

NOTAS ADICIONALES

Venenos pertenecientes á la clase de los metales alcalinos y alcalino-térreos. — Presentan notables diferencias desde el punto de vista de su acción toxicológica. Unos son tóxicos á la manera de los venenos metálicos propiamente dichos; á este número pertenecen los compuestos de bario y de potasio, importando poco la naturaleza del elemento ácido, con tal de que la sal sea soluble en los líquidos digestivos. No sucede lo mismo con los demás compuestos: unos son tóxicos á causa de sus propiedades corrosivas (álcalis, óxidos alcalino-térreos, carbonatos alcalinos); otros introducen en la economía ácidos ó diversos elementos que obran cuando los jugos digestivos los dejan en libertad (sulfuros, cianuros alcalinos, etc.).

Por lo que acabamos de decir se comprende que no puede darse una regla general para la investigación de estos cuerpos, excepto del bario. Cuando se trata solamente de la investigación de los metales, basta muchas veces demostrar que el tóxico se introdujo en un estado que permitió fácilmente su absorción, siendo de una importancia secundaria el determinar la naturaleza exacta del compuesto. Pero no sucede lo mismo con los álcalis. ¿Para qué sirve señalar la presencia de sus sales, no pudiendo afirmarse que se hayan introducido en la economía como bases ó carbonatos, desde el momento en que el estómago y los intestinos, en casos muy diversos y en manera alguna sospechosos, pueden contener notables cantidades de cloruros, de lactatos ó de fosfatos alcalinos?

Aun cuando la autopsia revele síntomas de envenenamiento por estas sustancias, el químico no tendría derecho á afirmarlo sino cuando hubiera logrado aislar cierta cantidad de óxido ó de carbonato no transformados. Lo mismo sucede en los casos de envenenamiento debidos á los sulfuros alcalinos; podemos decir que en estos casos el conocimiento de la naturaleza de la base no nos importa más que la del elemento ácido en los envenenamientos debidos á los venenos metálicos. Trátase de encontrar el azufre y demostrar que se introdujo en estado de sulfuro, siendo accesorio saber si es sulfuro de potasio y no de sodio el que se ha ingerido.

Es carácter general de los compuestos de que tratamos, que el hidrógeno sulfurado no precipita ninguna de sus soluciones.

La potasa, la sosa y sus carbonatos, al penetrar en el estómago se convierten en lactatos y en cloruros por la acción de los ácidos del jugo gástrico; si la potasa y la sosa llegan á los intestinos, conviértien-

se allí en carbonatos. Las sales potásicas y sódicas de ácido mineral permanecen inmutables en la economía, mientras que las de ácido orgánico pasan al estado de carbonato, porque el ácido orgánico se quema en presencia del oxígeno de la sangre, dando lugar á la producción de ácido carbónico. Absorbidas por la sangre la potasa y la sosa, pasan al estado de carbonato, mientras que los carbonatos y las sales de ácido mineral no se transforman; por eso en estos envenenamientos los productos de secreción, y especialmente la orina, se cargan de carbonatos alcalinos y de sales alcalinas de ácido mineral.

La demostración de este envenenamiento es quizá una de las partes más difíciles de la química legal en algunas circunstancias prácticas. Así, por ejemplo: si la muerte ha sobrevenido rápidamente y la autopsia se ha hecho en seguida, permitiendo recoger rápidamente en un frasco cerrado el tubo gastro-intestinal y su contenido, entonces será más fácil el examen. Pero si no se hizo pronto la necropsia y la inhumación se prolongó algún tanto, de suerte que se transformasen los álcalis cáusticos en carbonatos, entonces la investigación es difícilísima, porque la putrefacción de las sustancias nitrogenadas produce una cantidad de compuestos amoniacales, de carbonato de amoniaco, cuyas reacciones alcalinas pueden inducir á error. Los métodos, procedimientos y advertencias que el perito debe tener presente para resolver este asunto, pueden verse en los tratados de Toxicología de los Dres. Rabuteau, Chapuis y Dragendorff.

Determinación de la riqueza alcalimétrica. — En ciertos casos puede haber interés en determinar la proporción de álcali libre ó carbonatado que existe en los líquidos orgánicos, consiguiéndose esto con facilidad por medio de la alcalimetría. Se toma un peso dado de las partes sometidas al análisis, se agota por el agua, y los líquidos filtrados se reúnen y se miden. Se introducen entonces en un matraz de saturación 10 á 20 centímetros cúbicos de ácido sulfúrico titulado (49 gramos de ácido por litro de agua destilada), se colorea de rojo por la tintura de tornasol, si los licores no son muy oscuros, y se añade el líquido alcalino con ayuda de una bureta graduada hasta que la mezcla adquiere una coloración violeta persistente, que pasa al azul oscuro añadiéndole una nueva gota de álcali. Si el líquido estuviese demasiado oscuro, habría que determinar el punto de saturación por medio del papel rojo de tornasol ó del papel cúrcuma; se añade el líquido de la bureta muy lentamente, se agita y se toma una gota con ayuda de un aspirador. Cuando la base está en estado de carbonato, hay que operar con el líquido hirviendo para que se elimine todo el ácido carbónico. El ácido no debe echarse en el líquido alcalino, porque el cambio de color no sería tan pronunciado como en el caso precedente.

También se podría añadir á un volumen determinado del líquido alcalino un volumen conocido, pero en exceso, de ácido sulfúrico titulado; se determina el exceso de ácido empleado neutralizando la mezcla con una solución titulada de sosa (40 gramos por litro). Cuando se usan licores del título que decimos, 1 centímetro cúbico de ácido sulfúrico exige para neutralizarse 0,0562 gramos de potasa, 0,040 gramos de sosa, 0,0692 gramos de carbonato potásico, 0,053 gramos de carbonato de sosa anhidro y 0,143 gramos de carbonato de sosa cristalizado.

Investigación de los óxidos, carbonatos y silicatos alcalinos. — Sólo el análisis cuantitativo podrá decidir si el envenenamiento ha sido determinado por la potasa ó por la sosa, porque estos dos compuestos existen normalmente en la economía. El análisis debe hacerse no sólo con los residuos del tóxico, las materias vomitadas y el contenido intestinal, sino también con los excrementos y las orinas. Gorup Besanetz ha determinado las proporciones respectivas de potasio y de sodio que se encuentran en las diversas partes del cuerpo humano. En los casos dudosos convendrá consultar los cuadros hechos por este químico.

La investigación toxicológica debe conducirse de la manera siguiente: de antemano se comprueba la reacción fuertemente alcalina de las partes sometidas al análisis; en seguida, en caso necesario, se separan por filtración los sólidos de los líquidos para examinarlos por separado; parecenos preferible la extracción por el alcohol, que disuelve la potasa y la sosa. Cuando se quiere determinar el conjunto de los compuestos potásicos ó sódicos (bases y sus sales), se desecan las materias y se queman. El residuo carbonoso se agota por el agua y luego se incinera por completo. Las cenizas se toman por el agua hirviendo (en este caso la cal permanece en estado de carbonato insoluble); se reúnen las dos aguas de lavado y se concentran, si es necesario, antes de proceder al análisis.

La potasa y las sales potásicas presentan los caracteres siguientes:

1.º Neutralizada la solución con un exceso de ácido tartárico, dará un precipitado blanco, cristalino, de crémor tartaro; algunas veces tarda en formarse el precipitado y hay que agitar mucho para conseguirlo; el alcohol favorece la precipitación, pero puede arrastrar la de cuerpos extraños. Por consiguiente, si se hubiera empleado el alcohol, habría que examinar con esmero el precipitado. Incinerando el tartrato queda una mezcla de carbón y de carbonato potásico. Antes de emplear el ácido tartárico hay que asegurarse de que el líquido está exento de sales de calcio; para esto se echa oxalato amónico en algunas gotas del líquido, previamente acidulado por el ácido acético, y no debe formar-

se precipitado. Este reactivo puede servir al mismo tiempo para separar la cal. El líquido filtrado se evapora hasta sequedad y se calcina el residuo, disolviéndolo después en el agua y tratándolo por el ácido tartárico.

2.º Otra parte del líquido se neutraliza por el ácido clorhídrico y se añade cloruro platínico y alcohol: prodúcese un precipitado amarillo de cloruro doble de platino y potasio; este precipitado se redisuelve difícilmente en el alcohol y es casi insoluble en una mezcla de cuatro partes de alcohol y una de éter; por la calcinación se transforma en una mezcla de cloruro de potasio y de platino finamente dividido. Como las sales amoniacaes precipitan por el mismo reactivo, nunca debe echarse cloruro de platino sino en la solución del residuo de la incineración. El cloruro de potasio comunica á las llamas incoloras un color violeta, que se observa mejor mirando á través de un cristal azul oscuro de cobalto; también da satisfactorios resultados el análisis espectroscópico.

3.º El ácido hidrofusilícico da un precipitado gelatinoso fluorescente, y el ácido perclórico un precipitado cristalino en las soluciones de las sales de potasio que no están demasiado diluidas; el ácido pírico da un abundante precipitado amarillo de picrato de potasa.

Se dosifican las sales potásicas precipitando cierta cantidad del líquido obtenido como antes hemos dicho por el cloruro de platino, y se pesa el precipitado de cloroplatinato potásico. Necesítanse algunas precauciones. Se neutraliza primero el líquido alcalino por el ácido clorhídrico, y se añade un exceso de cloruro de platino en cantidad suficiente, no sólo para transformar en combinación platínica las sales potásicas, sino también las sódicas; el residuo se deseca al baño-maría, se lava con una mezcla de cuatro partes de alcohol y una de éter, se echa en un filtro tarado á 110º, se deseca y se pesa. Puede considerarse bien hecho el lavado cuando el alcohol sale incoloro. Cien partes del precipitado contienen 19,272 de potasa.

Un solo medio seguro existe para poner en evidencia la sosa libre ó combinada disuelta en el agua, y consiste en el bimetaantimoniato de potasa, el cual en las sales de sosa da un precipitado blanco cristalino de bimetaantimoniato de sosa: con el microscopio puede comprobarse el polimorfismo de sus cristales.

Las sales de sodio se distinguen fácilmente de las de potasio en que no precipitan con los reactivos que las de este último. El bitartrato, el perclorato y hidrofusilicato de sosa son fácilmente solubles, y el cloruro doble de platino y sodio no sólo no es soluble en el agua, sino además en el alcohol y en el éter alcoholizado. La presencia del sodio se comprueba muy fácilmente con ayuda del soplete; el residuo dejado por la incineración anterior, que ya no puede contener otro

metal, colorea de amarillo la llama. Puede juzgarse hasta cierto punto la proporción de este metal alumbrando con esta llama un papel descubierto de ioduro rojo de mercurio, el cual tomará un color rojo pálido cuando hay poco sodio, y amarillo cuando hay mucho.

El análisis cuantitativo del sodio no puede hacerse sino después de eliminar los cuerpos extraños, como el ácido fosfórico, la cal y la magnesia. Para lograr este objeto se añade cloruro amónico á la solución del cloruro férrico, y se precipita en el líquido hirviendo el ácido fosfórico y el óxido férrico por el amoniaco. La sal se separa por el oxalato amónico; filtrado el nuevo líquido, se acidula con ácido clorhídrico, se evapora hasta sequedad en una cápsula de platino (añadiendo óxido mercúrico precipitado cuando el líquido contiene magnesia), se deseca el residuo y se pesa. Se toma por el agua, que no disuelve la magnesia; este nuevo residuo se incinera, y representa el peso de la magnesia, abstracción hecha de las cenizas del filtro. Restando éste del peso total del precipitado, se obtiene el peso de la mezcla de cloruro de potasio y sodio. Se determina el peso del cloruro potásico por medio del cloruro de platino según ya hemos dicho (100 de precipitado platínico corresponden á 30,617 de cloruro potásico); la nueva diferencia representa el peso del cloruro de sodio, y puede deducirse el peso de la sosa sabiendo que 100 de cloruro corresponden á 53,022 de óxido de sodio. Las aguas del lavado del precipitado potásico se hierven y se mantienen á esta temperatura durante cerca de una hora en una corriente de hidrógeno sulfurado; se separa el sulfuro de platino y se obtienen por la evaporación cristales cúbicos de cloruro de sodio.

Amoniaco. — Orfila refiere en sus obras cierto número de envenenamientos producidos por haber tomado una solución de amoniaco cáustico, así como por la inhalación del gas. La acción del amoniaco cáustico y de su carbonato se parece mucho á la de los álcalis, tanto por su reacción alcalina, como por la inflamación que produce en las mucosas, que hasta pueden perforarse. Las alteraciones que el amoniaco hace sufrir á la materia colorante de la sangre se parecen, según Bogomoloff y Koschlakoff, á las que produce el hidrógeno fosforado. La oxihemoglobina se torna primero amarillenta, después amarillo-oscura, y por último verde-oscura; las rayas de absorción desaparecen poco á poco, la sangre se vuelve más clara y fluida.

Sin embargo, según las investigaciones hechas por Hirt, y que ha confirmado Dragendorff, en los animales que han respirado gran cantidad de vapores amoniacaes ó que han muerto respirándolos se observa que la sangre tiene un color más oscuro, pero en contacto con el aire puede volverse roja rápidamente y dar el espectro normal, sin que tampoco se hallen alterados los hematíes. Dragendorff duda, en vista

de ello, de que en la actualidad pueda hacerse un diagnóstico cierto por el examen espectroscópico ó microscópico de la sangre de personas muertas á consecuencia de la inhalación de vapores amoniacaes. La volatilidad distingue al amoniaco de la mayoría de los venenos; pero si bien atenúa la acción local de esta sustancia, hace en cambio posible la investigación química cuando hay restos de alimentos ó cuando se ha verificado el vómito poco después de haberse ingerido y han podido recogerse las materias vomitadas.

Fácilmente se percibe siempre el vivo olor del amoniaco (y de su carbonato). Después de diluir en agua, y mejor en alcohol, el líquido sospechoso, se destila y el líquido condensado es alcalino, por lo cual se neutraliza con precaución con ácido sulfúrico diluído y se evapora hasta sequedad al baño-maría: el residuo salino debe ser insoluble en el alcohol. Puede combinarse la investigación del amoniaco con la de los hidratos alcalinos libres, el hidrato de barita, etc., haciendo la destilación en una retorta con alcohol y enfriando con cuidado los vapores que se desprenden. Si se calienta durante bastante tiempo, el líquido condensado deberá contener el amoniaco y el residuo contendrá los hidratos.

El resultado obtenido no adquiere importancia sino cuando el ensayo se hace bastante pronto para que las materias sospechosas no hayan tenido tiempo de sufrir un principio de putrefacción ó de fermentación amoniaca, y se está seguro de que el amoniaco que se desprende no es debido á la reacción sobre las materias albuminoideas de un álcali fijo que hubiera podido determinar el envenenamiento. El análisis no dará dato alguno si la muerte no ha sobrevenido rápidamente; si ha tardado algunas horas ó algunos días, el organismo no contendrá ya más que insignificantes vestigios de amoniaco. Además, siempre será difícil determinar si el amoniaco que se ha aislado en estos casos no procede de causas accidentales; en algunos cadáveres se ha visto comenzar la putrefacción en las primeras veinticuatro horas que generalmente transcurren entre la muerte y la autopsia, y que se desprenden ya notables cantidades de amoniaco. Éste y sus sales pueden hallarse también en la orina; pero esta circunstancia no puede ser aquí de ninguna utilidad, porque muchas veces la orina sufre muy pronto la fermentación alcalina, en la cual se forma carbonato amónico á expensas de la urea. Además, ciertas enfermedades pueden aumentar la separación del amoniaco; y, por otra parte, cuando se introducen en el cuerpo el amoniaco y sus sales, sucede con frecuencia que no se encuentran en la orina porque son transformados en urea, etc., por síntesis.

Si hay razones para creer que nos hallamos en presencia de un envenenamiento por el amoniaco, y si procediendo como antes hemos di-