, specialmente se non si impedisce alla miscela stessa di riscaldarsi, non è escluso che possano avvenire piccole volatilizzazioni di tricloruro di arsenico. Ma appunto e soprattutto in ciò consiste l'alto pregio della su ricordata modifica apportata da Ogier alla tecnica esecutiva del metodo Fresenius-Babo; modifica secondo cui, in primo luogo, il materiale organico non viene mescolato con acido cloridrico, ma con clorato potassico ed attraverso tale miscela inviato poi a poco a poco e secondo risulta via via consumato, l'acido cloridrico gassoso, in modo da evitare un accumulo

di quest'ultimo. In secondo luogo la distruzione si compie a temperatura ordinaria, entro un pallone chiuso, che ha un tubo di sfogo sfociante al fondo di un alto strato di acqua, destinato a bloccare totalmente ogni eventuale volatilizzazione di tracce arsenicali. Operando in tal modo vengono a mancare tutte le condizioni necessarie per la riduzione dell'acido arsenico da parte dell'acido cloridrico e cioè il riscaldamento e la forte concentrazione sia dell'acido cloridrico che dell'acido arsenico, l'ultima delle quali, specialmente in ricerche d'indole tossicologica, non può essere che molto tenue.

Da ultimo non può apparire fuori di luogo ricordare che il tricloruro di arsenico è un liquido oleoso che bolle a 130° , cioè ad una temperatura notevolmente elevata, certamente una delle più alte, fra quelle caratteristiche di tutti i cloruri liquidi dei vari elementi. Ammettiamo senz'altro che la sua volatilità sia facilitata, anche molto, dal vapor d'acqua che lo idrolizza subito, come lo comprova il fatto che il tricloruro emana densi fumi bianchi all'aria già a temperatura ordinaria, ma non bisogna poi fantasticare esagerando tale volatilità che deve pure conciliarsi con il detto punto di ebollizione.

A conclusione di quanto sopra è esposto può affermarsi che per ricercare l'arsenico, anche a scopi chimico-legali, in referti viscerali:

1) si possono distruggere questi, in modo molto conveniente e rapido, con cloro nascente, prodotto per azione dell'acido cloridrico sul clorato potassico, purchè si adatti la tecnica sperimentale indicata da Ogier (l.c.), a modifica del metodo di Fresenius-Babo. A perfezionamento di tale tecnica è consigliabile, prima di iniziare l'invio del gas cloridrico, che il clorato potassico, aggiunto ai visceri, venga sciolto nell'acqua in cui questi trovansi sommersi, e di evitare il riscaldamento del pallone in cui si effettua la loro distruzione, con un bagno d'acqua, eventualmente anche corrente.

2) si può impunemente concentrare il liquido filtrato così originatosi prima di sottoporlo all'azione del gas solfidrico o ad altre sistematiche ricerche analitiche e se esso, come avviene quasi sempre, con il concentrarsi va imbrunendosi, si può anche aggiungere al liquido caldo qualche cristallino di clorato potassico che lo riporta subito ad un colore giallognolo.

RIASSUNTO

Si è provato sperimentalmente che distruggendo il materiale organico viscerale, per la ricerca tossicologica dell'arsenico, a mezzo del cloro nascente, prodotto per azione dell'acido cloridrico sul clorato potassico,

secondo la tecnica indicata da Ogier (l.c.), a modifica del vecchio metodo Fresenius-Babo, non si va incontro ad alcuna perdita d'arsenico, né durante la distruzione stessa, né durante il successivo concentramento del liquido così originatosi nel quale va poi, con i noti metodi analitici, ricercato ed all'occorrenza dosato tale elemento. Per la migliore esecuzione di tale distruzione sono state apportate alcune lievi varianti a detta tecnica.

SUMMARIUM.

Cum in toxicologica arsenici inquisitione faecalis viscerum materia adduceretur ad interitum chloro adhibito quod gignitur cum acidum chlorohydricum ad chlorum potassicum additum sit (quemadmodum praecipit Ogier, emendatu methodo illa vetere quam Fresenius et Babo invenerunt), experimentis probatum est, ne minimam quidem arsenici partem interire, neque tum, cum faecum interitus fieret, neque posterius, cum ortus inde liquor in artum coalesceret.

Illo autem in liquore, eadem ratione ac via qua utimur ex consuetudine in analyticis processibus, veneficum illud elementum eruere et, si forte opus sit, dimetiri poterimus.

Quo rectius autem ac facilius, interitus ille fiat, quem supra memoravimus, nonnullae non magni momenti inmutationes indicantur.

Roma. — Istituto Superiore di Sanità - Laboratorio di chimica.
