

sulfato blanco, insoluble en el agua y en el ácido clorhídrico diluido. En todos los casos debe asegurarse de que la parte insoluble del líquido resultante de la destrucción de las materias orgánicas no contiene sulfato de barita. Para esto, se lava bien el residuo y se calcina en un crisol de platino; las cenizas se toman por el ácido nítrico concentrado y se calcinan otra vez. Se mezcla el residuo con el cuádruplo de su peso de carbonato potásico-sódico (13 partes de carbonato potásico seco y 10 de carbonato sódico anhidro), y se calienta todo hasta que la masa sea fluida y homogénea. Cuando está fría se toma por el agua, que disuelve el exceso de carbonato y los sulfatos alcalinos que se hayan producido; el bario permanece en el filtro en estado de carbonato insoluble. Se lava bien este precipitado, se toma por el ácido clorhídrico y se evapora hasta sequedad en el baño-maría; se redisuelve en algunas gotas de agua destilada (debe ser insoluble en el alcohol concentrado). Si la solución contiene cloruro de bario, debe presentar los caracteres siguientes:

1.º Con el ácido sulfúrico y con los sulfatos solubles se obtendrá un precipitado blanco, insoluble en el agua y en los ácidos. Conviene emplear el sulfato de calcio, y todavía mejor, por ser más característico y lento el precipitado, usar el sulfato de estroncio.

2.º Con las disoluciones de cromato neutro y de bicromato de potasio se obtendrá un precipitado amarillo claro de cromato de barita, soluble en el ácido nítrico; saturando con el amoniaco esta disolución, reaparecerá el precipitado.

3.º Con el ácido hidrofusilícico se forma un precipitado blanco cristalino de fuosilicato de bario, casi insoluble en el ácido clorhídrico y nítrico.

4.º Con el carbonato amónico se obtendrá un precipitado blanco de carbonato de barita, soluble con efervescencia en los ácidos.

5.º Si se pone una pequeña cantidad del líquido en un alambre de platino sobre la llama del gas, del alcohol ó del hidrógeno, ésta se colorea de verde por la volatilización del cloruro de bario, y presenta un aspecto característico y fácil de reconocer; también puede hacerse este ensayo poniendo en un recipiente el cloruro seco, cubriéndolo con alcohol é inflamando éste.

Para convencerse de que las materias sospechosas contienen una sal de bario soluble en el agua ó en un líquido ácido (como el carbonato ó el fosfato), basta hacerlas digerir en agua destilada y debidamente acidulada. También la dialisis puede prestar servicios en estos casos. La solución se precipita por el carbonato amónico. El precipitado se filtra, se lava bien y se redisuelve en el ácido clorhídrico; se desaloja el exceso de ácido y se estudia el residuo disuelto en el agua como hemos indicado más arriba.

Si los accidentes hubieran sido provocados por la barita cáustica, habría que asegurarse previamente de que la reacción del contenido intestinal es alcalina; en este caso podría extraerse con ayuda del alcohol. El residuo de la evaporación del líquido alcohólico se redisuelve en el agua; debe reaccionar como un álcali poderoso y dar origen, bajo la influencia del ácido carbónico, al precipitado de carbonato de barita, muy fácil de caracterizar.

VENENOS DEL GRUPO DE LOS METALOIDES HALÓGENOS. — Reunimos en este grupo el cloro, el bromo y el iodo. Estos tres cuerpos, cuando obran en el estado libre sobre el organismo, producen efectos muy enérgicos; algunas de sus combinaciones no son nocivas sino en muy altas dosis, por lo que apenas pueden considerarse como venenos.

*Cloro.* — El cloro inspirado en el estado de gas provoca con frecuencia accidentes graves (hasta mortales) en las fábricas de cloruros, en los talleres de blanqueo y en las habitaciones desinfectadas. Es posible que la ingestión del agua de cloro haya producido intoxicaciones, pero no se sabe que haya ocasionado nunca la muerte.

No debemos olvidar que se encuentran en el comercio grandes cantidades de hipocloritos de cal, de sosa (licor de Labarraque) y de potasa (agua de Javelle), los cuales en contacto con los ácidos más débiles, hasta el ácido carbónico del aire, desprenden cloro ó ácido hipocloroso, que obra de una manera análoga.

Nuestros conocimientos sobre envenenamiento por el cloro son bastante limitados. Obsérvase, sobre todo, una viva acción sobre las diversas partes de los órganos respiratorios. La víctima que ha inhalado el gas estornuda, tose, tiene dispnea y espasmos de la glotis; la secreción de las mucosidades aumenta y se torna bien pronto sanguinolenta; más tarde se producen laringitis, bronquitis y hasta neumonías. Estos síntomas son consecuencia de una modificación química de los tejidos sometidos á la influencia del cloro; el Dr. Bryck ha demostrado que se cubrían con una escara difluente, y que los tejidos epiteliales y celulares habían sufrido la degeneración grasienta. La autopsia de conejos intoxicados ha revelado á menudo una modificación profunda del color de los pulmones; las partes inferiores eran de un color amarillo claro y estaban sembradas de puntos negros; su consistencia había cambiado también, pareciendo á veces desecado el pulmón. El agua de cloro introducida al interior á grandes dosis (experimentos en los animales) determina una viva irritación del tubo intestinal, que puede llegar hasta la aparición de fenómenos gastro entéricos.

Los compuestos químicos que se forman por la acción del cloro sobre los tejidos organizados no se conocen de un modo satisfactorio.

Sin embargo, es de presumir que, siendo el cloro muy ávido de hidrógeno, lo toma del organismo apenas se pone en contacto con él, y forma ácido clorhídrico, que una vez en la sangre ataca á los carbonatos alcalinos, transformándolos en cloruros, en cuyo estado se eliminan por la orina. Frecuentemente descompone primero el agua y ejerce una acción oxidante sobre las materias orgánicas. Sea cual fuere su modo de obrar, lo hace con tal rapidez que se metamorfosea muy pronto. No está en manera alguna demostrado que sea absorbido por la sangre, y aún menos que se elimine por las orinas en estado de cloro libre (Wallace). Sin embargo, no todo él debe transformarse en ácido clorhídrico, puesto que al abrir el cráneo de la víctima del envenenamiento de Dublín se percibió un fuerte olor á cloro.

Estos envenenamientos pueden ser accidentales, como lo demuestra el hecho de haber sido víctimas de ellos algunos químicos, como Pelletier y Rœe.

El cloro libre obra á dosis relativamente tan pequeñas, que la dosificación de los cloruros resultantes de su transformación en las diversas partes de la economía no puede darnos un resultado satisfactorio. Será también muy difícil encontrarle después de algún tiempo en los alimentos sólidos ó líquidos, pues se transforma con mucha rapidez. Su investigación será más fácil cuando se haya ingerido por error en estado de hipoclorito. Aunque hasta ahora no se ha observado sino un corto número de casos, pueden preverse los síntomas á que da lugar el cloro, porque todas estas combinaciones se descomponen por los ácidos del jugo gástrico, y hasta su simple solución acuosa puede ocasionar alteraciones químicas análogas á las producidas por el cloro, aunque en menor grado, sólo que el efecto se produce lentamente y el envenenamiento sólo termina de un modo fatal cuando se ingieren grandes dosis. De aquí se deduce que las materias vomitadas ó el contenido del tubo digestivo pueden contener aún cierta cantidad de sal no descompuesta, cuya última circunstancia se presentará sobre todo si se trata del hipoclorito de cal. Oliendo el contenido del tubo digestivo en el mismo momento en que se abran los órganos, percíbese con frecuencia un fuerte olor á cloro, que se hace más intenso cuando se calienta ligeramente; si se añade un poco de ácido sulfúrico diluído y se calienta, quizá pueda reconocerse el color verde-amarillo del cloro gaseoso. En estos casos es de temer la siguiente causa de error: los cloruros mezclados con el bióxido de manganeso ó de plomo ó con cloratos, cuando se calientan con el ácido sulfúrico diluído producen un desprendimiento de cloro. Para demostrar que el envenenamiento se debe á los hipocloritos y no al cloro, hay que buscar en las materias sospechosas la cal ó la potasa ó la sosa, cuerpos que deben encontrarse en cantidad notable si se quiere sacar una conclusión legítima.

El cloro gaseoso se reconoce por un olor característico cuando está mezclado con el aire atmosférico, aun en muy corta cantidad; mas para apreciar su color es necesario que exista en proporciones notables. En una atmósfera que contenga cloro se colorea de azul un papel almidonado y empapado en una solución de ioduro de potasio. El color azul desaparece cuando se prolonga la acción del cloro (el ozono y el ácido nitroso, así como el ácido hiponitrico, podrían producir este fenómeno). Un papel coloreado de azul por el tornasol ó por el sulfato de índigo se decolora donde haya cloro, y se puede juzgar aproximadamente de la cantidad del gas por la rapidez con que se verifica esta decoloración. Una hoja de plata se clorura superficialmente en una atmósfera que contenga cloro; el cloruro argéntico se ennegrece á la luz, y el color no desaparece en el amoniaco (carácter distintivo del sulfuro de plata).

*Bromo.* — El Dr. Swell (1) cita una observación referente á un suicidio por ingestión de 32 gramos de bromo, único caso conocido, lo cual es tanto más raro cuanto que el bromo se ha empleado para la daguerreotipia y la fotografía. Este metaloide halógeno tiene una acción química menos enérgica que el cloro; pero si se emplea en sustancia, como en el caso que refiere el Dr. Swell, ataca más profundamente á los órganos, lo cual depende de su estado líquido. Una pequeña cantidad de bromo es más activa que igual volumen del agua de cloro más cargada. Su acción se parece á la del cloro, pero á causa de su concentración produce además un efecto cáustico muy pronunciado, que recuerda la acción de los ácidos minerales. El caso que refiere Swell le ocurrió á una mujer, sobreviniéndole la muerte siete horas y media después de haber tomado una onza de bromo, á consecuencia de fenómenos gastro-entéricos, seguidos bien pronto de un colapso profundo; las mucosas de las vías respiratorias estaban fuertemente inflamadas; los puntos que había tocado el bromo tenían un color rojo-amarillento; y las paredes del estómago, cubiertas de una capa negruzca, parecían haber sido curtidas. El hígado estaba hiperemiado, la sangre de color pardo oscuro; el diafragma y el peritoneo tenían un tinte amarillo-rojizo. Al abrir el cadáver percibiósese muy bien el olor del bromo; las materias vomitadas tenían el mismo olor. El cloruro de bromo obra como el bromo. Las soluciones acuosas de bromo son menos enérgicas, y su acción recuerda la del agua de cloro. Los bromuros no son tóxicos sino á dosis muy altas cuando el metal que contienen es por sí mismo inofensivo.

(1) *Journ. New-York*, 1851.

Basta poca cantidad de esta sustancia para dañar ó matar; introducidas 30 á 50 gotas de bromo en el estómago de un animal, producen vómitos, aceleran la circulación y la respiración y sobreviene después una postración gravísima. Gota y media de bromo en 30 gramos de mucilago produce en una persona quemaduras en la boca, el esófago y el estómago; sobrevienen cólicos, náuseas y sollozos. También la inspiración de los vapores de bromo es dañosa, y causa viva sed y catarro de las vías respiratorias. Es probable que el bromo no pase á la sangre sino después de transformarse en ácido bromhídrico, y si pasase en naturaleza se convertiría allí muy rápidamente en bromuros alcalinos; la orina y las secreciones de las glándulas le eliminan en el estado de bromuros de potasio, de sodio y de magnesio. Lo que diremos después del yodo se aplica igualmente al bromo. Es más fácil reconocer el envenenamiento por el bromo que el producido por el cloro, pues, según Rabuteau, el bromo no existe en la economía en estado normal sino en proporciones sumamente pequeñas. Se podrá descubrir mucho tiempo después de la muerte que la cantidad de bromuro es anormal; pero será preciso demostrar, si se trata de cadáveres exhumados, que la combinación no se ha mezclado accidentalmente con las materias sometidas al ensayo.

Para investigar el bromo es preciso ante todo ver si calentando la materia sospechosa sola desprende vapores rojizos de bromo libre, y separarlo después por destilación. Si todo el bromo estuviere combinado, hay que humedecer las materias con una solución de bicromato de potasio, acidificarlas después fuertemente con ácido sulfúrico y someterlas luego á la destilación. Los líquidos muy diluidos, como la orina, se alcalinizan por la potasa y se concentran mucho, antes de destilarlos. Los órganos, como el hígado, etc., se mezclan con una solución de potasa, se desecan y queman todo lo posible en un crisol de plata, y el residuo de la combustión se destila con el cromato de potasio y ácido sulfúrico. Este procedimiento de destrucción es el preferible también para la orina, y en general para todas las mezclas que contengan materias orgánicas.

Se ha propuesto buscar el bromo en la orina poniéndole en libertad con el agua de cloro y aislando el bromo por agitación de la mezcla con el cloroformo ó el sulfuro de carbono, procedimiento que no debe seguirse nunca. El bromo puesto en libertad, en lugar de disolverse obra sobre las materias orgánicas de la orina (especialmente sobre el ácido úrico), y no se verá vestigio de coloración si la orina contiene poco bromuro, así como la coloración será insignificante si contiene una cantidad notable de bromuro. Además, el cloroformo y el sulfuro de carbono agitados con la orina se emulsionan muy fácilmente, y tardan mucho en separarse en forma de una capa límpida.

Cuando se aísla el bromo por destilación se deben condensar los productos volátiles en un recipiente bien enfriado, á fin de perder lo menos posible. El líquido condensado será pardo-anaranjado si contiene mucho bromo; de color de indigo y de tornasol. Contendrá cloruro de bromo cuando las materias sometidas á la destilación contienen cloruros. El bromo tiene un olor que recuerda algo al del cloro; su vapor es irrespirable. Se disuelve en 33 partes de agua á 15°; esta solución es rojo-amarillenta y á la temperatura de 4° deja sedimentar hidrato de plomo cristalizado; el alcohol disuelve más que el agua. Es muy soluble en el éter, el cloroformo y el sulfuro de carbono, cuyas soluciones se colorean de anaranjado oscuro. También se colorea el éter cuando se agita con 10 centímetros cúbicos de una solución, aun cuando no contenga más que 1/10000; en nuestros días se reemplaza en este ensayo el éter por el cloroformo ó el sulfuro de carbono, que dan coloraciones más intensas; el bromo puro colorea de amarillo el almidón; el bromo que no contenga más que vestigios de yodo lo colorea de amarillo parduzco. La potasa transforma el bromo en bromuro y bromatos incoloros.

El líquido destilado se neutraliza con la potasa, se evapora y calcina; el residuo enfriado se redisuelve en el agua y se somete á los ensayos siguientes:

1.º Á una parte de la solución se le añade gota á gota agua de cloro, hasta que se produzca un color amarillo intenso ó anaranjado, y se agita con cloroformo y sulfuro de carbono. Estos últimos líquidos quitan el bromo á la solución acuosa, tomando ellos un color anaranjado oscuro; un exceso de cloro hace desaparecer la coloración. Fresenius demostró que el cloroformo permitía reconocer el bromo existente en 10 centímetros cúbicos de una solución al 1/20000; el sulfuro de carbono es todavía más sensible, puesto que descubre hasta 1/30000.

2.º La otra parte de la solución acuosa del residuo calcinado se neutraliza por el ácido nítrico y se mezcla con nitrato de plata. Produce un precipitado denso un poco amarillento, que se ennegrece en contacto con la luz y es difícilmente soluble en el ácido nítrico diluido y en el amoniaco; tratado por el agua de cloro, abandona el bromo al líquido que sobrenada. Pudiera reemplazarse la sal de plata por el nitrato mercurioso; el precipitado sería amarillo é insoluble en el ácido nítrico, pero soluble en el agua de cloro, dando á ésta un color pardo amarillento.

Para dosificar el bromo se puede pesar, después de lavarlo y desecarlo á 100°, el precipitado obtenido según acabamos de decir con una cantidad conocida de la materia que se ensaya: 100 partes del precipitado corresponden á 42,54 de bromo. Si además del bromo el líquido destilado contuviese también cloro, se precipitaría igualmente, y en-