

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA

"ESTUDIO DEL METODO DE MEZGER, RALL Y HESS, PARA LA DETERMI-
NACION DE LA EDAD DE LAS ESCRITURAS, MEDIANTE EL "TEST" DE
LOS CLORUROS"

Trabajo de Tesis
para optar al grado
de
Doctor en Bioquímica y Farmacia
por
GLORIA MARY BIANCO

1950

"AÑO DEL LIBERTADOR GENERAL SAN MARTIN"

Padrino de Tesis

Prof. Dr. DANILO CARLOS VUCETICH

El presente tema me fué sugerido por el doctor Danilo C. Vucetich, quién me hizo notar el interés que tendría, realizar un trabajo que permitiera determinar, si el método de Mozger, Rall y Hess, era aplicable en nuestro ambiente, a la determinación de la edad de las escrituras.

En nuestro país, se han emitido numerosos informes periciales contradictorios, relacionados con la aplicabilidad de dicho método, y de allí la necesidad de realizar un trabajo experimental, que fijara el punto de vista actual al respecto, sin pretender dar una explicación del proceso físico-químico que rige la migración de los cloruros.

Mi palabra de agradecimiento al doctor Danilo C. Vucetich, por su valiosa ayuda, y sus oportunas orientaciones que facilitaron mi tarea.

I : Reseña de los métodos aplicables a la determinación de la edad de las escrituras.

II : El método de Mezger, Rull y Hess.

III: Parte experimental.

IV : Conclusiones.

V : Bibliografía.

CAPITULO I

RESEÑA DE LOS METODOS APLICABLES A LA DETERMINACION DE LA EDAD DE LAS ESCRITURAS.

Uno de los problemas más difíciles de resolver en pericias de documentos, es el que se refiere a la determinación de la edad de los mismos.

El objeto de dicho peritaje, puede revestir dos formas, por un lado, establecer si la escritura corresponde a la fecha indicada, y por otro, si las diferentes partes de aquélla, tienen la misma antigüedad.

En el primer caso, se habla de edad absoluta, y en el segundo, de edad relativa del documento.

Tanto uno como otro problema, han sido objeto de numerosos trabajos, que iremos analizando separadamente, a fin de poseer una visión general de los métodos existentes.

Edad absoluta

Los medios de que se dispone para determinar la edad absoluta de una escritura, son relativamente escasos, sumamente delicados y poco precisos. Así tenemos:

- 1º) Examen microscópico
- 2º) Propiedad copiativa del documento
- 3º) Relación entre el plegado del papel y los rasgos de la tinta
- 4º) Comportamiento de la tinta frente a los á

cidos

6º) El método de Rhodes.

A continuación daremos el fundamento de cada uno de ellos, y su valor a través de la opinión de diferentes autores.

1º) Examen microscópico de la tinta

Tiene por fundamento, el hecho de que las tintas modernas se oscurecen por una oxidación progresiva.

Con un aumento suficiente, se distingue un puntillado azul violeta o rojo, mezclado con manchas negras, que aumentan con el envejecimiento del trazo, tanto más rápidamente cuanto mayor sea la temperatura ambiente.

Las tintas de hierro y meza de agalla, tardan de 12 a 24 meses en alcanzar el máximo de oxidación.

Osborn (1), ha observado que una tinta azul-negra, en las condiciones climáticas norteamericanas, necesita para aparecer negra a la observación directa, un período de pocas semanas en el verano, y de uno a varios meses en el invierno; en cambio, para que sea realmente negra, aún examinada al microscopio, se requiere un tiempo que oscila entre 2 y 4 años. Luego el color se mantiene fijo durante un largo tiempo, después del cual, se vuelve amarillo en los

bordes y finalmente pardo amarillento.

Además asegura, que escritos hechos con tinta a base de campeche, pueden algunas veces ser diferenciados, pero ello no siempre es posible. La tinta de nigrosina es sumamente estable, de tal manera, que no se observa diferencia apreciable entre rasgos que datan de horas y años.

Estas tintas no son todas de la misma calidad; por consiguiente, aunque difieran algo en apariencia unas de otras, los cambios que experimentan en el papel no son tan apreciables como para revelar con certeza su edad; la única excepción es que sean muy antiguas.

Continúa diciendo Osborn "El hecho importante es que el curso de la oxidación es continuo hasta que la tinta alcanza su máxima intensidad de color". "Asimismo, sobre las hojas de un libro fuertemente cerrado, la tinta se oxida continuamente. Si un libro que contiene la escritura, es guardado debajo de una prensa, se puede retardar la oxidación, pero no impedirlo".

Mitchell (2) dice al respecto, que cuando una tinta azul negra es recientemente usada, aparece de un color azul brillante, pero el tanato de hierro rápidamente formado, enmascara el color azul de tal manera, que cuando es observado al microscopio, el violeta oscuro ha sustituido al

azul.

Además, ha observado que la luz acelera este proceso, retardándose en la oscuridad, y se considera terminado al cabo de algunos meses.

Basado en estos hechos, y con el propósito de hacer un método "standard", prepara una serie de bandas de papel con diferentes tintas, y las compara al microscopio.

Se pueden apreciar las más pequeñas diferencias de coloración, mediante el microscopio de comparación de colores ideado por Osborn, y que es una adaptación del tintómetro de Lovibond para el examen de las tintas.

Según opinión de Locard (3), este método es aplicable solamente a las tintas azul negras. No da ningún resultado con las tintas de nigrosina, por ser muy estables.

Lucas (4), ha hecho numerosos estudios sobre este fenómeno, y ha observado, que en la generalidad de las escrituras provenientes de tintas azul negras, no es visible a simple vista el color azul o violeta después del mes, pero mediante el microscopio, esa coloración se aprecia hasta los 3 años aproximadamente.

Rhodes (5), señala, que no hay una regla general para determinar la edad de una tinta por su color,

puesto que depende de numerosos factores como son, temperatura y humedad ambiente, naturaleza del papel y de la tinta, etc.

Se ha demostrado también (6), que la presencia o ausencia de colorante azul en ella, no es prueba de su edad.

Las tintas de carbón y de anilina, no pueden ser analizadas con respecto a su fecha, ni aún aproximadamente, desde el punto de vista químico, puesto que ninguna experimenta, el cambio progresivo con el tiempo, que es tan característico de una tinta ferrotánica azul negra (7).

2º) Propiedad copiativa del documento

El empleo de este medio para determinar si todo el documento data de la misma época, fué sugerido por Still en 1891 (8), quien observó que una buena tinta, puede dar una copia perfectamente visible al cabo de 8 horas de haber sido usada; por el contrario, el resultado obtenido a las 4 semanas es mucho más débil.

Este método fué estudiado por Habermann y Este nieder (9), quienes encontraron, que en ciertas condiciones, se pueden obtener copias de tintas ferrotánicas mediante una prensa, después de haber transcurrido 5 meses, y en casos excepcionales, 19 meses de escritas.

Carré ha propuesto el uso de HCl diluido en lugar de agua, para humedecer el papel. Observa además, que una tinta de 8 a 10 años da una buena copia, mientras que la obtenida con una de 30 años, es sumamente débil e ilegible.

En términos generales, se podrá decir, que si en un mismo documento aparecen grafismos enteros, o mejor aún, renglones que se copian con diferente intensidad, ese documento ha sido escrito en tiempos diferentes.

Las causas de error existentes en este método son grandes: en primer lugar, todo el documento debe haber sido extendido con la misma tinta; de éstas, unas se prestan más que otras para la determinación. La escritura debe ser de igual intensidad, pues trazos más gruesos mantendrán mayor poder copiativo. Las letras de los grafismos deben ser de tamaño semejante. No debe haber sido secado con papel secante ninguna parte del texto. Además, es evidente que una tinta penetra más, o menos, en el papel, según la presión ejercida por la mano al escribir; también hay que tener en cuenta, que las plumas de acero oxidadas, después de un tiempo de uso, pueden dejar acumular restos de colorante, que se deposita en algunos grafismos al escribir.

Lo mismo ocurre, con las tintas mantenidas largo tiempo en los tinteros y parcialmente evaporadas,

y que, al llevar grumos en suspensión, pueden hacer que unas letras tengan más colorante que otras. De todo esto, surge evidentemente la conclusión, de que el método solo tiene valor de orientación y no de prueba, salvo en el caso de que una tinta pretendida como muy vieja, de una copia muy neta.

Las opiniones de los diferentes autores al respecto, son más o menos concordantes.

Así Locard (10) dice: "Las experiencias de Mitchell con este método (Carré), muestran que sus resultados se deben interpretar con precaución. Pese a esto, si hay una diferencia muy neta en el poder de dar una copia entre dos partes del mismo documento, y si las búsquedas químicas indican que esas tintas son del mismo tipo, y la escritura de igual intensidad, es muy probable, que las dos partes no hayan sido escritas en el mismo tiempo. Si la tinta de una escritura, que se pretende sea muy vieja, da una copia muy clara, permite una conclusión certera, ya que dicha afirmación es falsa".

Marc Bischoff (11), opina: "En definitiva, este método (se refiere a los métodos basados en la velocidad de oxidación) debe ser condenado, como el de la copiability, porque dan resultados aproximados, casi siempre dudosos".

A. Mitchell (12), expresa "Experimentos hechos por el autor, han indicado que los resultados obtenidos por métodos de copia, deberán aceptarse con gran precaución".

Osborn (13), (extractado de Locard) dice: "Relaciones precisas basadas únicamente sobre tales experiencias, deben ser recibidas con una gran circunspección, amonios que las experiencias muestren que las tintas son de edad considerablemente diferentes".

Por último Rhodes (14) opina que: "Este método no es seguro, excepto para distinguir entre una tinta ya envejecida de otra recientemente usada".

3º) Relación entre los pliegues del papel y los rasgos de la tinta.

En el laboratorio, se puede determinar con certeza si el texto de un documento, ha sido escrito antes o después de haber sido doblado el papel.

Alberts Claps (15), refiriéndose a escrituras sobre papeles no doblados dice: "Los trazos son netos porque la pluma se mueve sobre una superficie normalmente encolada, dejando un rasgo de tinta regular". Si luego el documento es doblado, se observará a nivel del pliegue, una depresión del papel, y la escritura sufrirá la misma depresión.

Continúa diciendo, que cuando se escribe sobre un papel previamente doblado, en los puntos de intersección del rasgo de la escritura con el pliegue, el trazo de la pluma no es neto; la tinta se extiende ligeramente, pero sólo siguiendo ese dobléz, es decir, se deposita en la rotura producida por el pliegue del papel.

Como consecuencia del plegado de un documento, el encolado se altera, poniendo en evidencia la capa inferior. Al escribir, cuando la pluma llega al nivel del dobléz, aumenta con su punta, la fisura provocada en el encolado, y la tinta se expande en ese punto, no sobre una superficie intacta, sino sobre la capa inferior puesta en descubierta.

Locard (16) dice al respecto: "Yo me he entregado a numerosas experiencias sobre papeles de diferentes calidades y tintas diversas. Siempre he encontrado, en el punto de intersección del trazo de la pluma, con el pliegue del papel, manchas que se oscurecen en el surco producido por la rotura del encolado, en los casos en que he trazado grafismos atravesando un pliegue hecho anteriormente".

"Estas experiencias han sido renovadas por otros investigadores, llegando a resultados similares".

4º) Comportamiento de la tinta frente a los ácidos.

Tiene por fundamento el hecho siguiente: cuando la tinta es fresca, reacciona rápidamente con ciertos reactivos, pero después de un tiempo, esta reacción se torna más lenta, y finalmente permanece prácticamente inatacada.

Mitchell (17), recomienda para hacer este ensayo, una solución de ácido oxálico al 5 %, aplicando una gota por medio de una pipeta capilar, y observando con una lente, la difusión del colorante en la gota del reactivo. Con un cronómetro se mide el tiempo que tardan en aparecer en esa gota, las estrías del colorante. De acuerdo a su trabajo, en un escrito de 1 ó 2 meses, el pigmento azul de la tinta, presenta marcados signos de difusión; después de 2 ó 3 años, el tanato de hierro ha sufrido tales cambios, que reacciona débilmente con el reactivo ácido, y por último, en escritos de más de 3 años, la difusión es extremadamente lenta"

Concluyo diciendo, que la probable explicación de este fenómeno, sería la siguiente: "El tanato formado al principio, se solubiliza con facilidad en ácidos diluidos; a medida que la oxidación prosigue, la tinta, debido a la formación de un tanato resinoso insoluble, no sola-

mente se torna difícil de disolver en ese reactivo, sino que protege de su acción ulterior, al colorante de anilina edificado". "Cuando la oxidación ha llegado a este punto, presentará escasos o nulos signos de difusión, frente al agregado de ácido".

Locard (18), usa HCl diluido, o una solución de ácido oxálico al 20 %, con el mismo fin. Deposita una gota del reactivo sobre los rasgos a ensayar, y luego agrega: "Se buscarán naturalmente trazos de espesor e intensidad de color iguales. Se pueden tomar microfotografías, hechas simultáneamente sobre los dos trazos en estudio, a intervalos variados".

"Para estudiar la edad de una tinta, por la velocidad de la reacción, y la cantidad de pigmento azul difundido, es esencial que la edad de las dos tintas sea lo más alejada posible, que sean del mismo tipo, y que las diferencias obtenidas, sean bien marcadas".

Rhodes (19), usa una solución de ácido clorhídrico diluido al 50 %. Aplica una gota sobre el rasgo, y luego de dos a tres minutos, la retira mediante un papel de filtro, observándose en éste la difusión del colorante.

El mismo autor, refiriéndose al método de Mitchell dice: "con ese test, no se da la fecha precisa en que

ha sido escrito un documento, pero permite distinguir una tinta fresca de otra que no lo es".

8º) El método de Rhodes.

Tiene por fundamento el hecho siguiente: en las tintas ferrotánicas, se produce una oxidación que transforma las sales ferrosas en férricas, y esta transformación, es función de la edad de las tintas. El reactivo que utiliza Rhodes es el α -dipiridilo en solución al 1 % en HCl 0,5 N, que origina una coloración rosada con el Fe^{++} , mientras que no es capaz de evidenciar el Fe^{+++} . Aplica una gota del reactivo sobre el rasgo en estudio, por medio de una varilla de vidrio con extremidad afilada, dejándola en contacto durante un minuto, y luego la retira mediante un papel absorbente. Una vez que se ha secado, observa el color producido.

El valor de los resultados está condicionado al tamaño de la gota, y a la igualdad de espesor de los rasgos escogidos para el ensayo.

La reacción es intensa con escritos de 3 ó 4 días, a partir de los cuales, se va atenuando notablemente y persiste hasta los 20 ó 30 días. Un rasgo de más de 6 semanas, no acusa ningún cambio de coloración con el α -dipiridilo.

Este procedimiento, no se puede aplicar

a escrituras realizadas con tintas de nigrosina y palo de Campeche, pues éstas dan con el α -dipiridilo, una coloración rojo púrpura que enmascara la reacción del hierro.

Locard (20) refiriéndose al método expresa: "...es extremadamente preciso porque permite discriminar datos sensiblemente exactos, en un período en el que el método de Mezger, Hall y Hess, no resulta".

Edad relativa.

La determinación de la edad relativa de un documento, es un problema menos arduo de resolver, que el de la edad absoluta, y se puede estudiar, en base a los métodos indicados anteriormente o a las observaciones que se indican a continuación:

- 1º) Cruzamientos o toques de trazos
- 2º) Acción de los rayos ultravioletas sobre los grafismos
- 3º) Ensayo de la tinta

1º) Cruzamientos o toques de trazos

El estudio de los cruzamientos, o toques de trazos de diferentes grafismos, es cuestión fundamental en las adulteraciones por sobrecarga, para determinar el orden de los mismos, o el orden cronológico en la marcha progresiva de los grafismos. Si se sospecha que en un renglón determinado, ha sido agregada una palabra, y que un trazo de ésta toca o cruza otra vecina, pueden producirse dos alternativas

I) Si hay adulteración, el rasgo de la línea inferior, pasará por debajo del rasgo de la línea superior.

II) Si no hay adulteración, pasará por encima.

Este último caso, indicará el orden cronológico

lógico normal, en la marcha progresiva de los grafismos.

La solución radicará entonces, en determinar el orden de cruzamiento o de toque.

Esta determinación ha sido ampliamente debatida, y es uno de los problemas de criminalística que ha suscitado más controversias, ya que el factor humano, juega un rol importante en la interpretación de los hechos.

Así Boyle, lo tenía por absolutamente insoluble al igual que Francisco Coimbra. Por el contrario, Reiss, Osborn, Mitchell, Lucas, altas autoridades en la materia, aseguran que hay posibilidad de solución con algunas reservas.

Tags-Jensen y Goddefroy, sostienen enérgicamente poder hacer las determinaciones con resultados satisfactorios.

Para Boyle (21) (cita tomada de Locard, por no haberse encontrado el trabajo original), un trazo de tinta es a la vez discontinuo y sin espesor. Un cruzamiento representa por lo tanto, no la superposición de dos objetos reales o sustancias, sino la mezcla de dos colores sobre un mismo plano.

Es también el punto de vista de Coimbra, que no acepta que puedan distinguirse los dos trazos por me-

dios ópticos, en contra de la técnica microfotográfica de Locard.

Tage-Jensen y Goddefroy, responden por el contrario, que la constancia de los resultados verificados por la experiencia y la práctica, están por encima de todos los argumentos de la doctrina.

En igual sentido opina Locard y su colaborador Chambón, que ha hecho numerosas experiencias con todo tipo de tintas, lápices, y combinaciones de ellos, obteniendo un alto porcentaje de soluciones exactas.

La opinión de Osborn extractada de su trabajo es la siguiente (Locard) "Si una segunda línea de tinta distinta, hecha con tinta fluída ordinaria, cruza una primera, después que ésta haya sido absorbida por el papel, pero que esté todavía ligeramente húmeda, la tinta en el cruzamiento, se extenderá sobre la primera línea de una manera pronunciada y clara. Se pueden ver numerosos ejemplos de cruzamientos de este género, sobre las páginas de escrituras, donde las letras largas de las diferentes líneas, se tocan con las de otras. Bastan algunos minutos para que una línea esté seca, y en esas condiciones muy húmedas, el escurrimiento pronunciado de la tinta continúa durante un tiempo considerable".

"El corrimiento observado, no es solamente de trazo a trazo, sino que es de la pluma misma cargada de tinta, cuando ella toca la línea precedente. Un trazo ligero, no alcanza a desbordar otro realizado anteriormente. Pero se deberá tener en cuenta, que el trazo ha debido ser hecho con una pluma que llevaba más tinta que la necesaria para hacerlo"

"Es importante saber, que ese escurrimiento de la segunda línea sobre la primera, continúa también después que ésta se ha secado completamente".

"La causa principal de este fenómeno, puede ser debido a que la tinta y el papel donde la primera línea ha sido trazada, tienen una mayor atracción por la tinta fresca, que el papel donde aquélla no ha sido aplicada".

"Un rasgo hecho sobre un papel rayado ordinario, o simplemente donde una gota de agua ha sido aplicada y dejada secar, será más grande que el realizado en cualquier otra parte de la misma hoja".

"Otra causa del escurrimiento del segundo trazo cuando dos líneas se tocan, o cruzan, es la ligera erosión del papel, producida por la punta de la pluma que lo hace más poroso. La tinta de un trazo que cruza, se extiende a menudo, en los surcos dejados por la pluma, cuando no lo ha

ce sobre la parte principal de la línea". "Lo mismo ocurre cuando la primera tinta está completamente oxidada y fija, y también, cuando llega a rozar la tinta fresca del segundo trazo".

"Queda bien entendido, que el aumento de volumen de la línea en el cruzamiento, es un hecho microscópico, pero es también cierto, que un observador ordinario, no lo puede ver con facilidad, ni medirlo claramente con un micrómetro ocular. Pero a pesar de ello no puede ser negado. Se puede ver, algunas veces, el escurrimiento del último trazo, o la línea transmitida, con una lupa de débil aumento, pero en general es más eficaz por medio de una microfotografía del cruzamiento".

Osborn, sigue considerando un sinnúmero de casos, en los cuales establece, bajo qué condiciones se puede determinar el orden de los cruzamientos. Señala además que en algunas circunstancias, no es posible decir cuál de las dos líneas cruzadas ha sido trazada últimamente.

"Las condiciones que afectan al problema son, la especie de pluma empleada, el movimiento realizado, la rapidez de los trazos, el tipo o los tipos de tinta usados y sus condiciones, la naturaleza y porosidad del papel, el empleo de secante sobre una o las dos escrituras y la deli

cadeza o ligereza de las líneas que se cruzan".

"Dos trazos hechos rápidamente sobre papel ordinario con una pluma fina, cruzados por trazos similares, pueden no mostrar cuáles han sido hechos primero, pero afortunadamente, en general, las adiciones fraudulentas a un documento, son realizadas con cuidado y distintamente; tal escritura es más grosera que la auténtica, y se ve siempre más claramente el orden de cruzamiento de un trazo ligero, que es atravesado por otro más tosco y lento, que si la inversa tuviera lugar".

"Si se emplean dos tintas de composición enteramente diferentes, y si la segunda escritura, no sigue inmediatamente a la primera, el último trazo puede no escurrir en el cruzamiento, pero en tales circunstancias, hay otros elementos que pueden mostrar la diferencia de edad de los escritos".

Ese otro medio de que se vale Osborn, es el análisis químico de las tintas, y si éstas son distintas, se pondrá en evidencia lo que se buscaba.

Mitchell (22), opina lo siguiente: "Cuando dos trazos de tintas ferrogálicas, azul o negra, o de palo de campeche, se han hecho con entrecruzamiento de ambos, en corto intercalo, es difícil llegar a decidir cuál está enci-

ma". "Se han hecho muchos experimentos, para llegar a determinar el período de tiempo transcurrido, entre el trazado de uno y otro, y poder determinar las posiciones relativas de ambos. Cuando el segundo trazo, ha sido hecho tres días después que el primero, el espesor relativo de las líneas, es un factor importante, para decidir el período de diferencia". "Si la línea superior, es de buen espesor, no habrá duda sobre la apariencia en tal circunstancia, pero si es muy débil, la conclusión puede ser incierta". "Con un intervalo de 7 horas, la determinación de la posición relativa de los dos rasgos es dudosa. Con diferencia de 24 horas, hay casi certeza con respecto a las líneas fuertes y atenuadas, pero no es posible en todos los casos estar en lo cierto, cuando las líneas finas han sido hechas sobre las gruesas. Con un intervalo de 48 horas, puede no haber dudas sobre la posición de los trazos entrecruzados, ora la escritura sea gruesa, ora sea débil".

"El principio en que se apoyan estos hechos, es el siguiente: cuando ambos trazos son aplicados al papel, la oxidación de las tintas se produce practicamente en igual proporción, y los tanatos de hierro insolubles, formados se mezclan en el punto de intersección. Cuando, no obstante, la tinta más débil ha sido oxidada en parte, la otra deposita después, su pigmento insoluble en forma de depósito, en la

parte superpuesta. El mínimo de tiempo requerido, para poder estar seguro de que los pigmentos no se lleguen a mezclar, está establecido como mayor de 48 horas".

"El efecto del secado de una línea recién escrita con tinta azul negra, es el de quitar una gran proporción del tanato de hierro aún soluble, dejando el colorante azul en el papel, al mismo tiempo que una igual proporción de pigmento férrico, que vuelve semitransparente a la tinta, cuando se oxida". "Si la primera línea ha sido secada, pero la segunda no, el pigmento insoluble se formará sobre la que ha sido secada, y podrá eventualmente ser distinguido con claridad, como superior. Si no obstante el rasgo secado está encima, es difícil determinar cuál de los dos es superior y la deducción será incierta. Por lo tanto, antes de llegar a una conclusión, es esencial asegurarse que ninguno de ellos se ha secado, o de lo contrario, considerar que se ha dejado una cantidad de tanato de hierro suficiente, como para asegurar la formación del tanato insoluble. Para este propósito, deben aplicarse ensayos microquímicos a las tintas estudiadas, por medio de pipetas capilares".

"Otro punto importante, es observar el camino que sigue la tinta al cruzar una línea previamente escrita. Mientras los dos trazos están todavía húmedos, el

pigmento soluble se mezcla, y ocasionalmente, los esquinas de los ángulos formados por la intersección de ambos, se hacen menos aguzados. Por otra parte, cuando un segundo trazo pasa sobre otro que está casi seco, la tinta puede extenderse hacia arriba y abajo del primero, formando un borde oscuro a cada lado del último. La ausencia de escurrimiento de la tinta, no siempre es un motivo para asegurar que las dos líneas no han sido realizadas al mismo tiempo".

En resumen, tanto Osborn como Mitchell, están de acuerdo en que, en la mayoría de los casos, es posible decir con certeza, cual es el orden cronológico de cruzamiento de los grafismos.

Para Lucas (23), el problema merece la siguiente opinión "Un caso muy común de fraude en los documentos, es la adición de nuevas palabras. En tales circunstancias, generalmente hay poco espacio libre, y el agregado toca o cruza alguna parte del original. Cuando esto ocurre, el orden de los cruzamientos, se puede determinar frecuentemente por el examen microscópico, usando de preferencia el binocular estereoscópico. Es necesaria mucha cautela antes de dar una opinión definitiva, porque si uno de los trazos no ha sido secado, como es más grueso que el otro, este último parecerá superpuesto al primero, mientras que puede no serlo".

"Si se presentan dos trazos que se cruzan bajo ciertas condiciones, el segundo se corre, ensanchándose en la parte que toca al primero, y la tinta se extiende sobre el que ha sido previamente secado, de manera bien definida y característica. Cuando esto ocurre, hay una prueba del orden verdadero en que han sido realizados los trazos".

Locard, refiriéndose al mismo tema, establece el método, que en su opinión, es el más adecuado para resolver el problema (24).

"El examen mediante el microscopio binocular, es excelente. En cuanto a la microfotografía, insisto en creer, que se necesita la luz fuertemente oblicua, cuando no rasante".

"He aquí la técnica que yo he propuesto: Cuando se observa a ojo desnudo, a la lupa, o al microscopio, el trazo más espeso, el más cargado y oscuro, parece ser siempre el superior, aún cuando en realidad sea inferior". "El mayor aumento fotográfico, la mejor microfotografía, no hacen más que confirmar el error, si se emplea la luz directa. Este es un punto sobre el cual Episcopecu, entre otros, ha insistido con mucha sabiduría".

"No es lo mismo, si se tiene el cuidado de hacer la microfotografía en cámara oscura y con luz obli-

cua. En estas condiciones, el trazo post escrito aparece en cima. Sin embargo, hay casos de interpretación difícil, y que no permiten dar una conclusión exacta". No obstante, se podrá siempre llegar a una solución acertada, empleando un nuevo dispositivo".

"Se dispone el aparato microfotográfico como se hace habitualmente, es decir, el tubo del microscopio en posición horizontal; pero en lugar de colocar el documento sobre la platina, es decir, perpendicular al eje óptico, se lo dispone en el mismo sentido que éste, de manera que el objetivo mire el trazo horizontalmente. Se ve que en estas condiciones, el cruzamiento del rasgo a estudiar se presenta, no de frente, sino de perfil, y la tinta, con un aumento suficiente, aparece en relieve sobre el papel".

"La única dificultad es realizar una buena observación del punto de toque de los grafismos. Es necesario plegar el documento, en un lugar vecino inmediatamente al cruzamiento en estudio. Los resultados obtenidos, son extremadamente interesantes. El trazo superior o colocado arriba, es decir el post escrito aparece sobre el clisé con una continuidad perfecta".

La técnica microfotográfica con luz rasante, fué propuesta por Locard en 1921, en una nota de la

Revista de derecho penal de Bruselas.

Tage-Jensen (25), se muestra decidido partidario de este método.

Chavigny (26), dice "Una fórmula que merece vivir como regla de la policía científica es esta: se puede establecer el orden de sucesión de dos hechos, cuando el trazo dejado por uno de ellos, toca o invade el otro. Si en esas condiciones se fracasa en la investigación, es porque se ha hecho un examen insuficiente, o porque los procedimientos de investigación no han sido precisos".

Goddefroy (27), también apoya el método, y establece las modificaciones por él introducidas, con el objeto de perfeccionar la técnica de Locard.

Ha llegado así, a determinar la progresión de los grafismos de dos trazos de tinta azul negra, superpuestos con pocos minutos de intervalo. Caso éste extraordinariamente difícil por tratarse de la misma tinta, color y composición química.

En cambio Coimbra, aplicando la técnica de Locard (28), no ha podido obtener resultados satisfactorios, ya que de acuerdo a sus experiencias, el trazo de relieve nítido y que parece continuo, es siempre el que se coloca perpendicularmente al eje del microscopio.

Jean Seyewertz, trata de resolver el problema de los cruzamientos, mediante el empleo de la luz ultravioleta. Obtiene buenos resultados, cuando una de las dos tintas empleadas, es fluorescente.

2º) Acción de los rayos ultravioleta sobre los grafismos.

Para demostrar si toda la tinta de un documento o una parte de ella, ha cumplido su proceso de oxidación puede emplearse el método ideado por Van Ludden-Hulsebosch de Amsterdam.

El documento que se examina se cubre con una delgada lámina de metal provista de una abertura, a través de la cual solo queda expuesta una letra, y se ilumina la plancha con una lámpara de rayos ultravioleta, sin usar filtro, durante un cuarto de hora, y a una distancia de cinco pulgadas. Durante ese tiempo, la letra que ha quedado al descubierto, experimenta una oxidación artificial, en virtud de la cual aparecerá de un color negro más intenso que las demás letras contiguas, si la tinta era de reciente aplicación. Puede ensayarse la acción de una gota de agua colocada sobre un grafismo, que disolverá el colorante adicional, si la tinta era fresca. Pero puede ocurrir, que se trate de una tinta de anilina, y en es

te caso, el fenómeno no será temporario sino que por el contrario, también se disolverá después de sufrir la acción de los rayos ultravioleta. Si la tinta oxidada no se disuelve antes de veinte minutos, haciéndolo las otras partes del escrito, debe concluirse que el documento ha sido escrito recientemente. Si la tinta de las partes tratadas y no tratadas se disuelve, la prueba es negativa.

3º) Ensayo de la tinta.

Muchas veces, es necesario determinar la naturaleza de la tinta de un documento, porque puede servir para indicar su edad, o también, como prueba de que se ha cometido una adulteración.

Se efectúa el ensayo, aplicando pequeñas gotas de diferentes reactivos a la escritura por medio de pipetas capilares y examinando el resultado con una lente.

Ward (29), efectúa la reacción de la siguiente manera: "Una pequeña pipeta, con un extremo capilar, de diámetro inferior al del trazo que se examina, se carga ligeramente, colocando la punta en contacto con la superficie del reactivo; se deposita una gotita sobre el trazo de tinta, presionando la punta de la pipeta suavemente. Se cubre de inmediato con un vidrio de reloj para impedir la evaporación,

y se deja uno o dos minutos. Mientras tanto, la pipeta se vacía completamente, y luego se aplica a la gota, retirándola así, del contacto con el trazo de tinta. Esta se coloca sobre un portaobjeto y se deja evaporar. El residuo seco se examina al microscopio y fotografía".

Son numerosos los reactivos que se han ensayado, para estudiar su comportamiento frente a las diferentes tintas.

Lucas (30), opina "En realidad son muy pocos los reactivos necesarios, siendo el más útil el HCl diluido (concentración no mayor del 5 %), el NaOH diluido (concentración aproximada 2 %) y una solución de polvo blanqueador, o mejor NaClO al 10 %.

"Los ácidos oxálico, tartárico y acético, reemplazantes útiles del HCl, pueden usarse en concentraciones mayores que el ácido máneral, sin temor de dañar el papel. El H₂SO₄, aunque frecuentemente recomendado, no deberá usarse nunca, puesto que inevitablemente dañará el documento. Puede ser que este daño no se produzca onseguida, sino gradualmente, de ahí que no sea visible hasta un tiempo después".

"Cuando se ensayen tintas frescas, o relativamente frescas, el ferrocianuro de potasio, a pesar de ser muy empleado como reactivo del Fe, es de menos valor que el

NaOH. Presenta serias desventajas, siendo una de ellas, el hecho de que reacciona con cualquier compuesto de Fe, ya sea del papel o de la tinta. Además, la solución de ferrocianuro de potasio, es acidificada con HCl antes de usarse, y este último, hace visible el color azul debido al colorante provisional de la tinta, enmascarando cualquier otro, perteneciente a algún compuesto del hierro".

"Cuando se ensayan tintas viejas, el ferrocianuro y sulfocianuro de potasio son necesarios, y entonces se preferirán al NaOH". "Se coloca primero una gotita de HCl sobre el rasgo, para disolver el hierro, y luego otra de ferrocianuro o sulfocianuro de potasio. Una desventaja del NaOH, es la forma en que se extiende sobre el papel; pero puede disminuirse este efecto, usando la menor cantidad posible, y eliminando el exceso con un secante, tan pronto como se observe el resultado de la prueba".

"Otro inconveniente, es que se produce un color pardo, cuando se usan papeles de calidad inferior, y puede así, desfigurar el documento".

"Cualquiera sea el reactivo usado, es una buena precaución, eliminar el exceso restante, una vez terminada la reacción, con papel secante, o mejor, con sucesivas gotas de agua que se absorben luego".

Existen tablas, que indican el comportamiento de las tintas más usuales frente a los diferentes reactivos como ser los de Robertson y Hofmann (31), Mitchell (32), Lucas (33), Bischoff (34) y Poix del Laboratorio de Policía técnica de Lyon, publicado en la obra de Locard.

CAPITULO II

En 1933, tres químicos alemanes, Mezger, Kall y Hess del Laboratorio oficial de análisis de Stuttgart, publicaron un método nuevo para la determinación de la antigüedad de la escritura, basado en la forma regular y progresiva en que los cloruros y sulfatos contenidos en las tintas, comprendiendo las de anilina, se difunden en el papel. Explicando el método los autores dicen: "cuando se escribe, los cloruros y sulfatos que contienen las tintas, se depositan junto a las sustancias colorantes, es decir, en el rasgo de la escritura. En este caso, la imagen dada por estas sales, visualizada por medio de una reacción coloreada, es una reproducción exacta de la escritura. En cambio cuando esta envejece, los cloruros y los sulfatos no permanecen en el lugar originario; con el correr de los meses y de los años "emigran" hacia afuera de los rasgos difundiéndose en la masa del papel. Esta migración no depende de la capacidad de absorción del papel ni del estado higrométrico. Siendo esta migración proporcional al tiempo de la escritura, su posición revelará, en una forma física e incontrovertible la edad de la escritura" (35) (El trabajo original fué publicado en Arch. Kriminil. 92-107 (1933), siendo imposible, por razones del momento actual, obtener dicha publi

cación o su copia, tanto en Alemania, como en Estados Unidos. Por ello, fué necesario controlar cuidadosamente los detalles técnicos y las opiniones de cada uno de los autores que han trabajado en el tema.) Los cloruros se visualizan transformándolos en cloruro de plata, blanco, y luego en plata metálica negra, por reducción.

De la misma manera, la visualización de los sulfatos también incoloros, consiste en transformarlos en sulfato de plomo, blanco y posteriormente en sulfuro de plomo negro.

La migración de los cloruros permite la de terminación de la edad de escrituras relativamente jóvenes, con un límite de un año, y la de los sulfatos aprecia edades comprendidas entre uno y diez años. Los autores describen la técnica de la siguiente manera: se desprende un fragmento de papel de 1 cm² de superficie, que contenga rasgos de la escritura a examinar, si es posible, entrecruzados. Esta muestra es luego sometida a la acción de diferentes reactivos, para obtener así la imagen de los cloruros

1º) el trozo del papel en estudio se coloca en un baño de la solución Nº 1, hasta que la tinta haya desaparecido completamente, lo que requiere aproximadamente 15 minutos.

La solución Nº 1 se prepara de la manera

siguiente: a una solución al 3 o/o de nitrito de sodio se le agrega solución al 1 o/o de nitrato de plata, hasta obtener un precipitado abundante de nitrito de plata. Luego se acidula con ácido nítrico hasta que el precipitado se redisuelve.

2º) A continuación, la muestra es lavada con agua destilada acidulada con 1 o/o de ácido nítrico durante 5 minutos.

3º) Se procede enseguida a un segundo lavado con una solución fresca de ácido nítrico al 1 %.

4º) Por último se sumerge en la solución Nº 2 compuesta de:

1 p. de formalina en solución al 35 %

10 p. de soda caústica al 2 %

Cuando la imagen está revelada, lo que se produce al cabo de 2 a 5 minutos según el espesor del papel, se lava durante 5-10 minutos con agua corriente y se seca.

La solución Nº 1 tiene por objeto destruir la tinta por la acción oxidante del nitrito de sodio, y además transformar los cloruros, en cloruro de plata insoluble.

El lavado cuidadoso está destinado a eliminar completamente el nitrato de plata en exceso, y la solución Nº 2 reduce el cloruro de plata a plata metálica negra o marrón oscuro.

Mezger, Rall y Hess establecen, que como resultado de la reacción de los cloruros, se forma una imagen

"negativa", en la cual los rasgos originales de la escritura son más claros que el resto del papel, haciéndose visible la migración en toda la masa del mismo.

Los resultados se deben observar tanto en el anverso como en el reverso del papel.

A medida que transcurre el tiempo, las imágenes se van deformando, y al cabo de unos meses ya no se puede observar el rasgo, quedando solamente unas manchas difusas.

Los autores aconsejan la preparación de colecciones, constituidas por escrituras de fechas conocidas, desde una semana hasta el año, en progresión de 10 en 10 días.

Con estos patrones, indican en su trabajo, es posible por comparación determinar la fecha de un escrito. Ahora bien, este método ha sido objeto de numerosos estudios, con el fin de corroborar lo expuesto por sus autores.

Las opiniones emitidas al respecto son variadas, Rhodes (36) dice: "La migración de los cloruros, solamente es de valer, cuando se trata de examinar comparativamente diferentes porciones de un mismo documento".

Cornish, Finn y Mc Laughlin (37) hacen un estudio del método, empleando diferentes tintas, pero escritas

en iguales condiciones, o sea en idéntico papel, al mismo tiempo y mantenidos luego en condiciones normales.

Después de hacer revelaciones periódicas, llegan a la conclusión de que es evidente, una diferente migración de los cloruros de las tintas, dependiendo esto de su naturaleza.

Agregan que "el test" puede tener valor en la ciencia en alguna otra aplicación.

En otro trabajo (38) estudian la influencia del agregado de diferentes compuestos inorgánicos a las tintas, entre ellos ácido clorhídrico y cloruro de sodio, calcio, zinc, cobre y estaño, traducida en un retardo o aceleración en la velocidad de migración.

Observaron estos, autores, que la difusión es más pronunciada en el caso del cloruro de sodio que del ácido clorhídrico, pero que ^{es} prácticamente igual, cuando se usan cloruros de sodio, zinc, cobre y calcio. Para el caso del cloruro estannoso, la migración se detiene probablemente, por formación de cloruros básicos insolubles. Además dejan constancia, de que la velocidad de migración está poderosamente influenciada por la humedad ambiente. Tal es el caso de escrituras graduadas a poca distancia de un radiador, que no mostraban migración de cloruros, aún después de los 6 meses de re-

dactadas.

Como resultado de sus experiencias terminan diciendo: "No se puede dar una conclusión exacta, debido a los diferentes factores que entran en juego".

Mitchell (39) refiriéndose al método de Mezger, Rall y Hess dice: "Si el escrito es muy reciente, la imagen de los cloruros coincide con los rasgos del original, pero al cabo de un día, puede extenderse más allá, observándose un contorno difuso; nunca es visible en el dorso del papel. Después de 4 días, se observa la difusión en los bordes de las líneas y hay indicios en la parte de atrás del escrito. A los 10 días, la difusión es muy marcada, y los contornos de los rasgos casi han desaparecido. El escrito es bien legible al dorso. Después del mes, se puede observar, durante poco tiempo más, sus límites, y en el reverso del papel, los trazos son de un ancho mayor que el original. Después de los 2 meses la difusión es más regular, pero el escrito es legible en las dos caras de la hoja. Transcurridos 6 meses, la deformación de los rasgos ha avanzado tanto, que es muy difícil la lectura. Después de 2 años, este fenómeno se intensifica y la imagen de los cloruros, retienen muy poco la forma del primitivo escrito: ya no es legible. Si la tinta es muy vieja, puede no observarse la imagen de los cloru-

ros, y solamente con aquéllas muy ricas en cloruros, es posible ver una zona más oscura que el resto del papel, que indica el lugar donde estaba el escrito".

"Si no se obtiene imagen de cloruros, la conclusión no es necesariamente que la tinta sea vieja, sino que puede ser que originariamente no tuviera cloruros".

"El espesor del papel es muy importante porque cuanto más delgado sea él, más rápida es la difusión de los cloruros hacia afuera del rasgo y hacia atrás".

"La composición del papel también tiene influencia en los resultados. Cuando el encolado está hecho a base de resina y sulfato de aluminio, se observa una difusión de cloruros más lenta que en aquellas que no contienen sulfatos.

"Cuando entra la pulpa de madera en su composición, difunden rápidamente, y los cloruros residuales de la tinta sobre ese mismo papel, generalmente no se pueden poner en evidencia después del año".

"En papeles cargados con sulfato de bario, prácticamente no hay difusión".

"El grado de humedad de la atmósfera, tiene gran influencia en la difusión, pero los efectos de la temperatura no son importantes. Si la humedad se mantiene en

un 10 %, la difusión es pequeña o nula; con un 20 % es muy baja; con un 75 % de humedad, la difusión es muy rápida, tanto, que la imagen de los cloruros de una tinta puesta en esas condiciones, puede corresponder con la de un escrito de un mes, mantenido en un ambiente con 50 o 60 % de humedad".

"La luz del día no tiene influencia sobre la migración de los cloruros, pero la luz del sol directa, puede retardar la difusión por disminución de la humedad del papel".

Marc Payot (40), estudia los factores que intervienen en la velocidad de migración de los cloruros; así dice, que hay factores interiores y exteriores. Los primeros son, el contenido en cloruros del papel; para poder apreciarlo, hace un ensayo en blanco, es decir revela la imagen de aquellos, sobre una muestra de papel desprovista de escrito. La cantidad de esas sales, que él llama "cloruro normal" del papel, es determinada por el tinte más o menos oscuro que toma la muestra.

Además agrega, que es evidente, que la presencia de muchas sales normales, retardan la migración de las sales de la tinta, mediante una ley semejante a la de las soluciones saturadas.

Los factores exteriores son las condicio

nes climáticas. Ha observado que el calor y la humedad favorecen la migración; por el contrario el frío y la sequedad la retardan.

En su trabajo, Marc Payot indica además la relación que existe entre el grado de corrimiento y el tiempo; así dice: "La migración de los cloruros comienza al cabo de algunos días; cuando ha transcurrido una semana, los bordes del trazo comienzan a hacerse pocos netos, los cloruros difunden en la masa del papel. Alrededor del mes, la imagen aparece en el dorso del escrito. Al cabo de dos meses, el trazo es neto al dorso y ha doblado su ancho. A los 4 meses, tiene algo más del triple de su ancho inicial. De 6 a 8 meses se hace muy difuso y tiene tendencia a ser más oscuro en los bordes que en el centro. Al año, la migración es completa y terminada. Se observan luego, manchas difundidas en toda la región vecina, es una imagen negativa".

De acuerdo con los autores del método, o pina, que es una ayuda muy eficaz, el disponer de colecciones de documentos con fechas conocidas; agrega, que para que éstas sean completas, deben ser triples, o sea provenientes de papeles pobres en cloruros, y de tenor mediano y fuerte.

Termina diciendo: "El hábito de aplicar este método, desarrollará el sentido crítico necesario, para

la interpretación de los resultados, que permita fijar entre ciertos límites la edad absoluta de una tinta, puesto que los métodos de que se dispone hoy en día, no permiten hacer diagnósticos diferenciales, y determinan en algunos casos, solamente la edad relativa".

Camilo Ducco (41), hace un estudio teórico y práctico del método.

En primer lugar explica los fundamentos en que se basa la migración de los cloruros.

"Una observación detenida de las pruebas que se obtienen localizando los cloruros y sulfatos, nos demuestra que los cloruros huyen de los sulfatos como si éstos los empujaran, de manera que la aureola de cloruros es siempre externa a la de sulfatos. Esto nos obliga a admitir que la causa de la migración de los cloruros, es la migración de los sulfatos. Otra observación nos permite reunir más elementos de juicio: con las tintas ferrotánicas, los hechos son manifiestos, con las tintas de colorantes de anilina, la migración no se observa".

"Aprovechando estas dos observaciones es posible interpretar los hechos".

"En los rasgos de la escritura existen, entre otras sustancias aportadas por la tinta en el caso de

una tinta ferrotánica, tanino y sulfato ferroso. Por la acción del oxígeno del aire, el sulfato ferroso pasa al estado de sal férrica, y ésta actuando sobre el tanino, produce un derivado de oxidación del tanino que pasa al estado de ferroso-férrico, que es el colorante "definitivo de la escritura; este conjunto de reacciones químicas, da lugar a la formación de ácido sulfúrico libre, que es la verdadera causa de las migraciones en estudio".

"El ácido sulfúrico, a medida que se forma, va reaccionando con los cuerpos que se encuentran en contacto con él: primero sobre el encolado y sobre la carga del papel (gelatinatos, caseínatos, resinatos, carbonatos) y una vez saturados éstos, sobre los cloruros presentes, a los que transforma en sulfatos, con formación de ácido clorhídrico libre. Este último que ^{es} gaseoso y por lo tanto difusible, ataca el encolado y la carga, en las partes no atacadas aún por el ácido sulfúrico formando cloruros; como el ácido sulfúrico primeramente formado, ya ha saturado las bases disponibles, antes de atacar a los cloruros, el ácido clorhídrico no puede fijarse sino fuera de los puntos de acción del ácido sulfúrico, donde aún existen bases aptas para neutralizarlo. En esta forma, el ácido clorhídrico "huye" del ácido sulfúrico, y la imagen de los cloruros es externa a la de los

sulfatos. Todo esto es posible, porque el ácido sulfúrico, es un ácido más fuerte que el ácido clorhídrico, y éste es más fuerte que los ácidos que forman las sales del encolado y parte de la carga".

A continuación, hace un estudio de las tintas ferrotánicas, dosando la cantidad de cloruros que contienen. Además considera, que así como la composición de las tintas debe tener influencia sobre el fenómeno en estudio, la cantidad de cloruros y bases disponibles en la masa del papel, debe también tener la suya.

Por consiguiente, hace un dosaje de cloruros y bases libres en diferentes muestras de papeles, completando el estudio de éstos, con la determinación del pH.

Como resultado de estas experiencias expresa:

- 1º) Además de la cantidad variable de cloruros contenidos por las tintas, es necesario tener en cuenta la cantidad variable, contenida en los papeles.
- 2º) Siendo el ácido sulfúrico libre, la causa de la migración de los cloruros, las bases disponibles en la masa del papel, que saturan el ácido sulfúrico antes que éste pueda poner en libertad el ácido clorhídrico de los cloruros, debe tener una influencia preponderante en la migración de los

cloruros. Si se tiene en cuenta, que algunos papeles tienen 15 veces más bases disponibles que otros, no es aventurado afirmar, que hay papeles, en los que la migración de los cloruros es nula o casi nula, mientras que en otros debe ser pronunciada".

"No conocemos todos los papeles para escribir usados en Alemania, país de origen del método, pero podemos establecer para nuestro país, la conclusión de que la migración de los cloruros, no puede tomarse como índice de la antigüedad de la escritura, porque la composición de los papeles en uso, nos obliga a ello".

Como conclusión de su trabajo establece que:

1º) La migración de los cloruros y sulfatos de la escritura, obedece a una causa: la producción de ácido sulfúrico por las reacciones que tienen lugar en la tinta.

2º) La producción de ácido sulfúrico y su consecuencia, la migración de los cloruros y sulfatos, está regulada por varios factores que no pueden ser medidos, de manera que su estudio, no puede dar la medida de uno solo de ellos: la antigüedad de la escritura".

CAPITULO III

PARTE EXPERIMENTAL

Ya hemos dicho que el objeto del presente trabajo era determinar si los resultados obtenidos con el método de Mazger, Rall y Hess, tenían una concordancia y constancia suficientes, como para darles valor, desde el punto de vista pericial, en sus aplicaciones legales para la determinación de la edad de las escrituras.

Dos factores: papel y tinta, indiscutiblemente deben jugar el rol fundamental en el proceso de migración de los cloruros. La conocida variabilidad en nuestro medio de sus composiciones químicas, y la influencia que pudieran ejercer las condiciones externas ambientales, planteaban desde el principio un número casi infinito de posibilidades experimentales. Si a ello agregamos, el tiempo que debe transcurrir para que se cumpla la migración de los cloruros, y por ende la comparación de los diferentes resultados experimentales, tendremos esbozadas las dificultades que se plantearon al iniciar el trabajo.

Por ello decidimos limitar los ensayos a dos tipos de papel, de tal manera que manteniendo constante la composición química de uno de los elementos fundamentales en

el proceso de migración de los cloruros, pudiéramos variar a voluntad la composición del otro factor, que es la tinta.

Por lo dicho, elegimos para el trabajo un papel tipo oficio y otro tipo notas, por ser con los que más comúnmente se plantean cuestiones de orden judicial. Sus características y análisis los daremos más adelante.

En la primer parte del trabajo, las tintas usadas fueron preparadas en el laboratorio, reduciendo su composición a los constituyentes fundamentales que fueron: una solución de goma arábiga al 5 % como agente espesante, coloreada indistintamente con azul de metileno o indigo carmín, con el fin de hacer visible el rasgo y a la cual se agregaron concentraciones variables de ácido clorhídrico o cloruros y otros elementos que iremos detallando a continuación.

Los primeros ensayos los practicamos haciendo sobre los dos papeles en estudio, rasgos entrecruzados, para poder observar la migración en los puntos de toque, con las tintas siguientes:

<u>Tinta A</u>	Goma arábiga al 5 %	20 ml
	Acido clorhídrico d. 1.19	4 ml
	(conc. de Cl H en vol. 20 %)	
<u>Tinta B</u>	Goma arábiga al 5 %	20 ml
	Acido clorhídrico d. 1.19	2 ml
	(conc. de Cl H en vol. 10 %)	

<u>Tinta C</u>	Goma arábica al 5 %	20 ml
	Acido clorhídrico d. 1.19 (conc. de ClH en vol. 5 %)	1 ml
<u>Tinta D</u>	Goma arábica al 5 %	20 ml
	Acido clorhídrico d. 1.19 (conc. de ClH en vol. 1%)	0,2 ml

Periódicamente cortamos los trozos de papel que contienen los rasgos, y los revelamos de acuerdo al método de Mezger, Rall y Hess.

En la fotografía Nº 1 podemos observar los resultados obtenidos con el papel de notas, y en la Nº 2 los que corresponden al papel de oficio.

Las letras A, B, C, y D, indican los cuatro tipos de tintas usados, cuya composición describimos más arriba. Los números colocados a los costados, sirven para identificar cada una de las muestras, y a su vez, para indicar el tiempo transcurrido desde el momento que se hizo el trazo, hasta el instante en que se reveló, de la manera siguiente:

Nº 1	10 días
Nº 2	20 días
Nº 3	1 mes
Nº 4	2 meses
Nº 5	2, meses 15 días

Nº 6

3 meses

Nº 7

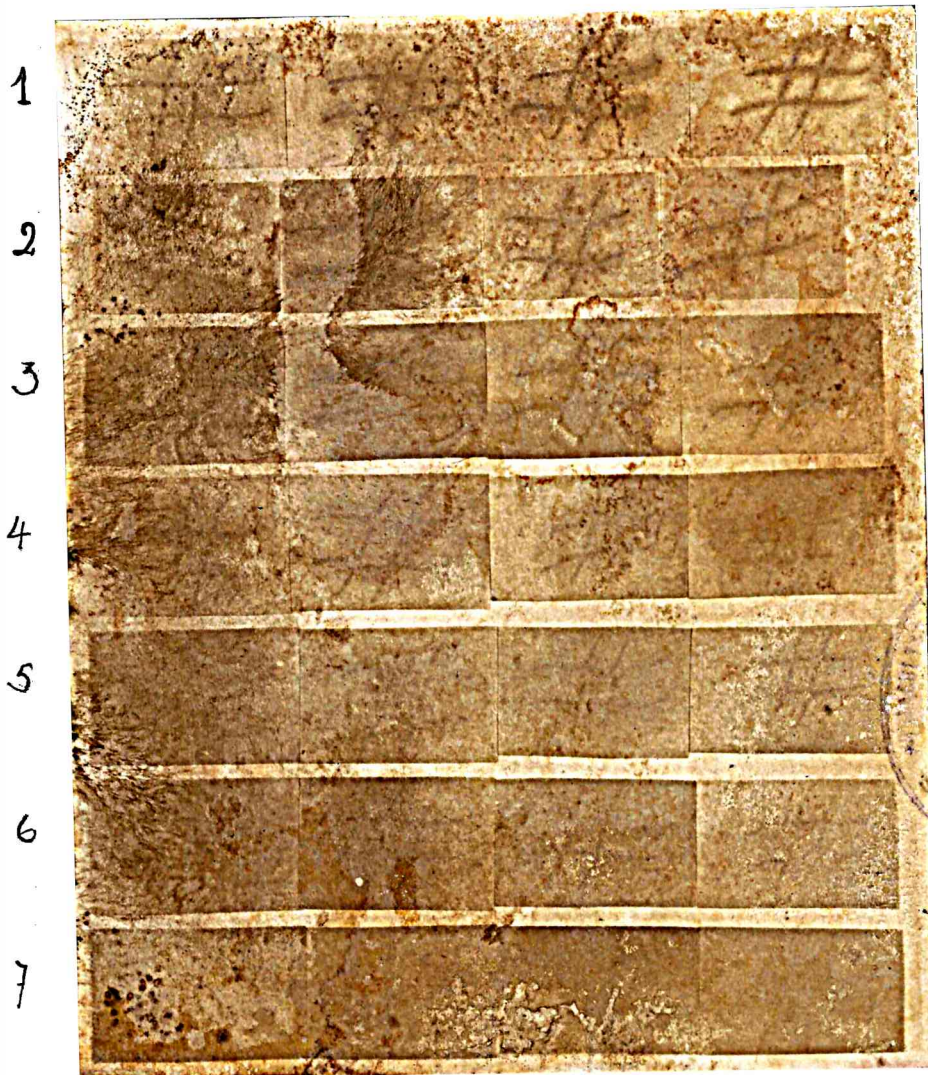
1 año

A

B

C

D



Fotografía Nº 1

A

B

C

D

1

2

3

4

5

6

7



Fotografia № 2

El estudio de la fotografía N^o 1, que muestra el anverso de los trazos, nos dice que:

1^a) Las cuatro tintas muestran el fenómeno de migración de los cloruros.

2^a) Que esa migración progresa en función del tiempo.

3^a) Que a mayor concentración de HCl, dentro de los valores usados, hay menor velocidad de migración. *mayor?*

Si observamos los ensayos N^o 1, de las tintas A, B, C, y D, vemos que hay mayor velocidad de migración de los cloruros, cuanto mayor es la concentración de HCl.

Ello obedece, probablemente, a la masa superior de cloruros existente en los rasgos.

Los mismos fenómenos, pero atenuados, los observamos en los ensayos 2 y 3 de las cuatro tintas; pero en cambio en el ensayo 4, la velocidad de migración es similar en todas ellas, y este hecho se invierte en los restantes ensayos.

Estudiando los papeles por el reverso, observamos que los hechos que señalamos, se hallan notablemente acentuados.

Así, en el rasgo proveniente de la tinta A, ya los 10 días, los cloruros han atravesado la masa del papel, y su contorno ha perdido nitidez; a los 20 días la deformación del trazo ha avanzado tanto que prácticamente no se distinguen

sus bordes. La migración prosigue, y a los dos meses los cloruros aparecen como una mancha informe. Al año la migración es completa.

Otro tanto se puede decir de la tinta B,

En la tinta C, a los 10 días, el rasgo ha doblado su ancho inicial, pero mantiene bien neta su contorno; recién al mes, éste pierde su nitidez, y a los 3 meses, los cloruros se han difundido completamente en la masa del papel y se observa solamente una mancha oscura.

Por último, en la tinta D, a los 10 días los cloruros mantienen todavía la forma del rasgo y ésta empieza a ^{des} dibujarse, a los 20 días. Al cabo de 2 meses la migración es total.

Considerando ahora la fotografía Nº 2, observamos que hay un ennegrecimiento bien marcado de los rasgos, de intensidad netamente creciente con la concentración del ácido, y con el tiempo transcurrido.

En la tinta A, ya a los 10 días, el contorno del rasgo se ha ensanchado ligeramente, y sus bordes han perdido nitidez; al mes, ha doblado su ancho inicial, y se ha iniciado la migración en la masa del papel, migración que se va acentuando con el tiempo. Al cabo del año, el trazo permanece completamente negro, y los cloruros forman una aureola a su

alrededor.

Todas estas variaciones se repiten con las otras tintas, y para el caso de la D, la velocidad del fenómeno es tal, que al año la migración es casi completa.

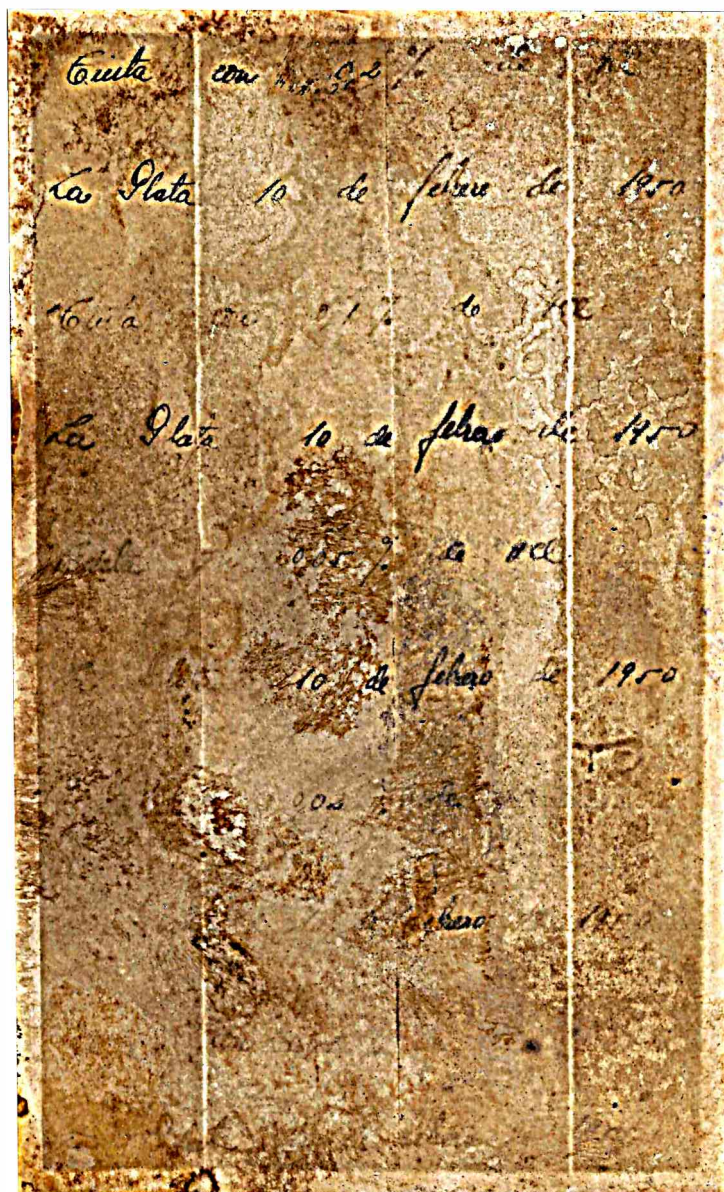
En el reverso del papel, este hecho es más acentuado. A los 10 días, el rasgo de la tinta A, es netamente visible, y ha doblado su ancho original; a los 20 días, la migración de los cloruros es tan intensa que ha producido la deformación del trazo; a los 2 meses sólo se ve una mancha negra que apenas conserva los contornos de aquél, y esa migración se va pronunciando de tal manera, que al año sólo existe una zona más oscura que el resto del papel, que indica el lugar donde estuvo el rasgo.

Otro tanto se puede decir de las 3 tintas restantes, pero estos hechos se repiten con una intensidad, creciente al disminuir la concentración del ácido agregado.

Del estudio comparativo de las fotografías 1 y 2, surge, que existe una diferencia en cuanto a la intensidad de migración de los cloruros, siendo en el papel de notas, más acentuada que en el de oficio, pero en ambos, esa migración es progresiva con el tiempo.

La fotografía Nº 3, muestra ensayos comparativos practicados sobre papel de oficio, con tintas conte-

siendo concentraciones de HCl decreciente, desde 0,2 % hasta 0,01 % y revelados a los 1 - 3 - 5 y 10 días respectivamente.



Fotografía Nº 3

En ella puede también observarse, que la velocidad de migración, ^{se progresa?} decrece con el aumento de la concentración.

Ensayos practicados con tintas preparadas con cloruro de sodio

Con el fin de estudiar la influencia del cloruro de sodio contenido en los rangos de tinta, en el proceso de migración de los cloruros, preparamos una nueva serie de ellas, análogamente a las anteriores, pero usando NaCl en lugar de KCl. Quedaron compuestas así:

Tinta E.	goma arábica al 5 %	20 ml
	Cloruro de sodio	4 gramos
Tinta F:	goma arábica al 5 %	20 ml
	Cloruro de sodio	2 gramos
Tinta G:	goma arábica al 5 %	20 ml
	Cloruro de sodio	1 gramo
Tinta H:	goma arábica al 5 %	20 ml
	Cloruro de sodio	0,2 gramos

En este caso usamos como materia colorante, indigo carmín.

Los trazos realizados con estas tintas, sobre los dos tipos de papeles ensayados, los revelamos periódicamente con los mismos intervalos de tiempo que en el caso anterior.

E

F

G

H



Fotografia Nº 4

La fotografía Nº 4, correspondiente al papel de notas, nos pone en evidencia, que también con estas tintas se ha producido una migración muy pronunciada de los cloruros, repitiéndose los fenómenos descritos en las fotografías anteriores.

Los rasgos practicados con la tinta E, muestran, que, a los 10 días ha doblado su ancho inicial, manteniendo sus contornos bien precisos; a los 20 días, se ha acentuado notablemente la migración de los cloruros, y ha comenzado su difusión en la masa del papel; a los 3 meses, el rasgo está completamente desdibujado, y al año, sólo se distingue una mancha más negra que el resto, que indica el lugar donde aquél estuvo, pero la migración está lejos de haber terminado.

El mismo fenómeno se repite con las tintas F y G, y con la tinta H, es migración es completa al cabo del año.

En el reverso, a los 10 días, el rasgo practicado con la tinta E, presenta contornos bien definidos, y ha doblado el ancho original; al mes, se ha deformado completamente, reteniendo muy poco la forma del escrito primitivo; a los 3 meses, los cloruros han difundido totalmente en la masa del papel, y sólo se observa una mancha con contornos difusos. Al año, la migración es completa.

Otro tanto ocurre con las 3 tintas restantes, y para el caso de la tinta II, la migración es completa a los 3 meses. El estudio de la fotografía Nº 5 que pertenece al papel de oficio, nos dice que en este caso, la migración de los cloruros, reproduce los hechos descritos anteriormente, pero en forma más rápida.



Fot. Nº 5

Resumiendo los resultados obtenidos con las tintas preparadas con HCl y NaCl en los dos tipos de papeles ensayados, y haciendo un estudio comparativo de ellos, podemos deducir, que con el cloruro de sodio, la migración es más rápida que con el HCl .

Compárense por ejemplo, las tintas A y F, que tienen concentraciones aproximadamente iguales de cloro, y se observará nitidamente el fenómeno, y en la misma forma ocurre para el caso de las tintas restantes.

Una observación similar ha sido señalada por Finn y Cornish (38), quienes demostraron que la presencia de los cationes Na , Ca , Zn , Cu , acelera el proceso de migración de los cloruros.

Influencia de la acidez sulfúrica

Con el objeto de estudiar la acción que el H_2SO_4 pudiera ejercer sobre la migración de los cloruros contenidos en las tintas, preparamos varias de ellas, con una concentración de HCl constante, y cantidades variables de H_2SO_4 , quedando compuestas de la siguiente manera:

Tinta I :	goma arábica al 5 %	20 ml.
	ácido clorhídrico D. 1.19	0,4 ml
	ácido sulfúrico D. 1.84	0,2 ml
	(Conc. de HCl en vol. 2 %)	
	(Conc. de H_2SO_4 en vol. 1 %)	

Tinta J goma arábica 5 % 20 ml
 Acido clorhídrico D. 1.19 0,4 ml
 Acido sulfúrico D. 1.84 0,6 ml
 (Conc. de HCl en vol. 2 %)
 (Conc. de H₂SO₄ en vol. 3 %).

Tinta K Goma arábica 5 % 20 ml
 Acido clorhídrico D. 1.19 0,4 ml
 Acido sulfúrico D. 1.84 1 ml
 (conc. de HCl en vol. 2 %)
 (conc. de H₂S O₄ en vol. 5 %)

Tinta L Goma arábica 5 % 20 ml
 Acido clorhídrico D. 1.19 0,4 ml
 (Conc. de HCl en vol. 2 %)

Esta última tinta sirve de control.

Como en los casos anteriores, una vez escritos los rasgos sobre los dos tipos de papeles, los revelamos en las siguientes fechas, indicadas en las fotografías por los números correspondientes.

Nº 1	10 días
Nº 2	20 días
Nº 3	1 mes
Nº 4	2 meses
Nº 5	3 meses
Nº 6	1 año

I

J

K

L



Fotografía No 6

Considerando la fotografía No 6, que corresponde al papel de

notas, observamos que en las tintas I, J y K, ya a los 10 días se produce un desplazamiento total de los cloruros del rasgo, quedando este completamente blanco. A medida que transcurre el tiempo, ese trazo blanco, se va ensanchando lentamente. Al cabo del año, se ha hecho muy pronunciado, sobre todo en los casos de mayor concentración sulfúrica como en la tinta K6. Con la L, se repite el fenómeno visto anteriormente para el caso del HCl. Observación: el trazo oscuro que aparece en el centro de cada uno de los rasgos, es debido a que no se ha eliminado completamente la materia colorante de la tinta, pues el azul de metileno, es muy resistente al agente oxidante empleado.

En el reverso del papel, no se observa prácticamente ninguna diferencia con el anverso. Los rasgos aparecen también blancos y de un ancho similar.

Estudiando la fotografía N° 7 que pertenece al papel de oficio, vemos, que el rasgo practicado con la tinta J, ya a los 10 días aparece casi completamente blanco; los cloruros permanecen fuera de él, y son puestos en evidencia por el sombreado oscuro. La migración se va acentuando lentamente y al cabo del año, todavía persisten aquéllas en la masa del papel.

Este mismo fenómeno ocurre con las tintas J y K pero con mayor velocidad, a medida que aumenta la concen

tracción de H_2SO_4 , siendo netamente visible comparando el ensa-
yo Nº 1 de las tintas I, J y K.



Fotografía Nº 7

Estudiando el reverso del papel, vemos, que el rasgo aparece como un trazo negro, lo que significa, que los cloruros han atravesado la masa del papel. Ese trazo negro, se va esfumando a medida que transcurre el tiempo, hasta desaparecer completamente al cabo de un año.

Es de hacer notar, que para concentraciones de H_2SO_4 del 5 %, la migración de los cloruros del rasgo de tinta, es rapidísima, como pudimos verificar en otra serie de ensayos, en los cuales, a las 24 horas, aquellos habían migrado fuera del trazo, pudiendo observarlos solamente difundidos en la masa del papel.

Del estudio comparativo de estos ensayos, surge de una manera evidente, la acción del H_2SO_4 , como acelerador en la velocidad de migración de los cloruros, y ella es proporcional a la concentración del ácido. Para concentraciones del H_2SO_4 mayores del 5 %, esa migración es casi instantánea.

Para estudiar la migración de los cloruros, en presencia de sulfato de sodio, preparamos las siguientes tintas:

Tinta M	goma arábiga al 5 %	20 ml
	ácido clorhídrico D. 1.19	0,4 ml
	sulfato de sodio	0,2 gramos

Tinta N	goma arábica al 5 %	20 ml
	ácido clorhídrico D. 1.19	0,4 ml
	Sulfato de sodio	0,6 gramos
Tinta O	goma arábica al 5 %	20 ml
	ácido clorhídrico D. 1.19	0,4 ml
	sulfato de sodio	1 gramo

M N O



Fot. Nº 8

En la fotografía N^o 8 perteneciente al papel de notas, los trazos están casi completamente blancos a los 10 días, formando los cloruros una aureola débilmente oscura a su alrededor, aureola que poco a poco va desapareciendo. Las variaciones experimentados en cuanto a la intensidad de la migración son pequeñas relacionadas con la concentración de Na_2SO_4 . Así, las tintas M3, N3 y O3, muestran un corrimiento semejante.

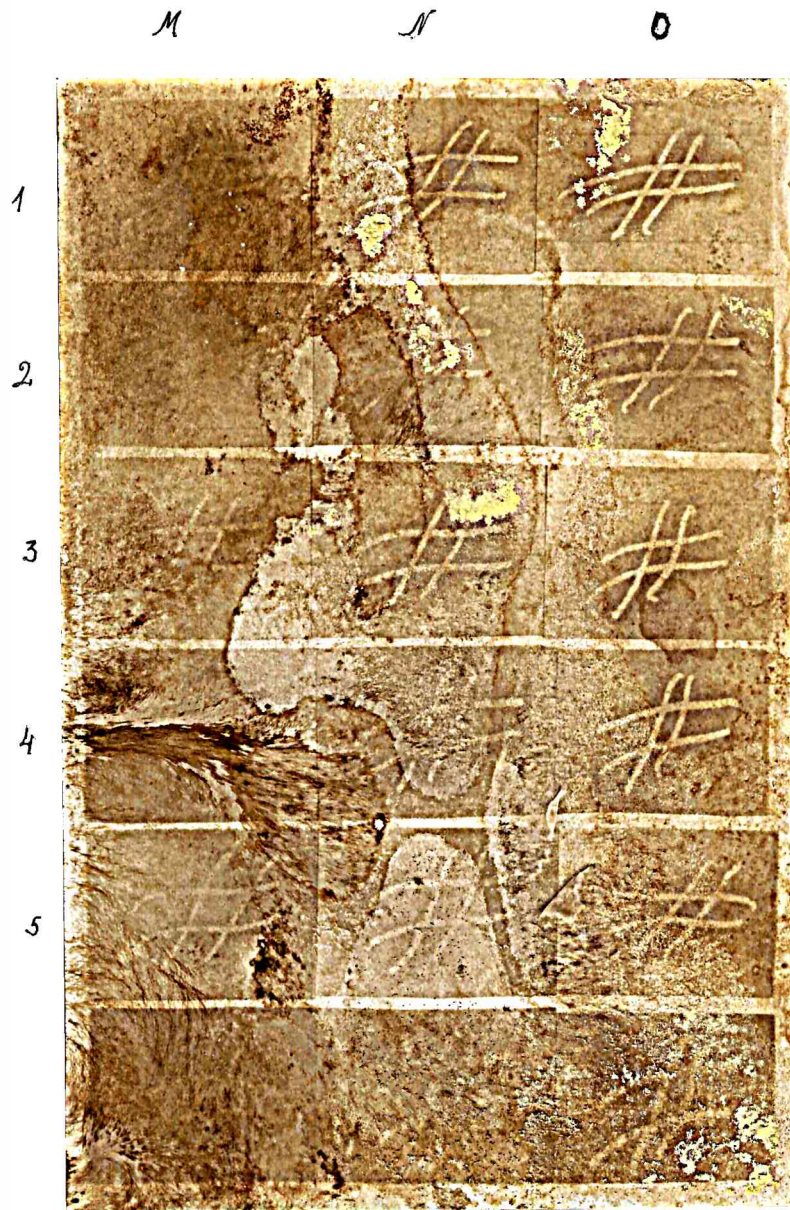
En el reverso de los papeles, observamos un trazo oscuro difuso, a los 10 días, en las tres tintas. Ese trazo se va esfumando con el tiempo y al cabo del año ha desaparecido por completo.

En el caso de la fotografía N^o 9 que corresponde al papel de oficio, se ha producido un fenómeno análogo al recientemente descrito pero con menor velocidad. Los trazos están casi completamente blancos, y los cloruros persisten por fuera de ellos, difundiéndose en la masa del papel.

En el reverso, observamos un hecho semejante al producido en el papel de notas pero también de menor velocidad.

Comparando estos resultados, con los obtenidos con el H_2SO_4 libre, podemos decir, que tanto el Na_2SO_4 , como el H_2SO_4 , producen un corrimiento intenso de los cloruros contenidos en los rasgos de las tintas, siendo más pronunciado.

en el segundo caso, para aquellos que permanecen fuera del trazo. La variación en la concentración de SO_4Na_2 no parece ejercer una influencia tan marcada como la del SO_4H_2 libre.



Fotografía Nº 9

En otra serie de ensayos en los cuales se mantuvieron constantes las concentraciones de SO_4Na_2 (1 %) variando los de HCl (5 y 2,5 % en volumen), pudimos observar también que a menor concentración de ClH se producía una aceleración en la migración.

Influencia del cloruro de sodio y sulfato de sodio.

Para completar esta serie de ensayos, preparamos nuevas tintas, utilizando en esta como constituyentes, cloruro de sodio y sulfato de sodio. Quedaron compuestas así:

Tinta P	goma arábica al 5 %	20 ml.
	Cloruro de sodio	2 gramos
	Sulfato de sodio	0,2 gramos
Tinta Q	goma arábica al 5 %	20 ml
	Cloruro de sodio	2 gramos
	Sulfato de sodio	0,6 gramos
Tinta R	goma arábica al 5 %	20 ml
	Cloruro de sodio	2 gramos
	Sulfato de sodio	1 gramos

Las fotografías números 10 y 11, muestran los resultados obtenidos con el papel de notas y de oficina respectivamente.



Fotografia № 10

P

Q

R



Fotografia № 11

El estudio de la primera de ellas, nos dice que ocurre algo similar a lo visto en el caso de las tintas constituidas por HCl y Na_2SO_4 , pero en forma menos pronunciada.

A los 10 días, han emigrado gran parte de los cloruros del rasgo, y aparecen como una zona oscura a su alrededor. Esta migración se va acentuando lentamente a medida que transcurre el tiempo, quedando aquél, al cabo del año casi completamente blanco, siendo además proporcional a la concentración de sulfato de sodio empleado, como podemos apreciar comparando los ensayos P₁, Q₁ y R₁. Un fenómeno análogo ocurre con el papel de oficio, pero en forma menos marcada, el cual se pone netamente en evidencia, en los ensayos P₂, Q₂ y R₂ de las dos fotografías.

Resumiendo, podemos decir, que se ha producido una aceleración en la velocidad de migración de los cloruros contenidos en los rasgos de tinta, que es más pronunciada en el papel de notas que en el de oficio.

Análisis químico de los papeles estudiados.

Determinación de la sal mineral.

Análisis cualitativo

Las experiencias anteriores, muestran que las mismas tintas, se comportan de una manera diferente, según el papel sobre el cual se apliquen.

Por lo tanto, es natural suponer, que algunas de las causas de esas diferencias, radiquen en la composición química de los papeles usados.

Para confirmar esta suposición, iniciamos el estudio de ellos, comenzando por determinar su carga mineral, aplicando la marcha analítica abreviada de Julius Grant (42), con pequeñas modificaciones, pues los constituyentes de las cenizas blancas de la mayor parte de los papeles, se limitan a unas pocas sustancias, como:

Aluminio	Procedente del caolín
Magnesio	del amianto
Calcio	del yeso
Bario	de la baritina
Sílice	del caolín o amianto
Acido carbónico	de los carbonatos de magnesio y calcio
Acido sulfúrico	del yeso o baritina (43)

Las determinaciones las realizamos sobre los dos papeles utilizados en los ensayos de las tintas, tipo oficio y tipo notas. En primer lugar, se cortó el papel en trozos pequeños, colocándolo en un crisol. Una vez incinerado, se sometió a la calcinación, hasta obtener cenizas blancas. En ellas practicamos la marcha siguiente. (Grant 227)

Constituyentes de la ceniza

La ceniza, con un peso aproximado de 0,25 g., es transferida a un tubo de ensayo. Se agrega HCl diluido y se calienta: una efervescencia indica carbonato; una solución verde indica hierro y un olor a H_2S , que colorea en negro el papel de filtro embebido en solución de acetato de plomo, indica sulfuro.

Si toda la ceniza se disuelve en caliente, ellas no contienen ni arcilla porcelana, ni sulfato de bario. En caso contrario, se filtra, se lava el residuo y se trabaja separadamente con cada uno de ellos.

Solución: Se calienta con exceso de NH_3 : precipita el hierro y el aluminio. Se filtra, lava y redissuelve en HCl diluido, y se aplican los ensayos confirmatorios para esos elementos, en porciones separadas de la solución por ejemplo, el "test" del ferrrocianuro para el hierro y el del azul de Thenard para el aluminio. A la solución, después de retirado el hierro y el aluminio, se agrega más amoníaco, y un exceso de solución de oxalato de amonio, calentando y agitando: la aparición de un precipitado blanco granuloso, indica calcio. La presencia de sulfatos puede ser confirmada con agregado de solución de $BaCl_2$, a la solución ácida original, obteniéndose un precipitado blanco, pesado, de sulfato de bario.

Residuo insoluble de la ceniza original

El insoluble en HCl se seca, se homogeneiza bien con un exceso de una mezcla de pesos iguales de carbonato de sodio y carbonato de potasio, y se disgrega en un crisol de platino. Se enfría y extrae con agua hirviendo; la sílice, silicatos y sulfatos insolubles presentes, se solubilizan como sales de Na y K. Se filtra. La solución así obtenida, se acidifica con HCl diluido, y se evapora a sequedad. El residuo tomado con HCl diluido, deja insoluble la sílice que debe ser confirmada, (después de separar por filtración y lavado con agua caliente), con la reacción del tetrafluoruro de silicio. La presencia de sulfatos insolubles o compuestos de aluminio, se pueden reconocer aplicando los ensayos ya indicados, sobre el filtrado ácido de la solución, obtenida de la masa fundida.

La porción insoluble después de la fusión, se disuelve en HCl diluido y la solución se hierve con un exceso de NH_3 ; cualquier residuo, (por ejemplo, un precipitado blanco gelatinoso de aluminio) es separado por filtración y luego identificado. Se trata el filtrado con solución de carbonato de amonio, y si aparece un precipitado blanco, se filtra y en él se comprueba la presencia de bario, mediante el siguiente ensayo: se toma en el extremo de un alambre de platino que ha sido sumergido en HCl, un poco del precipitado, que confiere a la llama una coloración verde, característica de ese metal.

El nuevo filtrado, se calienta y precipita con exceso de solución de Na_2HPO_4 , enfriando y agitando; si aparece un precipitado blanco, indica magnesio, que debe ser confirmado por sus reacciones específicas.

Los resultados obtenidos, después de aplicar esta breve marcha en los dos tipos de papeles, fueron los siguientes:

Papel de notas

Carbonatos	contiene
Aluminio	"
Calcio	"
Sulfatos	vestigios
Sílice	contiene
Bario	no contiene
Magnesio	" "

Papel de oficio

Carbonatos	contiene
Aluminio	"
Calcio	"
Sulfatos	"
Sílice	"
Bario	no contiene
Magnesio	" "

Determinaciones cuantitativas de los componentes de la carga mineral

Una vez realizado el análisis cualitativo de la carga mineral, en los dos tipos de papeles ensayados, como los resultados obtenidos no diferían en ninguno de los componentes investigados por nosotros, decidimos practicar la determinación cuantitativa de los mismos, siempre con la idea de que en la diferente composición química, radicara uno de los factores influyentes del distinto comportamiento de las tintas. En todos los casos practicamos dos determinaciones, tomando en cada una de ellas, muestras de diferentes hojas de uno y otro papel.

Comenzamos este análisis, con la determinación de la sílice sobre las cenizas de los mismos. Para ello empleamos la siguiente técnica (Treadwell): se tratan las cenizas con HCl de concentración media en una cápsula de porcelana, y se evapora en baño maría agitando con frecuencia, hasta que quede un polvo seco. Después se la humedece con HCl concentrado, y se deja cubierto en reposo a la temperatura ordinaria, durante 10 o a lo más 20 minutos, para convertir otra vez en cloruros las sales básicas o los óxidos formados al evaporar a sequedad. Se agregan luego 100 cc. de agua, se hierve, se deja depositar el ácido silícico, y se decanta el líquido

por un filtro colocado en un embudo, provisto de cono de platino. Se lava el residuo 2 ó 3 veces con agua caliente por decantación, se le echa en el filtro y se lava, hasta que desaparezca la reacción de los cloruros. Se deseca el precipitado todo lo posible, aspirando con la trompa. Se incinera húmedo y finalmente con el soplete, hasta obtener constancia de peso. De acuerdo al autor, por este método, en el líquido filtrado todavía queda, alrededor del 5 % de la cantidad total de ácido silícico, pero, para los fines del presente trabajo, no es necesario recuperarlo, pues solo se busca establecer una comparación entre los dos tipos de papeles.

Los resultados obtenidos, expresados en SiO_2 fueron:

Papel de notas	1ra. muestra	3,59 %
	2da. muestra	3,62 %
	Promedio	3,60 %
Papel de oficio	1ra. muestra	0,68 %
	2da. muestra	0,70 %
	Promedio	0,67 %

Aluminio: el líquido resultante de la eliminación de la sílice, se trata con mucho cloruro o nitrato de amonio; se calienta a ebullición en una cápsula de platino o porcelana, se añade luego ligero exceso de NH_3 , se deja depositar el precipitado, se hace pasar la solución por un filtro, se lava 3 veces el preci

pitado por decantación con agua caliente, a la que se ha añadi-
do una gota de NH_3 y un poco de nitrato de amonio, y se vierte
finalmente en el filtro.

Las pequeñas cantidades de precipitado que
quedan adheridas a la pared de la cápsula, son recogidas con
un trozo de papel de filtro, el cual se echa luego en el embu-
do. Se lava lo más rápidamente posible, proyectando un chorro
del líquido de lavado caliente, hasta que en el líquido filtra-
do desaparezca la reacción del cloruro. Luego se deseca el pre-
cipitado aspirando con la trompa, y se le incinera húmedo en
crisol de platino. Cuando el filtro después de la calcinación
queda blanco, se calienta unos 10 minutos con el soplete en
crisol destapado, se pesa después de frío, y se repite la cal-
cinación y pesada, para controlar la constancia de peso.

Los resultados obtenidos, expresados en
 Al_2O_3 fueron:

Papel de notas	1ra. muestra	0,26 %
	2da. muestra	0,27 %
	Promedio	0,26 %
Papel de oficio	1ra. muestra	1,39 %
	2da. muestra	1,41 %
	Promedio	1,40 %

Calcio: Una vez eliminados la sílice y el aluminio, en el lí-
quido resultante, determinamos el calcio volumétricamente con

la siguiente técnica: la solución neutra, o débilmente amoniacal, se trata con cloruro de amonio, se calienta a ebullición, y precipita con solución hirviendo de oxalato de amonio. Al cabo de un rato, se deposita el precipitado en cristales grandes, y se añade entonces, un poco más de oxalato de amonio para asegurarse que la precipitación fué total. Después de un reposo de 12 horas, se filtra, se lava completamente con agua caliente, se arrastra el precipitado todavía húmedo, con agua a un paso de vidrio, se hace pasar varias veces H_2SO_4 diluido y caliente, por el filtro, para descomponer los indicios de oxalato de calcio que hayan podido quedar adheridos; se añaden 20 ml de H_2SO_4 1:1 a la solución turbia, se diluye hasta 200 ó 400 ml con agua caliente y se valora con $KMnO_4$ n/10.

Los resultados obtenidos, expresados en Ca fueron:

Papel de notas	1ra. muestra	0,27 %
	2da. muestra	0,17 %
	Promedio	0,17 %
Papel de oficios	1ra. muestra	0,77 %
	2da. muestra	0,77 %
	Promedio	0,77 %

Sulfatos: Para efectuar su determinación cuantitativa, procedimos primeramente a la eliminación de la sílice y el aluminio, que pueden ser la causa de datos erróneos, y luego aplicamos

el método siguiente: se calienta la solución hasta que hierva, y se añaden de una vez y agitando sin cesar, 10 cc de solución de BaCl_2 al 10 % hirviendo. Se deja en reposo media hora, preferible en caliente, se filtra y lava, se calcina el precipitado y se pesa.

Los resultados obtenidos fueron:

Papel de notas: no practicamos la determinación cuantitativa de los sulfatos, pues la cantidad de los mismos acusada por el ensayo cualitativo, fué muy pequeña.

Papel de oficio:

1ra. muestra	0,28 %
2da. muestra	0,28 %
Promedio	0,28 %

Cloruros: Para efectuar su determinación cuantitativa, se aplicó la siguiente técnica, aconsejada por Julius Graut p.240 para determinaciones de rutina: las cenizas, provenientes de la muestra de papel, incinerada y calcinada alrededor de los 600° , se extraen con agua destilada, y sobre el líquido de extracción se aplica un método volumétrico, en nuestro caso, el de Volhard.

Los resultados obtenidos expresados en gramos de Cl % fueron los siguientes:

Papel de notas	1ra. muestra	0,058
	2da. muestra	0,058
	Promedio	0,058 gr Cl %

Papel de oficio	1ra. muestra	0,054
	2da. muestra	0,054
	Promedio	0,054 gr Cl %

Encolado y fibra

Dos determinaciones de interés dentro del estudio de la composición química de los papeles, que según algunos autores pueden tener influencia en la reacción de los cloruros, son, la del encolado y la identificación de la fibra de los mismos.

Pensando que ello pudiera ser la causa del distinto comportamiento experimentado por las tintas, como se ha visto anteriormente (las mismas tintas difunden con diferente velocidad en los dos tipos de papeles empleados), hicimos los ensayos correspondientes.

Para ello seguimos las normas dadas por T.A.P.P.I., a saber:

<u>Almidón</u>	TAPPI.	T 419 en 45
	A.S.T.M.	D 591 - 42
	I. R.A.M.	

Hervir 0,5 g de papel durante varios minutos con 10 ml de agua, enfriar y agregar al líquido una gota de solución de iodo aproximadamente 0,001 N. Una coloración azul indica almidón.

Realizamos los ensayos con los dos tipos

de papeles en estudio. En los dos casos obtuvimos resultado negativo.

Caseína TAPPI. T 415 en 45
 A.S.T.M. D-587- 42
 I. R. A. M.

- Reactivos a) sol. de hidróxido de sodio al 1 %.
 b) ácido nítrico (p.e. 1.42)
 c) Reactivo de Millon

Disolver 20 g de mercurio puro en 40 g de ácido nítrico (puro p.e. 1.42) y diluir a 100 ml con agua destilada.

Hervir 0,5 g de papel cortado en trozos pequeños, durante algunos minutos en un tubo de ensayo, con 10 ml de hidróxido de sodio al 1% (el hidróxido de sodio se emplea para disolver la caseína que ha sido endurecida mediante formal aldehído u otro agente). Filtrar el extracto acuoso, enfriar a temperatura ambiente, agregar un indicador apropiado, tal como fenolftaleína, y neutralizar exactamente con ácido nítrico (d. 1.42). Agregar varios ml de Reactivo de Millon, después calentar. La presencia de caseína, está indicada por una coloración roja.

También en este caso, el ensayo resultó negativo para los dos papeles.

Resina

TAPPI.

T 408 en 44.

ASTM.

D 549 - 46

Ensayo de Liebermann Storch

Colocar en un tubo de ensayo seco y limpio, cerca de 1 g. de papel cortado en trozos pequeños. Agregar 5 ml de anhídrido acético c.p.; hervir hasta concentrar a 1 ml.

Colocar el residuo de la evaporación en un crisol de porcelana limpio; enfriar a temperatura ambiente; si se separa cualquier particular cerosa, se la debe filtrar con un papel de filtro seco. Agregar cuidadosamente por el costado del crisol, unas gotas de ácido sulfúrico concentrado. Una coloración fugitiva rojo violáceo, en el lugar donde el ácido se pone en contacto con el anhídrido, indica resina.

Se realizaron los ensayos aplicando el método descrito, y el resultado fué positivo en los dos tipos de papeles, lo que nos demuestra, una similitud en la composición del encolado de las dos muestras. En cuanto a la identificación de la fibra, se empleó también la técnica dada por TAPPI.

Desinterración de la muestra. Método para la identificación de en papeles. TAPPI T 401 en 42 (Este ensayo fué practi
en
cado/L.E.M.I.T).

1 - Papeles comunes cortar las muestras en trozos pequeños, colocarla en un beaker chico, cubrir con solución de hidróxido de sodio al 1 %, llevarlo a ebullición sobre una placa caliente

te, decantar la solución alcalina y lavar repetidas veces con agua destilada. Cubrir con ácido clorhídrico 0,05 N, dejar estar varios minutos, decantar y lavar varias veces con agua destilada. Sacar el agua, arrollar los trozos de papel en pequeñas pelotitas, suavemente entre el pulgar y el índice, poner dentro de un frasco erlenmeyer de 500 ml, agregar un poco de agua, en cantidad solo suficiente para cubrir las pelotitas cuando se inclina el frasco, y sacudir vigorosamente hasta que el agua se haya absorbido totalmente por el papel. Agregar un poco más de agua y sacudir y continuar de esta manera hasta que el papel esté completamente disgregado. Diluir la suspensión derramando parte de ella, y agregando agua al resto, hasta que la suspensión tenga una consistencia de cerca de 0,05 % Llenar parcialmente un tubo de ensayo con la mezcla.

Nota. Para hojas moderadamente encoladas, no se necesita hidróxido de sodio al 1 %, y para papeles que contengan fibras de lana no debe ser usado.

El colorante "C", se usará para identificación general de fibras, y si se desea se usará el colorante Herzberg para diferenciar entre sí madera mecánica, pulpa química y trapo. El colorante Bright se usará para determinar el grado de cocimiento, y el Loften-Merrit para determinar la pureza o grado de deslignificación de las fibras de pulpa.

Colorante "C" preparar las soluciones

- a) solución de AlCl_3 de p.e. 1,15 a 28°C , efectuada adicionando 40 g de $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ a 100 ml de agua destilada.
- b) solución de CaCl_2 , 100 g C.P a 150 ml de agua destilada.
- c) solución de ZnCl_2 p.e. a 28°C preparado adicionando aproximadamente 25 ml de agua destilada a 50 g de cloruro de zinc seco.
- d) solución yodo yodurada preparada disolviendo 0,9 g de ioduro de potasio C.P seco y 0,65 g de iodo C.P seco en 50 ml de agua destilada. Disolver el ioduro de potasio y el iodo primero entremezclando completamente y luego moliendo juntos, agregar ahora la cantidad requerida de agua gota a gota con agitación constante.

Mezclar íntimamente 20 ml de solución a) 10 ml de sol. b) y 10 ml de c), agregar 12,5 ml de d) y mezclar bien. Poner en vaso grande y dejar en la oscuridad. Después de 12-24 horas, cuando se ha asentado el precipitado pipeteen la porción clara de la solución dentro de un frasco color caramelo y agregar una escama de iodo. Mantenerse en oscuridad.

Colorante Herzberg

- a) solución de cloruro de zinc p.e. 1.8 a 28°C preparada adicionando aproximadamente 25 ml de agua destilada a 50 g de cloruro de zinc seco.

b) a 12,5 ml de agua destilada agregar 8,25 g de ioduro de potasio. C.P. seco y 0,25 g de iodo C.P. seco. A 25 ml de sol. a agregar 12,5 de b y mezclar. Colocar dentro de un vaso grande y mantener en la oscuridad. Después de 12.-24 horas, una vez que el precipitado se ha asentado, pipetear la porción clara de la solución dentro de un frasco color caramelo y agregar una escama de iodo.

Colorante Bright

- a) 2,7 g de cloruro férrico C.P. con 6 H₂O en 100 ml de agua destilada.
- b) 3,2 g de ferricianuro de potasio en 100 ml de agua destilada
- c) 0,5 g de benzo purpurina 4 B cruda, en 100 ml de alcohol etílico de 50 %.

La tintura usada será la purpurina 4 B du Pont concentrada o su equivalente. Calentar la solución hasta que el colorante se disuelve completamente.

Colorante Lofton-Meritt

- a) 2 g verde de malaquita en 100 de agua destilada
- b) 1 g fucsina básica en 100 de agua destilada

Identificación de fibras (C. y Herzberg)

Aplicar tres gotas del colorante sobre cada campo de fibras del porta, poner un cubre sobre cada uno de ellos evitando las burbujas de aire. Dejar actuar por uno o dos

minutos, luego sacar el exceso de colorante, de preferencia inclinándolo el canto o borde largo y deslizándolo sobre un secante

Tener cuidado que las fibras contenidas en el porta, no sean tocadas con los dedos, porque puede alterarse la reacción del colorante.

Los colores desarrollados por estos colorantes varían de acuerdo a la materia prima, y a los procesos usados para transformarla en pulpa.

Resultados obtenidos:

Papel tipo oficio: la pulpa de papel tipo oficio está constituida por fibras de madera del tipo "duras". Las fibras se presentan completamente deslignificadas enteras, lo que indica que han experimentado estase tratamiento mecánico.

Papel de notas: la pulpa de este papel está constituida por fibras de madera del tipo "duras" y "blandas". Las fibras han sido deslignificadas por tratamiento químico

Determinación del pH de los papeles

Para efectuar la determinación del pH de los papeles en estudio, aplicamos el método colorimétrico, siguiendo las indicaciones de Grant p. 233 que dice "... aunque el método electrométrico es el standard, el colorimétrico es mucho más conveniente, simple, y además, suficientemente exacto para la mayor parte de las determinaciones".

En nuestro caso, aplicamos la técnica de extracción dada por TAPPI 435 m, que es la siguiente: se mezclan 5 gramos de papel previamente desmenuzado, con 250 ml de agua destilada hirviendo, en un erlenmeyer provisto de refrigerante a reflujo, y se calienta a 95° - 100° durante 1 hora agitando frecuentemente. Se filtra por succión en un Büchner, y con el líquido se practica la determinación del pH, para lo cual usamos el comparador de Hellige, utilizando como indicador el p. nitrofenol, cuyo viraje oscila entre pH 5,4 y 7.

Los resultados obtenidos fueron:

Papel de notas : pH 5,9

Papel de oficio : pH 5,8

Un factor de importancia en esta determinación es el pH del agua destilada, que debe estar comprendida entre pH 6,6 y 7.

El espesor de los papeles fué determinado con micrómetro especial, en el Instituto de Física, siendo el promedio de numerosas determinaciones, de 0,14 mm para el papel de notas, y de 0,15 mm para el de oficio.

De los análisis practicados en los dos papeles ensayados, surge una neta diferencia en su contenido de aluminio. El papel tipo oficio que contiene 1,40 g % expresado en Al_2O_3 , produce un retardo en la migración de los cloruros, salvo

en el caso del cloruro de sodio, comparado con la producida en el papel tipo notas. Ello parecería confirmar la observación de Mezger, Rally Hess (44), de que las sales de aluminio ejercen una acción tampon, atenuando la acidez de las tintas.

Análisis de tintas del comercio para determinar su contenido de cloruros y sulfatos totales

De acuerdo a los resultados de muestras experimentales, la velocidad de migración de los cloruros está condicionada, entre otros muchos factores, a la concentración relativa de cloruros y sulfatos que contenga la tinta.

Por ello era necesario conocer la concentración de esas sustancias en algunas tintas del comercio antes de aplicarlas a los papeles elegidos por nosotros para las experiencias.

El dosaje de cloruros fué practicado con el método que aplicaran Chabanier, Guillaumin, Laudt, Levy, Paget y Vaille a las determinaciones de cloro en sangre y que en nuestro país Duco aplicó a los análisis de tintas.

La técnica consiste en tratar 10 cc. de tinta en cápsula de porcelana, con 10 cc. de solución 0.1 N de nitrato de plata, y 10 cc. de ácido nítrico concentrado. Se calienta a ebullición sobre llama pequeña, y se agrega por pequeñas porciones solución saturada de permanganato de potasio hasta obtener un líquido amarillo claro. Se deja enfriar y se diluye con agua

destilada hasta 50 cc.. Se agrega una pequeña cantidad de solución de sulfato férrico, que no es necesaria si se trata de una tinta ferrotánica, y se valora con solución 0.1 N. de sulfocianuro de potasio o de amonio.

Los ensayos previos del método, aplicándolo a los diferentes componentes de las tintas demostraron su seguridad, observándose únicamente una cierta resistencia al ataque nitro-mangánico por parte de algún colorante, como es por ejemplo el azul de metileno, pero sin que ello influya en el resultado de la valoración.

Los resultados obtenidos con las tintas ensayadas y que se expresan en gramos de Cloro por litro fueron:

Tintas ferrotánicas modernas

Pelikan	1ra. muestra	:	1.75
	2da. muestra	:	1.75
	Promedio	:	1.75 gr. de Cl %.
Eureka	1ra. muestra	:	1.12
	2da. muestra	:	1.10
	Promedio	:	1.11 gr. de Cl %.
Sta	1ra. muestra	:	0,64
	2da. muestra	:	0,65
	Promedio	:	0,645 gr. de Cl %.
Fauno	1ra. muestra	:	0,44
	2da. muestra	:	0,46

Promedio 0,45 gr de Cl %

Tintas de anilina

Notabil	1ra. muestra	:	0,66
	2da. muestra	:	0,65
	Promedio	:	0,655 gr de Cl %
Cielo Patrio	1ra. muestra	:	0,51
	2da. muestra	:	0,50
	Promedio	:	0,505 gr de Cl %
Sta	1ra. muestra	:	0,50
	2da. muestra	:	0,50
	Promedio	:	0,50 gr de Cl %
Tabú	1ra. muestra	:	0,70
	2da. muestra	:	0,71
	Promedio	:	0,705 gr de Cl %
Elefante	1ra. muestra	:	0,74
	2da. muestra	:	0,76
	Promedio	:	0,75 gr de Cl %
Rosarín	1ra. muestra	:	1,08
	2da. muestra	:	1,08
	Promedio	:	1,08 gr de Cl %

Para valoración de sulfatos aplicamos la técnica siguiente: en una cápsula de porcelana, se hierven 10 cc. de tinta, con 5 cc. de HCl puro, y la cantidad de solución saturada de $KMnO_4$ necesaria para destruir la sustancia orgánica (esta so-

lución se agrega en la misma forma que en el método para los cloruros), se alcaliniza con 5 cc. de solución ^{de}/NaOH al 50 % en caliente, para obtener un precipitado no gelatinoso, se deja enfriar, se completa con agua destilada el volumen de 100 cc., se filtran 90 cc.; este filtrado se acidula con HCl, se calienta a ebullición y se agrega 5 cc. de solución de BaCl₂ al 10 %; el precipitado de sulfato de bario se recoge en un filtro de cenizas taradas, se lava el filtro con agua destilada, se seca, se incinera en cápsula de platino y se pesa. El peso del sulfato de bario obtenido, multiplicado por 0,4115 da los sulfatos de 9 cc. de tinta, se multiplica esa cantidad por 111,11 para referirla a un litro de tinta.

Los resultados obtenidos con las tintas ensayadas fueron:

Tintas ferrotónicas

Pelikan	1ra. muestra	6,453
	2da. muestra	6,444
	Promedio	6,448 gr %
Eureka	1ra. muestra	4,373
	2da. muestra	4,365
	Promedio	4,371 gr %
Sta	1ra. muestra	10,114
	2da. muestra	10,123
	Promedio	10,1185 gr %

Tintas de anilina

Notabil	1ra. muestra	0,238
	2da. muestra	0,233
	Promedio	0,2355 gr %.
Rosarín	1ra. muestra	1,994
	2da. muestra	1,999
	Promedio	1,9965 gr %.
Sta	1ra. muestra	0,418
	2da. muestra	0,418
	Promedio	0,4165 gr %.

De los resultados obtenidos, podemos deducir que en nuestro país, las tintas, tanto las ferrotánicas como las de anilina, contienen una cantidad de cloruros y sulfatos muy variables, ya que los análisis indican variaciones entre 0.45 y 1.75 gr % para el Cloro y de 0.23 a 10.12 gr % para los sulfatos.

Este hecho solamente, bastaría para poner en evidencia el inconveniente de adoptar la migración de los cloruros como medio de determinar la antigüedad de las escrituras. En nuestro país, salvo la reglamentación de la Provincia de Buenos Aires (Art. 59/62 del Reglamento sobre fabricación y venta de artículos de uso doméstico), que no se cumple por razones fáciles de comprender, pero que de cualquier manera marcan un jalón hacia el control de la composición química de las tintas por el Eg

tado), las tintas no están sujetas a una composición definida y por lo tanto ella depende de la voluntad del fabricante. En cambio en Alemania, país de origen del método, las tintas para documentos están sujetas a una determinada composición fijada por reglamentos oficiales. Así las tintas ferrotánicas deben contener 23,4 gr. de tanino; 7,7 gr. de ácido gálico cristalizado; 30 gr. de sulfato ferroso; 10 gr. de goma arábiga; 2,5 gr. de ácido clorhídrico concentrado y gr. de ácido fénico por litro. Reglamentación semejante ha sido adoptada en Inglaterra y por algunos Estados de América del Norte. Si a ello agregamos la composición constante de los papeles para documento-tendremos claramente la razón por la cual el método es aplicable en Alemania y no lo es en nuestro país.

Comportamiento de las tintas del comercio frente al método de
Mezger, Rall y Hess

Con el objeto de estudiar el comportamiento de las tintas del comercio, frente al método de Mezger, Rall y Hess, seleccionamos 4 de ellas, dos ferrotánicas y dos de anilina, escribiendo sobre uno de los papeles estudiados, en este caso, el de oficio. Las tintas usadas fueron Pelikan y Eureka, entre las ferrotánicas, y Cielo Patrio y Sta entre las de anilina. Luego el escrito, lo fuimos revelando periódicamente, cortando franjas en sentido vertical.

Los números colocados encima de las fotogra-

fias, indican el tiempo transcurrido, desde el momento que se escribió, hasta el instante que fué revelado, así:

1	1 día
2	3 días
3	5 días
4	10 días



Fotografía Nº 12



Fotografía Nº 13

Las fotografías número 12 y 13, muestran los resultados obtenidos en el anverso y reverso del papel respectivamente.

Estudiando la primera de ellas, observamos, que en el caso de las dos tintas ferrotánicas, ya al primer día, se ha producido una migración muy pronunciada de los cloruros del rasgo, migración que es algo más marcada en el caso de la tinta Polikan; luego se va acentuando lentamente con el correr de los días, como vemos comparando los ensayos 1 y 4.

En las dos tintas de anilina, la migración producida es muy pequeña, comparado con las anteriores; hay una ligera deformación de los rasgos de la escritura, con una pequeña difusión de cloruros por fuera de él; este fenómeno es más visible en la tinta "Sta".

La fotografía N° 13, nos dice, que en el caso de las tintas ferrotánicas, los cloruros han atravesado la masa del papel en tal forma, que el primer día son perfectamente visibles con los caracteres del rasgo, en el reverso del mismo; a partir de los 3 días, se van deformando, y a los 10 días ya no son legibles.

Para las tintas de anilina, podemos decir o-
tro tanto, pero en forma menos acentuada para la "Sta" y notable-
mente disminuida para la "Cielo Patrio", pues en ésta, solamente
es posible distinguir un sombreado negro. Una de las causas posi-
bles de esa distinta velocidad de migración de los dos tipos de
tintas, es la diferente concentración de cloruros presentes en g
llas.

Así, las cuatro tintas usadas contienen:

Pelikan	1,75	gr.	Cl	‰
Eureka	1,11	"	"	"
Cielo Patrio	0,585	"	"	"
Sta	0,50	"	"	"

Para comprobar este hecho, seleccionamos otras cuatro tintas, dos ferrotánicas y dos de anilina, pero eligiendo aquellas, que por los ensayos cuantitativos nos daban cantidades más o menos iguales de cloruros. Ellas fueron:

Eureka - azul negra	1,11	gr.	Cl	‰
Rosarín - anilina	1,03	"	"	"
Sta - azul negra	0,645	"	"	"
Notabil - anilina	0,655	"	"	"

Escribiendo con ellas, y revelando el escrito periódicamente, como en el caso anterior, obtuvimos los resultados que podemos ver en las fotografías nº 14 y 15 que muestran el anverso y reverso del mismo.

Estudiando la primera de ellas, vemos, que a pesar de que las tintas Eureka y Rosarín, azul negra y de anilina respectivamente, contienen cantidades muy semejantes de cloruros, expresados en gr. de Cl por litro, el corrimiento es completamente diferente, sensiblemente menor, en la última de ellas.

1	2	3	4
La Plata	Cur...	azul	...
Cur...	Rosario	azul	...
Cur...	La Plata	azul	...
Cur...	La Plata	azul	...

Fotografía Nº 14

4

3

2

1



Fotografía Nº 15.

Otro tanto ocurre con las dos tintas siguientes, pero en forma mucho más pronunciada. Así, en la "Sta" se ha producido una migración tan marcada, que los cloruros han desapa

recido del rasgo, y de la masa del papel ya a las 24 horas, pues no son visibles ni en el reverso del mismo. Se puede decir, que esa migración, es casi instantánea.

En cambio, la tinta Notabil, presenta una migración de cloruros lenta, que empieza a ponerse en evidencia a los 3 días por una disminución de la nitidez de los rasgos, que se va acentuando progresivamente, como lo vemos comparando los ensayos 2 y 4.

En la fotografía N° 15, observamos que en las tintas Eureka, Rosarín y Notabil, los cloruros han atravesado la masa del papel, en forma muy marcada en la primera de ellas, y notablemente disminuída en las otras dos, especialmente la última. En ensayos anteriores, hemos visto que el ácido sulfúrico y sulfatos, producen una aceleración en la velocidad de migración de los cloruros, por lo tanto, una de las causas de esta disparidad de resultados, podría ser la diferente concentración de sulfatos de las tintas empleadas.

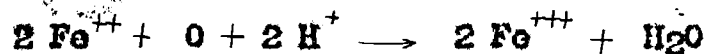
En efecto, los análisis de esas tintas, acusaron los siguientes resultados:

Eureka azul negra	4,37 gr de sulfatos por litro
Rosarín anilina	1,996 " " " " "
Sta azul negra	10,118 " " " " "
Notabil anilina	0,235 " " " " "

Ellos no podrían explicar, porque tintas que contienen igual cantidad de cloruros, migran con intensidad variable.

Tal es lo que ocurre de una manera bien evidente, con las tintas Sta, que contiene 10,118 gr % de sulfatos, y Notabil, en la que solamente hay 0,235 gr % .

No debe olvidarse, que las tintas ferrotánicas contienen, por molécula de sal de hierro, una molécula de ácido libre, y una molécula de ácido gálico, y que la formación del compuesto férrico, tiene lugar según la ecuación:



es decir que el ácido libre de la tinta, se emplea al principio para la formación de sal férrica. El colorante de aquella es formado de acuerdo a la siguiente ecuación:



o sea, que la totalidad de las sales neutras de las tintas, son transformadas en ácido libre por formación del compuesto coloreado.

Se explicaría así, porque las tintas ferrotánicas producen una migración de cloruros más acentuada que las de anilina, a las mismas concentraciones de cloruros y sulfatos.

Influencia de la humedad ambiente en la migración de los cloruros

Varios investigadores han observado que la humedad ambiente ejerce una influencia bastante marcada en el pro-

cese de migración de los cloruros de las tintas.

En el curso de las experiencias realizadas por nosotros, ya se habían observado, que la migración de los cloruros era comparativamente mayor en invierno que en verano, probablemente por la diferente humedad ambiente. Algunos ejemplos que daremos a continuación son bien demostrativos.

1º) La fotografía N° 18 muestra un ensayo de escrituras realizadas con tintas Pelikan, Eureka y Sta sobre papel de oficio, que se dejó abandonado en el ambiente del Laboratorio durante diez días, y que fué revelado cortando franjas en sentido vertical. Los números colocados encima de la fotografía, indican el tiempo transcurrido desde el momento que se escribió, hasta el instante en que fué revelada la escritura a saber:

1	1 día
2	3 días
3	5 días
4	10 días

La humedad ambiente durante ese período de 10 días fué de 76 % como promedio, con una máxima de 99, % y una mínima de 41 %.

En la tinta Pelikan, la migración es ya observable el primer día y se va acentuando gradualmente, como se ve comparando los ensayos 1 y 4, que corresponden a 1 y 10 días respectivamente.



Fotografía Nº 16

En la fotografía Nº 17 que muestra el reverso del papel, se observa que los cloruros se han difundido en la masa del mismo y lo han atravesado, progresando la migración en función del tiempo. Con la tinta Eureka el fenómeno de migración es más lento que con la tinta Polikan, mientras que con la tinta Sta la migra-

ción es casi instantánea por el anverso, apareciendo recién a los cinco días por el reverso del papel.

4

3

2

1



Fotografía Nº 17

Las fotografías Nº 18 y Nº 19 muestran otro ensayo practicado en las mismas condiciones anteriores, pero en este caso la humedad en el periodo de diez días fué: Promedio 86,4 % ; Máxima 100 % ; Minima 53 %.

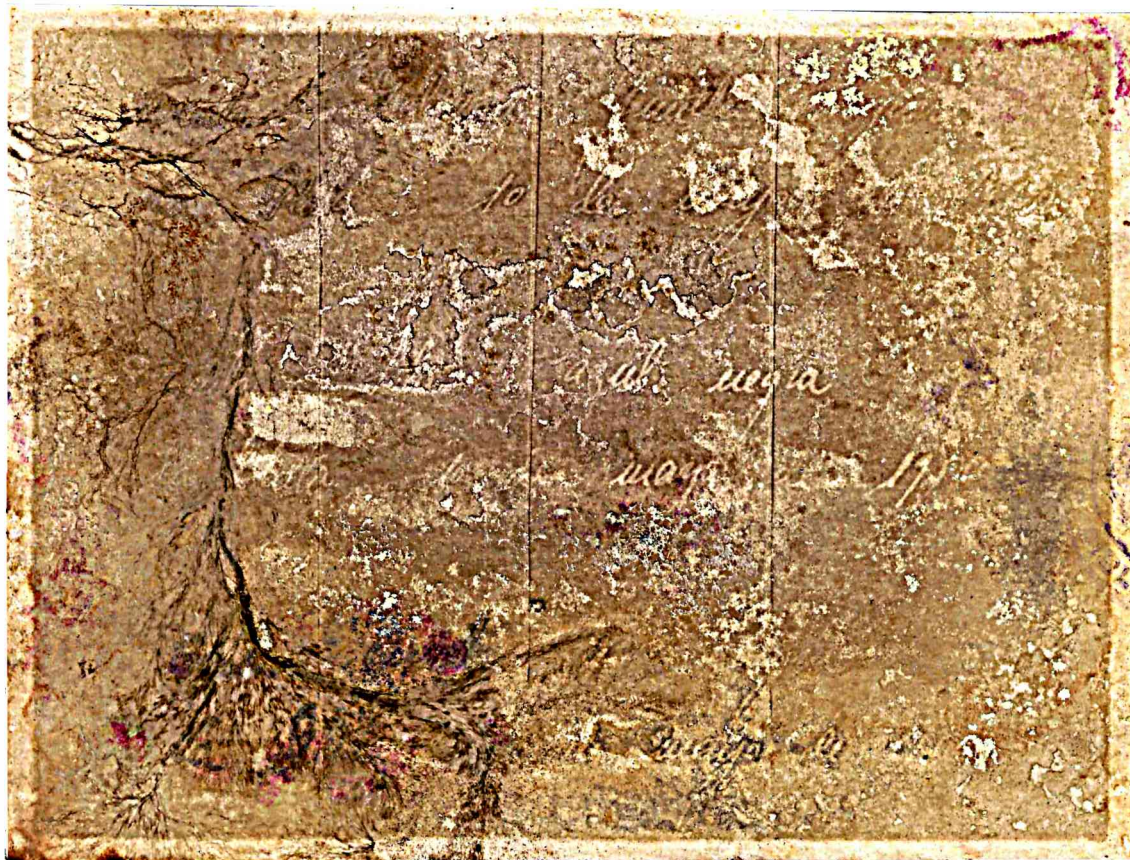
Es evidente, por comparación de las 4 fotografías, que la migración de los cloruros en el primer caso, es ligeramente más lenta que en el segundo.

1

2

3

4



Fotografía Nº 18

4

3

2

1



Fotografía Nº 19

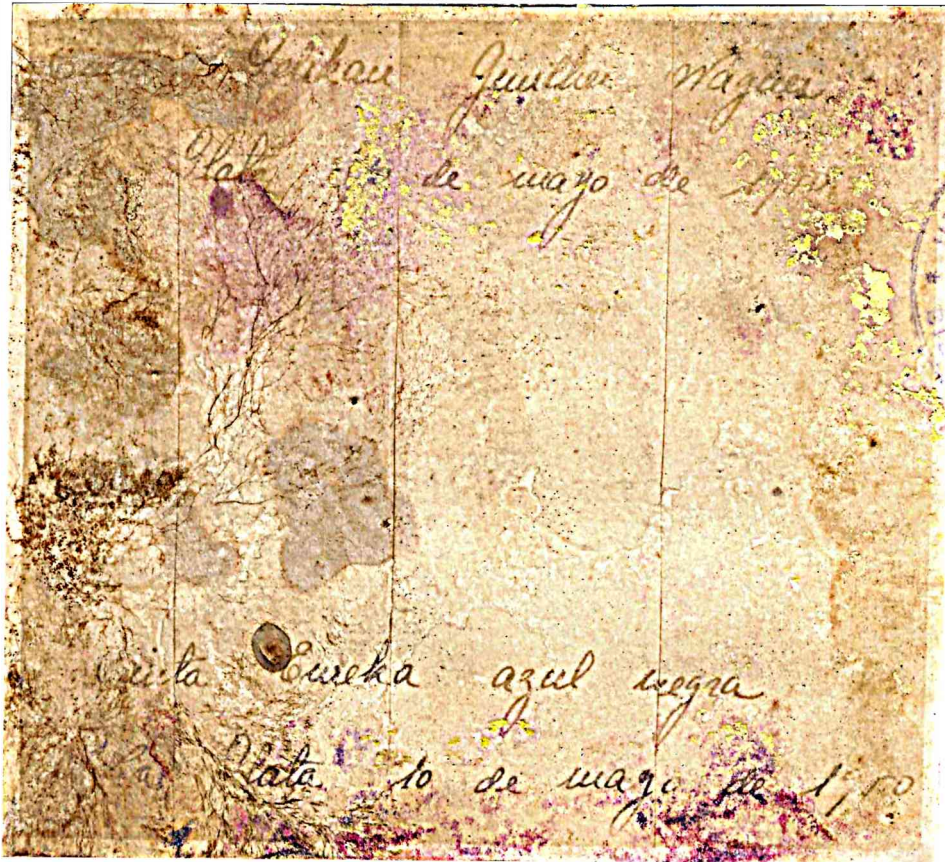
2º) La fotografía Nº 20 muestra otro ensayo practicado en las mismas condiciones que los anteriores, pero en este caso, el papel fué graduado durante los 10 días en un desecador sulfúrico. En ella nose observa el más mínimo corrimiento de los cloruros.

1

2

3

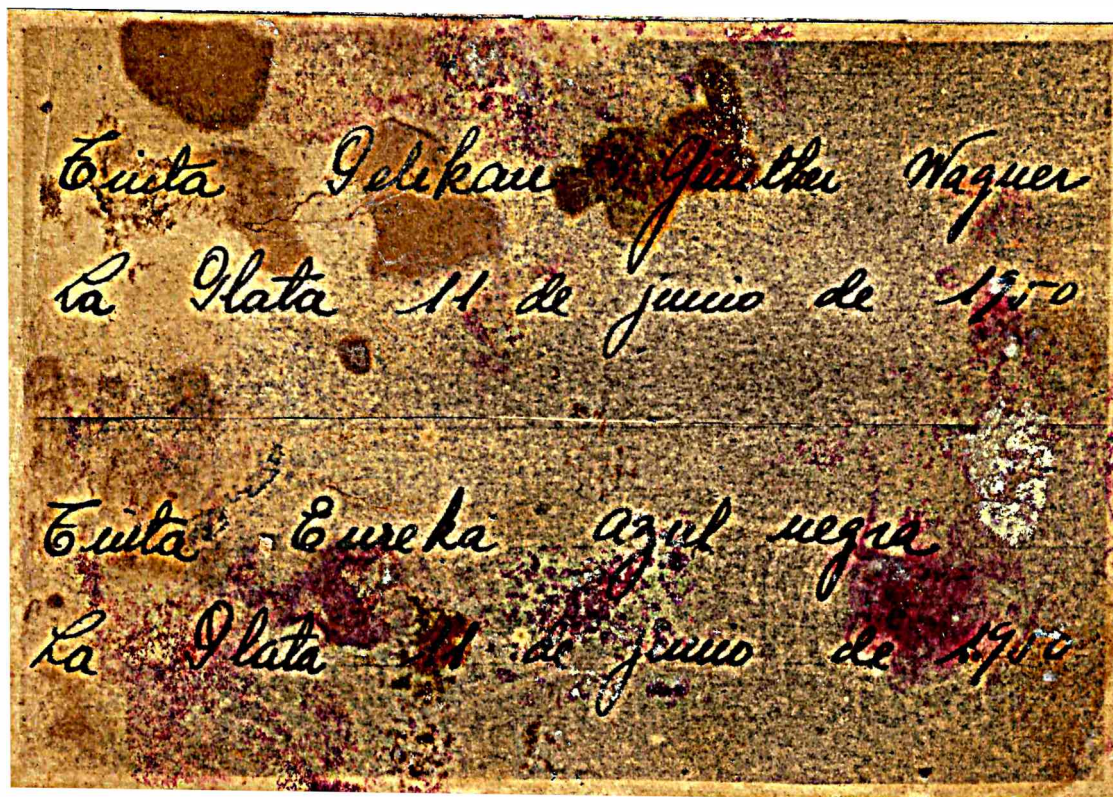
4



Fotografía Nº 20

Como en estos ensayos solamente se mantuvieron los escritos durante 10 días en desecador, y por los resultados obtenidos se podía deducir que ese efecto se prolongaría, preparamos nuevas muestras de escrituras, pero revelándolas con intervalos de tiempo mayores (1 - 3 y 6 meses). Aquéllas mantenidas en desecador, no

presentan ninguna migración, aún a los 6 meses después de redactadas, tal como es posible observar en las fotografías Nº 21 - 22 y 23 en las que aparecen los resultados obtenidos en 1 - 3 y 6 meses.



Fotografía Nº 21

Ciudad Pelikau Juchitán Mazquer
La Plata 11 de junio de 1950

Ciudad Carreka azul negra
La Plata 11 de junio de 1950

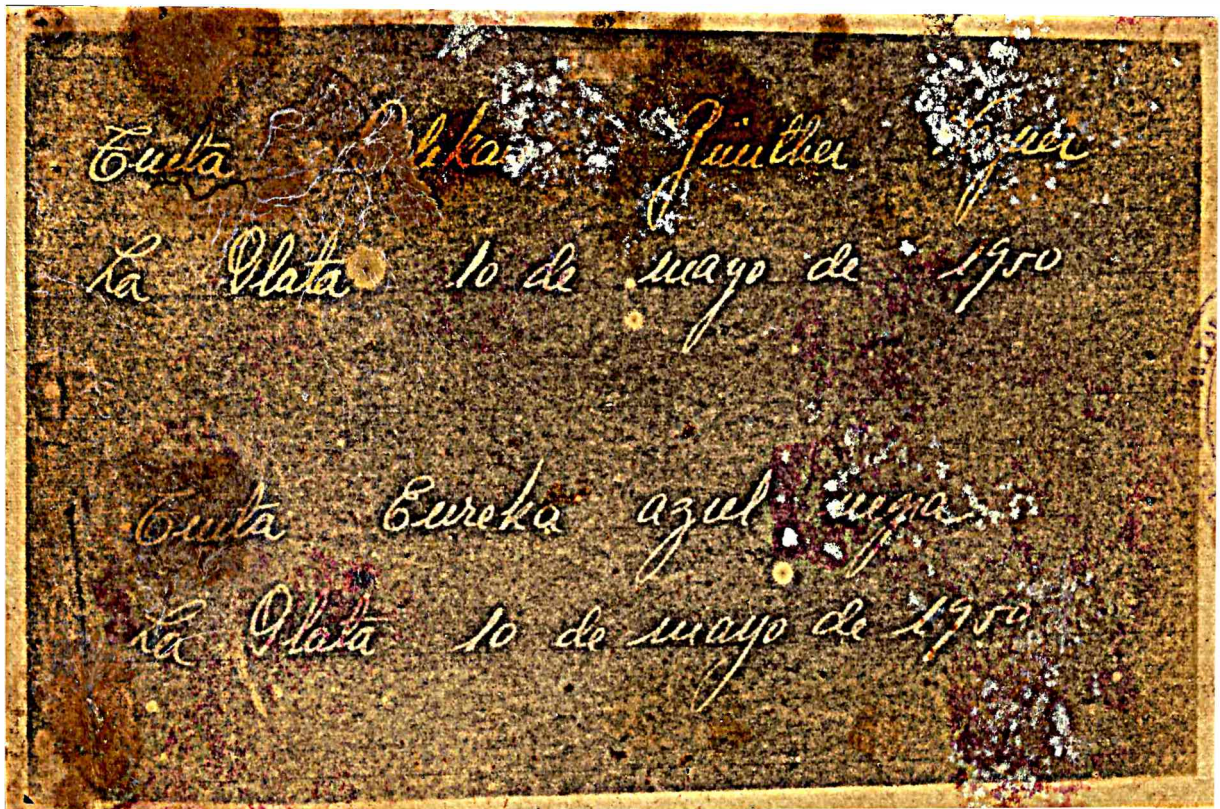
Fotografía Nº 22

Ciudad Pelikau Juchitán Mazquer
La Plata 11 de junio de 1950

Ciudad Carreka azul negra
La Plata 11 de junio de 1950

Fotografía Nº 23

Si comparamos estos ensayos con los que muestran las fotografías N° 24 - 25 - 26 - 27 - 28 y 29, que corresponden al anverso y reverso de las escrituras abandonadas durante un período de 1 - 3 y 6 meses respectivamente en el ambiente del Laboratorio, podremos observar nitidamente la diferencia.



Fotografía N° 24



Fotografía Nº 25

Fuista Pelkan Günther Wagner
La Plata 10 de mayo de 1900

La Plata 10 de mayo de 1900
Fuista Curka azul negra

Fotografía Nº 26



Fotografía Nº 27



Fotografía Nº 28



Fotografía N° 29

Así como en ensayos anteriores, poníamos en evidencia que el agregado de H_2SO_4 a las tintas, sería un medio eficaz para envejecer un escrito frente al método en estudio, el conservar un documento en un ambiente preservado de la humedad, lo sería para mantener su juventud.

3º) Las dos experiencias siguientes, cuyo resultado pueden observarse en las fotografías Nº 30 - 31 y 32, han sido realizadas manteniendo las escrituras en estufa a 37º, y en heladera a 5º respectivamente, y reveladas 1 - 3 - 5 y 10 días después de realizadas.

1

2

3

4



Fotografía Nº 30

1

2

3

4



Fotografia No 31



Fotografia No 32

En el caso de la estufa, prácticamente no hay migración, hecho perfectamente aceptable, y de acuerdo con las experiencias anteriores por la escasa humedad del ambiente.

En las escrituras mantenidas en la heladera, hay solo una ligera disminución en la velocidad de migración comparado con las fotografías Nº 18 y 19 que corresponden a escrituras mantenidas en el ambiente.

Hemos visto, a través de las experiencias realizadas en el presente trabajo, la acción de numerosos factores que entran en juego, influyendo en la velocidad de migración de los cloruros. Así, los ensayos practicados con el HCl, nos indican que este ácido, por sí sólo, es capaz de migrar en el papel, en contraposición con algunos autores, como Camilo Ducco, que atribuyen al H_2SO_4 la causa de esa migración.

Además, pusimos en evidencia al H_2SO_4 y sulfato, como agentes aceleradores de la migración de los cloruros.

Los análisis practicados en los dos tipos de papeles estudiados, muestran una nota diferencia, en cuanto a la cantidad de aluminio presente, que es marcadamente superior en el papel de oficio. Este hecho, unido al ya observado de un marcado retardo en la migración, en este último papel, podría ser debido, como Mezger, Rall y Hess habían observado, a la acción también del aluminio, que actuará neutralizando la acidez libre.

Por otra parte, del análisis de las tintas del comercio, ferrotánicas y de anilina, en cuanto a su concentración de cloruros y sulfatos totales, surge ovidentemente el hecho, de que en nuestro país, aquéllas contienen una cantidad muy variable de los mismos, que oscila entre límites muy amplios, siendo marcadamente superior la cantidad de sulfatos en las tintas ferrotánicas.

Esta observación es de suma importancia, como lo comprueban los ensayos practicados con los dos tipos de tintas, e igual concentración de cloruros.

Por último, las experiencias practicadas para demostrar la influencia que ejerce la humedad en la migración de los cloruros, nos dicen que éste es un factor de tanta importancia, que puede regir por sí solo, esa migración.

IV : Conclusiones

El método de Hazger, Rall y Hess para la determinación de la edad de las escrituras, mediante el "test" de los cigarrillos, no puede ser aplicado en nuestro medio, por la acción de numerosos factores, que influyen en la velocidad de migración de los mismos.

BIBLIOGRAPHIA

- 1 Osborn A., Questioned Documents, (1929), 469.
- 2 Mitchell A., Inks composition and manufactures, 207.
- 3 Locard E., Traité de Criminalistique, VI, 798.
- 4 Lucas, Forensic Chemistry and Scientific criminal investigation, 85.
- 5 Rhodes, Chem. and Ind., (1940), 59, 143-45.
- 6 Rhodes, Forensic Chemistry, 108.
- 6 Waters, Ind. and Eng. Chem. (1933), 25, 1034-35.
- 7 Lucas, Forensic Chemistry, 87.
- 8 Chem. Zeit. (1891) 15, 1833.
- 9 Zeitsch, anal. Chem., (1901), 40, 726.
- 10 Locard, E., Traité de Criminalistique, V-VI,
- 11 Bischoff, M., La Police Scientifique, (1938).
- 12 Mitchell, A., Documents and their scientific examination (1922)
Mitchell, A., Inks Comp. and manufact. (1924).
- 13 Locard, E., Traité de Criminalistique, VI.
- 14 Rhodes, Forensic Chemistry, 114.
- 15 Claps, A., Revue Int. de Criminalistique, (1930), 10.
- 16 Locard, E., Traité de Criminalistique, VI, 798.
- 17 Mitchell, A., Analyst (1920), 45, 247-53.
Mitchell, A., Inks their comp. and manufact., (1937), 209-11.
- 18 Locard, E., Traité de Criminalistique, VI, 793.
- 19 Rhodes, Forensic Chemistry, 113.

- 20 Locard, E., *Traité de Criminalistique*, VII, 414.
- 21 Locard, E., *Traité de Criminalistique*, VI.
- 22 Mitchell, A., *The Analyst*, (1927), 52, 580.
- 23 Lucas, *Forensic Chemistry*.
- 24 Locard, E., *Traité de Criminalistique*, V, 109.
- 25 Tage-Jensen, *Anal. de Med. Leg.*, Enero 1929.
- 26 Chavigny, *Rev.Int. de Criminalistique*, (1930).
- 27 Coidefroy, *Rev.Int. de Criminalistique*, (1930).
- 28 Coimbra, F., *Rev.Int. de Criminalistique*, (1930).
- 29 Ward, *The Analyst*, (1934), 59, 621-22.
- 30 Lucas, *Forensic Chemistry*.
- 31 Robertson y Hoffmann, *Pharm.Centr.*, (1892), 13, 225.
- 32 Mitchell, A., *Documents and the scientific examination*, 57.
- 33 Lucas, *Forensic Chemistry*, 102.
- 34 Bischoff, *Die chemische Unterzuchung der Tinten*.
- 35 *Anales de Grafoscopia*, marzo 1939, II, 153.
- 36 Rhodes, *Forensic Chemistry*, 114.
- 37 Cornish, *Finn y Mc Lauchlin, Ind. and Eng.Chem,News Edition*,
(1934), 12, 315.
- 38 Cornish, *Finn, Ind. and Eng.Chem.Analytical*, (1938), 10, 524.
- 39 Mitchell, A., *Inks composition and manufactured*, 213.
- 40 Payot, M., *Rev.Int. de Criminalistique*, (1936), 8, 495.
- 41 Ducco, C., *Anales de Grafoscopia*, marzo 1939, II, 153.
- 42 Grant, J., *A Laboratory handlook of pulp and paper manufac-*

turod, 227.

43 Bert-Lunge-D'Ans, V. lra. parte, 548.

44 Mezger, Ball y Hess, Zeitschr.f. angew. Chem., (1931), 31, 645.

Gloria B. Priano