

## Bioxalato de potasio (sal de acederas).

SÍNTOMAS Y EFECTOS. — Los efectos tóxicos de esta sal dependen enteramente del ácido oxálico que contiene. Se usa mucho para blanquear la paja y quitar las manchas de tinta, vendiéndose para este objeto con el nombre de sal esencial de limones (*essential salt of lemons*). Sus propiedades tóxicas no se conocen vulgarmente, pues de lo contrario, sin duda alguna, se emplearía con frecuencia en lugar del ácido oxálico. De tres casos de envenenamiento por esta sustancia, dos terminaron por la muerte y en otro se curó la enferma. En este último caso, una joven de veinte años se había tomado una onza de esta sal disuelta en agua caliente. Nadie la vió durante cinco cuartos de hora; entonces se la encontró echada en tierra, débil y desfallecida, habiendo vomitado antes considerablemente. Tenía una gran depresión de fuerzas, la piel fría y viscosa, el pulso débil, una sensación ardiente en las fauces y en el estómago, y continuas horripilaciones. Se planteó un tratamiento médico conveniente y se curó en dos días, sufriendo siempre debilidad y gran irritación de estómago. Durante el período de depresión notóse que las membranas de los ojos estaban muy inyectadas y las pupilas dilatadas. También tenía oscurecida la visión (1).

Esta sal destruye la vida casi con tanta rapidez como el mismo ácido oxálico, y los síntomas que produce se parecen mucho á los de este veneno. En un caso, media onza bastó para matar á un adulto en *ocho minutos* solamente; pero quizás aceleró en este caso los efectos mortales el estado de debilidad de la persona que lo tomó. En otro hecho, referido por M. Chevalier, la muerte sobrevino en diez minutos. En algunos casos esta sustancia tóxica se ha despachado por error (en vez de crémor tártaro) y ha causado así la muerte.

ANÁLISIS QUÍMICO. — La sal de acederas no es muy soluble en el agua fría, pero su solución puede confundirse fácilmente con la del ácido oxálico. Los reactivos del ácido oxálico pueden emplearse para el descubrimiento de esta sal; cuando se calienta una porción, se desaloja el ácido oxálico y la potasa queda en el estado de carbonato blanco.

Los ácidos tartárico y acético han producido en algunos raros casos efectos nocivos sobre el organismo. Una mujer de cincuenta y ocho

(1) *Med. Gaz.*, t. XXVII, pág. 480.

años de edad murió en Sheffield en 1877 por haber tomado cierta cantidad de vinagre aromático.

## NOTAS ADICIONALES

*Investigación de los ácidos libres.* — Se puede fácilmente separar los ácidos libres de las sales haciendo digerir las partes divididas á una temperatura de 50 á 60° con una cantidad de alcohol suficiente para que la mezcla marque por lo menos 75°. Después de algún tiempo de contacto se filtra el líquido, se neutraliza exactamente por la potasa y se evapora hasta sequedad. Este residuo puede someterse al examen de los reactivos característicos de cada ácido; sirviendo este procedimiento, no sólo para investigar los ácidos sulfúrico, nítrico y clorhídrico, sino también los ácidos fosfórico, oxálico, tartarico y cítrico. Debe modificarse ligeramente cuando el ácido que se busca es el nítrico; en este caso, la digestión debe hacerse en frío, porque en caliente, hasta diluido, ejerce el ácido nítrico una acción oxidante sobre el alcohol, descomponiéndose él mismo en parte.

Roussin ha hecho algunas objeciones contra este procedimiento, sobre todo respecto á la investigación del ácido sulfúrico libre en el contenido del estómago. Este químico teme que parte del ácido sulfúrico se transforme por el alcohol en ácido sulfovínico, cuya sal de bario es soluble. Nos parece infundado este temor, porque dicho ácido no se produce sino cuando se hace obrar sobre el alcohol el ácido concentrado, lo cual no sucede con los líquidos de la autopsia. El ácido sulfovínico se forma cuando se mezclan tres partes de ácido con dos de alcohol *absoluto*, por lo que debe emplearse en exceso el alcohol para que diluya al ácido, según lo practica Dragendorff. (Véase *Manual de Toxicología*, traducción del Dr. Serret, Madrid, 1888.)

Para aislar los ácidos sulfúrico y nítrico no combinados, emplea Roussin un procedimiento que se funda en la solubilidad de sus respectivas sales de quinina en el alcohol. Se agotan las materias por el agua destilada y se hace macerar el líquido filtrado con un exceso de hidrato de quinina; se neutralizan las soluciones, se filtran, y después se evaporan al baño-maría hasta la consistencia de un extracto fluido; el alcohol absoluto hirviendo extrae de este residuo el sulfato ó el nitrato de quinina. Disuelto en agua el residuo de sulfato precipita por

el cloruro de bario. El nitrato de quinina, evaporado hasta cierto punto, se presenta en forma de una gotita oleosa que cristaliza al cabo de algún tiempo; la potasa lo transforma en quinina insoluble y nitrato potásico soluble. Dragendorff hace notar que este procedimiento no se halla libre de causas de error, porque el alcohol puede disolver pequeñas cantidades de nitrato de calcio, magnesio, amonio y hasta de sodio.

Rabuteau ha modificado el procedimiento, empleando para la extracción de las sales de quinina el alcohol amílico en vez del etílico.

Roussin sigue este procedimiento para extraer el ácido clorhídrico. Divide el extracto acuoso en dos porciones. Una de ellas se evapora hasta sequedad, se calcina, se precipita por el nitrato de plata, y se pesa el precipitado blanco de cloruro argéntico que se forma. La otra porción se neutraliza por la potasa, se trata de igual manera que hemos dicho, y el cloruro de plata pesará lo mismo si la mezcla no contenía ácido clorhídrico libre; por el contrario, si el precipitado de la segunda porción pesa menos, será que en la primera (ó sea en el líquido que se ensaya) había ácido libre, y esa diferencia de peso hasta podrá indicar la proporción de éste. Dragendorff indica una causa de error de este procedimiento, y consiste en que haya en los líquidos orgánicos cloruro amónico, el cual se volatilizará en la primera operación y se transformará durante la segunda en amoniaco y cloruro potásico (que es fijo); por consiguiente, en este caso la diferencia entre los dos pesos del cloruro de plata no se debería sólo al ácido clorhídrico libre (lo mismo si lo hubiere que si no lo hubiere), sino además, ó solamente, al citado cloruro de amonio.

Importa saber ante todo si la reacción ácida de los extractos acuosos ó alcohólicos se debe realmente á los ácidos minerales libres, ó á los ácidos orgánicos, ó á las sales ácidas.

Para resolver la primera cuestión puede aprovecharse la distinta manera como estos diferentes cuerpos se conducen con el *violeta de metilo*. Si se vierten en agua pura algunas gotas de una solución alcohólica de esta materia colorante, la mezcla se pone de color de violeta. Una pequeña cantidad de un ácido mineral libre hace pasar esta coloración á otra azul ó azul agrisada (límite de la sensibilidad, unos 0,0025 gramos de ácido sulfúrico hidratado en 10 centímetros cúbicos de líquido). Los ácidos clorhídrico y nítrico reaccionan como el ácido sulfúrico. El ácido acético y otros ácidos orgánicos no obran sobre el violeta de metilo; de suerte que puede utilizarse este último para descubrir en los vinagres los ácidos minerales libres. Tampoco obran sobre el violeta de metilo los sulfatos, fosfatos, tartratos y citratos ácidos.

Para resolver la segunda cuestión debe tenerse en cuenta el hecho indicado por Mohr, de que mezclas de acetato de peróxido de hierro puro

y sulfocianuro de potasio con mucha agua adquieren una coloración rojo-sanguínea en presencia de una huella de un ácido mineral libre. Cuando hay un poco más de ácido puede aprovecharse la particularidad de que los ácidos minerales impiden la precipitación del oxalato de calcio (producido con cantidades equivalentes de oxalato neutro de potasio y cloruro de calcio).

*Manchas de ácidos minerales en las ropas.* — Las que más nos interesan son las producidas por los ácidos sulfúrico, nítrico y clorhídrico en telas oscuras, de colores ó blancas, de lana, algodón, seda ó hilo. Las manchas del *ácido sulfúrico* sobre los tejidos negros tienen un color rojo, y sobre los tejidos de fondo claro un color oscuro ó negro; son húmedas y untuosas al tacto; dan reacción ácida ensayándolas con papel reactivo; el tejido se rompe en el punto manchado; aislando las manchas, y poniendo los pedacitos de tejido que las contienen en agua destilada, ésta adquiere una reacción ácida; esta agua, tratada por el cloruro de bario, produce un precipitado blanco (sulfato de bario), insoluble en el ácido nítrico diluido. Las manchas producidas por el *ácido nítrico* son de color amarillo, y no desaparece este color tratándolas con el alcohol, con el éter y con la bencina; si se bañan con amoniaco ó con una solución de potasa, no desaparecen, sino que adquieren un color de naranja; este color anaranjado se hará más intenso si se bañan con una mezcla de potasa y cianuro de potasio y se secan después. En cuanto á las manchas de *ácido clorhídrico*, son rojas en las telas verdes, azul turquí, color marrón y negras; si cuando están frescas se aproxima á ellas una varilla de cristal mojada en amoniaco líquido, se producen humos blancos; con la solución de potasio no dan el color amarillo anaranjado como las del ácido nítrico; las partes manchadas no se corroen; si se ponen en agua destilada y se ensayan con el nitrato de plata, se obtendrá un precipitado blanco, soluble en el amoniaco, pero insoluble si se añade ácido nítrico. He aquí medios bien sencillos para evidenciar estas tres clases de manchas que pueden presentarse en las prendas de vestir.

*Sulfato de indigo.* — Se han visto algunas veces envenenamientos por el sulfato de indigo. Este líquido se obtiene disolviendo el indigo en ácido sulfúrico fumante y diluyendo en agua la solución. El color de este líquido facilita su investigación. El intestino en toda su longitud y hasta las mismas heces fecales se colorean de azul; el indigo azul se reduce á veces á indigo blanco, que se elimina por la orina. El indigo sulfúrico que se haya extraído se puede caracterizar fácilmente por la acción que sobre él ejerce el ácido nítrico; el color azul se cambia en un color amarillo rojizo, dependiente de la formación de isoli-

na. El indigo azul se transforma en indigo blanco por influjo de la glucosa y de la potasa; el líquido decolorado azulea de nuevo en contacto del aire. Para demostrar que el indigo sulfúrico contiene este ácido, se debe destruir el indigo por agentes de oxidación antes de emplear el cloruro de bario.

*Dosificación y análisis volumétrico del ácido sulfúrico.* — Se neutraliza con sosa un peso determinado de las materias de que se tiene sospecha, se mezcla con nitrato potásico, se deseca y se somete á la deflagración para destruir todas las materias orgánicas. Se hierve el residuo con ácido nítrico diluido, y filtrada la solución, se precipita con el nitrato de bario. El precipitado se lava por decantación, luego se recoge sobre un filtro pequeño, y se deseca; se calcina el precipitado desprendido del filtro y se incinera aparte el papel; se humedecen las cenizas con un poco de ácido nítrico concentrado (densidad 1,5), para destruir los sulfuros que se producen, se calcinan en seguida y se añaden al precipitado. Multiplicando el peso de este último por 0,34307, se sabrá el peso del ácido sulfúrico existente. De aquí hay que restar el peso del ácido contenido normalmente en el organismo y determinado por aproximación; la diferencia indica entonces el peso del ácido sulfúrico introducido por una causa extraña.

Algunas veces interesa determinar la proporción de ácido libre que contienen los órganos sometidos al análisis. Se macera un peso dado de ellos en agua ó en alcohol, se exprime, y se diluye el líquido filtrado hasta un volumen conocido. Se emplea el procedimiento acidimétrico, dando la preferencia al licor titulado de sosa normal, del que cada centímetro cúbico neutraliza 0,049 gramos de ácido sulfúrico monohidratado; se usa como reactivo indicador el tornasol en solución cuando el líquido está claro, y el papel de tornasol cuando está coloreado. Advertamos que no solamente se determina de esta manera el ácido sulfúrico, sino también todos los ácidos en estado libre contenidos en los órganos; por consiguiente, debe descontarse de un modo aproximado de la acidez total la que puede ser debida á la reacción normal del órgano.

Puede entregarse como medio de prueba del delito el precipitado del sulfato de bario.

*Investigación toxicológica del ácido nítrico.* — Ya hemos dicho que neutralizando con la potasa el licor ácido se produce un residuo (nitrato de potasio) que puede someterse á la acción de los reactivos siguientes:

1.º Disolviendo parte de este residuo en una pequeña cantidad de agua, tratándole por el cobre y el ácido sulfúrico puro y calentando la

mezcla, se desprende un gas coloreado de rojo (vapores rutilantes).

2.º Se disuelve otra parte del residuo, se mezcla con sulfato ferroso y se vierte sobre ácido sulfúrico concentrado; en las superficies de contacto se producen anillos coloreados desde el rosa hasta el moreno. Conviene asegurarse de que el líquido no se enrojece por la simple adición del ácido sulfúrico, lo cual sucede cuando contiene ciertas materias orgánicas.

3.º Otra porción se disuelve en mucha agua, luego se mezcla con una solución acuosa de difenilamina, y se vierte en ácido sulfúrico puro concentrado; debe producirse una zona azul en la superficie de contacto de ambos líquidos.

4.º Parte del residuo se trata por un exceso de sosa y se evapora hasta sequedad; este tratamiento tiene por objeto hacer desaparecer las sales amoniacales, debiendo repetirse, por consiguiente, si hubiera que eliminar muchas. Logrado este objeto, se disuelve el residuo en cuatro veces su volumen de agua y se calienta con aluminio en polvo; el ácido nítrico, por la influencia del hidrógeno se transforma en amoníaco, que se volatiliza y se reconoce por los papeles coloreados y los humos blancos que da con el ácido clorhídrico.

5.º Otra parte que no esté muy coloreada, se mezcla con 2 á 5 gotas de una solución de brucina al 1/1000; se echa con precaución ácido sulfúrico puro y concentrado, obteniéndose un color rojo en la zona de separación. Para los ensayos 4.º y 5.º pudiera obtenerse un líquido menos coloreado, no evaporando la solución hasta sequedad, sino reduciéndola á pequeño volumen; se precipita entonces el nitrato por el alcohol absoluto, y parte de las materias extrañas queda en suspensión en el líquido alcohólico que sobrenada. Límite de la sensibilidad según Nicholson: 0,00001 gramos en un litro de agua.

6.º El sulfato de anilina obra como la brucina; el reactivo se prepara disolviendo 10 gotas de anilina comercial en 50 centímetros cúbicos de ácido sulfúrico diluido. Se mezcla el residuo con esta solución de anilina y se añade el doble del volumen de ácido sulfúrico concentrado. El ácido clórico obra de la misma manera.

7.º Con el resto del residuo se intentará la reacción siguiente: se disuelve en ácido sulfúrico puro y concentrado, y después de añadir algunas gotas de sulfato de indigo, se calienta; el indigo se decolorará.

Todas estas reacciones se producen también con el ácido nitroso y los nitritos, pero estos últimos cuerpos vuelven azul el engrudo de almidón iodurado. El nitrato de plata precipita los nitratos; el precipitado de nitrito de plata se redisuelve por la ebullición, pero vuelve á sedimentarse en estado cristalino por el enfriamiento; el nitrato de plata, por el contrario, es soluble en el agua fría. Según Barth, el ni-