

tonces sería necesario hacer una corrección después de la pesada. En este caso, introdúcese el precipitado argéntico en un frasco de cristal difícilmente fusible, se le calienta hasta la fusión y en seguida se disemina por las paredes del frasco con la mayor uniformidad que se pueda. Se tara éste una vez enfriado, se le calienta de nuevo hasta que se funde el contenido, y después se hace pasar por él una corriente de gas cloro seco. A los veinte minutos próximamente se suprime la corriente de cloro, se expulsa por medio del aire atmosférico el gas que hubiese quedado, se deja enfriar el frasco y se pesa. Se hace pasar de nuevo una corriente de cloro en las mismas condiciones, hasta que dos pesadas consecutivas den los mismos resultados. El bromo del precipitado se reemplaza completamente por el cloro de esta manera, y como los pesos atómicos de estos elementos son entre sí como 80 : 35,5, el contenido del frasco será ahora más ligero. Si se multiplica la disminución de peso observado por 4,223, se obtiene como producto el peso del bromuro de plata contenido en la mezcla.

Según Ilststein, se puede alcanzar más fácilmente el objeto deseado dividiendo en dos partes el líquido que se ha de precipitar con el nitrato de plata y precipitando cada una separadamente. El precipitado de la primera parte (que llamaremos A) se lava, deseca y pesa, é indica el peso total del bromuro y del cloruro de plata que puedan existir en ese líquido. Se precipita igualmente la segunda parte, se filtra en la oscuridad, se lava el precipitado, y sin desecarlo se introduce en una solución de bromuro de potasio al 1/9, dejándolo digerir en ésta durante una hora á unos 40°. Al cabo de este tiempo se filtra de nuevo y se lava; el precipitado (que llamaremos B) se deseca y pesa también. Si el peso del precipitado B es igual al de A, se puede concluir *a priori* que no hay bromo ni cloro en los precipitados. Si hay cloro, pesa más el precipitado B, que se ha transformado en bromuro de plata puro por digestión con el bromuro de potasio. Se calcula la cantidad de cloruro de plata equivalente al precipitado B, y se multiplica por 1,795 la diferencia entre esta cantidad y el peso del precipitado A de cloruro y de bromuro de plata: el producto indica la cantidad de bromo contenida en el precipitado. Basta multiplicar por 2 este producto para saber el peso total del bromo que se encontraba en la sustancia tomada para el ensayo.

Cuando un líquido contiene poco bromo y mucho cloro, se podrá precipitar primero el bromo por el método de las precipitaciones fraccionadas. Cuando se añade gota á gota una solución de nitrato de plata, primero se precipita el bromo y solamente después de éste el cloro. Por supuesto, que hay que añadir á las dos porciones de líquido cantidades bien iguales de sal argéntica cuando se quiere seguir el procedimiento Vittstein.

*Iodo.* — Este metaloide halógeno se ha empleado más á menudo en tentativas de suicidio que de envenenamiento; se citan numerosos accidentes debidos á equivocaciones, á la exageración de la dosis empleada (inhalación de vapores de iodo, uso externo de la tintura de iodo, etcétera). Nos ocuparemos primero del iodo y de las preparaciones farmacéuticas de que forma la base: tintura de iodo, solución de Lugol (iodo disuelto en el agua por medio del ioduro de potasio), solución de iodo en la glicerina; y después, de cierto número de combinaciones de iodo que se emplean en Medicina y en las artes. Estas últimas pueden dividirse en tres grupos: 1.º Compuestos en los cuales es retenido el iodo con tan poca energía, que se conducen casi como el iodo puro (á este grupo pertenecen el bromuro, el cloruro, el sulfuro de iodo y el ioduro de almidón). 2.º Compuestos en los cuales el ácido está asociado á un elemento tóxico, y su efecto es mixto entonces (tales son los ioduros de zinc, de cadmio, de protóxido y de bióxido de mercurio). 3.º Por último, los hay que no son tóxicos sino cuando se han ingerido á grandes dosis (á esta categoría pertenecen los ioduros de sodio y de amonio). En los envenenamientos por el iodo ó sus soluciones, todas las partes del cuerpo tocadas por el tóxico toman un color moreno-rojizo, las manos y los labios presentan á veces el mismo color, debido á las proyecciones del líquido; este color puede desaparecer al cabo de algún tiempo, pero persiste algunas horas cuando menos. Las materias vomitadas tienen á menudo un color pardo-amarillento; á veces observáse en ellas puntos azules cuando contienen cuerpos amiláceos (pan, etc.).

El envenenamiento agudo por el iodo que termina por la muerte, va acompañado de síntomas gastro-entéricos muy marcados; en la autopsia encuéntrase las mucosas del tubo digestivo en parte coloreadas y en parte desnudas y con induraciones, cuyo borde tiene un color rojo-moreno. El iodo ingerido en el estado libre, casi no puede penetrar en este estado en la circulación; es preciso que se transforme primero en ioduro de potasio ó de sodio, al lado de los cuales siempre se produce un iodato de una ú otra base alcalina. Si el envenenamiento no concluye por la muerte, debe esperarse que el veneno se elimine del cuerpo en forma de una de las combinaciones que acabamos de citar. En efecto, el Dr. Rees y otros han encontrado iodatos en la orina, lo que no concuerda con los experimentos de Rabuteau, según los cuales, los iodatos introducidos en el cuerpo se reducen á ioduros y se eliminan en esta forma. Una parte del iodo podrá encontrarse en la orina excretada poco después de su ingestión; el sudor contendrá al cabo de muy poco tiempo cantidades notables.

Por lo demás, la eliminación completa del iodo siempre es lenta, lo que puede explicarse del modo siguiente: todos los humores de la



economía eliminan el iodo. Ahora bien: los hay, como la saliva, la bilis, la leche y las aguas del amnios, que no se han excretado en totalidad antes de que haya tenido tiempo de producirse una reabsorción parcial del ioduro; en este caso se encuentran sobre todo los humores derramados en el tubo digestivo; por eso no es extraño que en las heces sólo se encuentren huellas de compuestos iodados. La investigación de este metaloide en los órganos glandulares, como el hígado, el páncreas, los riñones, etc., está, pues, perfectamente justificada.

Nada puede decirse en general respecto á la acción de los ioduros de los metales tóxicos; los hay en quienes domina el efecto del metal; admítase, sin embargo, que parte de estas sales se descompone y el iodo se absorbe en el estado de ioduro de sodio ó de potasio, por lo cual se deberá buscar en estos casos, igualmente que en estas combinaciones, en las orinas y en los órganos glandulares.

Los cuerpos pertenecientes al tercer grupo no producen la muerte sino cuando se administran en solución muy concentrada; en tales casos debemos esperar que las paredes estomacales é intestinales estarán fuertemente hiperemiadas. No nos ocuparemos de la intoxicación crónica; solamente diremos que la orina y el sudor siguen conteniendo compuestos iodados muchas veces bastante tiempo después de la última ingestión del compuesto iodado.

El Dr. Wolff (*Med. chron. Manc.*, 1887) ha publicado un caso de muerte de una señora por el uso del ioduro de potasio. El preparado era puro. La enferma tenía cincuenta y ocho años y estaba en tratamiento de una nefritis subaguda. En dos días había tomado nada más que 2,50 gramos de ioduro de potasio, pequeña dosis quizá sólo contraindicada por el estado de los riñones. Al segundo día tuvo un coriza grave con formación de pústulas en la nariz; después se le hincharon el rostro, los labios, los párpados y las mejillas. La conjuntiva irritada manaba pus. Cubrióse la piel con un eritema y pápulas, pústulas, ampollas y costras; algunos botones de acné invadieron la cara, el cuello y el rostro. Sin embargo, predominaban las ampollas y estaban llenas de un líquido purulento y rojizo. Las mucosas estaban enrojecidas, y se quedó afónica. Las orinas no dieron huellas de ioduro. Al cuarto día comenzó á ulcerarse la piel, sobrevino diarrea sanguinolenta y se formó una escara en el sacro. En los días sucesivos se presentó el colapso, aumentó la diarrea lo mismo que el estupor, aparecieron parálisis de los esfínteres, y al octavo día murió. No se permitió la autopsia, pero todo hace creer que si los riñones estaban enfermos, el ioduro no se eliminó y, por consiguiente, se acumuló en la sangre y provocó el envenenamiento. Merece estudiarse la bella monografía del profesor italiano Pellacani, titulada *Sulla tossicologia del jodio e d'alcuni suoi preparati* (Milán, 1884).

La economía ¿contiene normalmente iodo? Suponiendo que este metaloide halógeno sea un elemento normal del cuerpo, se encuentra en todo caso en cantidad tan pequeña, que es inútil tenerla en cuenta en una investigación toxicológica. El iodo, como el bromo, puede encontrarse mucho después de la muerte; y lo dicho para el segundo conviene también para el primero.

Se buscará el iodo en los restos de alimentos, materias vomitadas, contenido del tubo digestivo y, sobre todo, en las secreciones de ciertas glándulas (saliva, etc.). Debemos asegurarnos ante todo, como con el bromo, de si la materia sometida al ensayo da iodo sin añadir ningún reactivo. Se reconocerá este metaloide por su vapor violeta azulado, si existe en gran cantidad; y si se encuentra en pequeña proporción, por el color azul que los vapores que se desprenden comunican á una tira de papel impregnado de engrudo de almidón. No se puede recomendar el agotamiento de las materias por el sulfuro de carbono sino cuando están secas, es decir, en forma de polvo. Si de este modo ya no se encuentra iodo libre (lo cual ocurrirá casi siempre), debemos proceder á la investigación del iodo combinado, como hemos dicho para el bromo. Lo propio haremos tratándose de los órganos parenquimatosos, de la orina, etc. En estos casos es conveniente destruir primero las materias orgánicas por calcinación con el nitrato de sodio, operación que podrá hacerse según las reglas indicadas á propósito de la investigación de la potasa, pero cuidando de mantener la temperatura lo más baja que sea posible.

Se puede mezclar con un exceso de carbón y calcinar el residuo de la detonación que se ha obtenido después de añadir nitrato de potasio. Se agota la masa salina por el alcohol, que disuelve el ioduro y el iodato de sodio (que, sin embargo, debería estar ya descompuesto), y se sobresatura después con precaución por el ácido sulfúrico diluido. Se puede tapar la boca del frasco con papel de filtro impregnado de engrudo de almidón, porque cuando la temperatura se eleva demasiado, durante la neutralización por el ácido sulfúrico, pónense en libertad los vapores de iodo al propio tiempo que se desprende el ácido carbónico, los cuales pueden reconocerse también en que ponen azul el papel antedicho. Si se quiere hacer un ensayo preliminar para el iodo, se mezcla una parte de la solución sobresaturada por el ácido con algunas gotas de cloruro férrico, de ácido nítrico rutilante ó de agua de cloro, y se agita con cloroformo ó sulfuro de carbono. El iodo se disuelve en estos reactivos y los tiñe de rojo violeta, color que se hace muy visible cuando se ha depositado la capa del disolvente. Un líquido contiene á menudo á la vez bromuros y ioduros, cuya presencia se puede descubrir con el mismo reactivo. Se añade al líquido sulfuro de carbono y gota á gota una solución de cloro muy diluida, ó de cloruro férrico.



co, ó mejor aún de nitrito potásico y ácido sulfúrico. Se obtiene primero el color violeta del iodo, que desaparece por adición de mayor cantidad de agua de cloro y la agitación, siendo reemplazado por el color amarillo debido al bromo.

Se somete á la destilación, añadiéndole un poco de bicromato de potasio ó bióxido de manganeso, la mayor parte del líquido mezclado con el ácido sulfúrico. En el caso de que haya notable cantidad de iodo, los vapores que se desprenden ofrecen el color violeta característico del vapor de este metaloide; el líquido destilado y condensado debe tener un color amarillo pardo, y si hay mucho iodo deberá contener en suspensión una parte de este último en forma de lentejuelas de color de grafito. Deberá encontrarse también estas últimas en el cuello del matraz ó en los tubos de cristal donde se condensan los productos de la destilación. Agitando una parte de lo destilado con el sulfuro de carbono ó el cloroformo, deberá observarse el fenómeno descrito anteriormente; añadiendo engrudo de almidón á otra parte del líquido destilado, se obtendrá el color azul del ioduro de almidón. Pero faltan estas reacciones si el cuerpo sometido á la destilación contiene bastante cloro para que todo el iodo se haya transformado en cloruro de iodo. Para reconocer el iodo en este último caso deberá añadirse al producto destilado potasa hasta que se ponga incoloro, evaporar á sequedad, calcinar el residuo, redisolverlo y ensayar como hemos dicho anteriormente la disolución no muy diluida con el percloruro de hierro (ó el nitrato de potasio y un ácido, ó el agua de cloro) y el sulfuro de carbono (ó el cloroformo). En este ensayo debe procurarse no añadir sino la cantidad de agua de cloro ó de plata oxidante necesaria para poner el iodo en libertad; un exceso de estos reactivos lo transforma en una combinación química, y la solución se decolora en el sulfuro de carbono ó el cloroformo. El residuo calcinado, preparado como acabamos de decir, se disuelve en agua, se neutraliza con ácido nítrico diluido, y debe dar con el nitrato de plata un precipitado amarillento, con el nitrato de plomo y el nitrato de protóxido de talio un precipitado amarillo de limón, con la solución de sublimado un precipitado rojo y con el nitrato de protóxido de mercurio un precipitado verde-amarillento. Debe procurarse evitar un exceso de estos reactivos. Con el nitrato de protóxido de paladio se forma un precipitado negro. Las sales de protóxido de cobre dan un precipitado blanco. Lo dicho respecto á la investigación del bromo en la orina conviene también para la del iodo en este líquido. Tampoco en este caso debe ponerse nunca el iodo en libertad por el agua de cloro en la orina, sino separarlo por agitación con el cloroformo, etc.

En el caso de la presencia de muy poco iodo junto con mucho cloro, el residuo de la calcinación que se ha obtenido con el líquido

concentrado de la destilación mezclado con la potasa, podría mezclarse con un poco de nitrato de plata después de disuelto en el agua y ligeramente acidificado con el ácido nítrico el líquido condensado de la destilación (es decir, su residuo). Cuando se opera por precipitación fraccionada, el iodo se precipita antes que el cloro y que el bromo. El ioduro de plata que se forma es muy difícilmente soluble en el amoníaco cáustico; pero cuando se le calienta con el ácido nítrico moderadamente concentrado, se descompone y se disuelve, y el líquido se colorea de parduzco. Calcinando fuertemente con el carbonato sódico, el ioduro de plata debe descomponerse en ioduro de sodio y plata. Sepárase el primero disolviéndolo en agua, y en la solución neutralizada por el ácido sulfúrico se puede poner en libertad el iodo por medio de las sustancias anteriormente indicadas, á fin de apreciar después su presencia por el sulfuro de carbono (ó el cloroformo) ó el engrudo de almidón. Por último, de un residuo calcinado rico en cloro y pobre en iodo — después de haberlo disuelto en mucha agua y sobresaturarlo ligeramente por el ácido clorhídrico — se podría precipitar el iodo por el protocloruro de paladio ó el nitrato de protóxido de paladio. Pero la precipitación del ioduro de paladio pardo-negruczo debe hacerse en un líquido muy diluido. Si se calcina el precipitado, da paladio metálico y vapores de iodo. El cloro y el bromo no precipitan en soluciones diluidas por las sales de protóxido de paladio. Las sales de talio y plomo precipitan también el iodo de la solución muy diluida de los ioduros.

El precipitado de ioduro de paladio obtenido con una cantidad conocida de la sustancia que se ensaya, puede también emplearse para la dosificación del iodo. Con este objeto se filtra, al cabo de veinticuatro horas de reposo, en un filtro de papel sueco; se lava primero con agua, después con alcohol y por último con éter, se deseca á 70 ú 80° á lo sumo, y se pesa. Después se quema el filtro, se calcina y se pesa el paladio reducido. Cien partes de ioduro de paladio corresponden á 68,67 de iodo. El Dr. Hilger ha recomendado para la dosificación de los ioduros en la orina una solución de protocloruro de paladio, en la cual 10 centímetros cúbicos fijan 0,0119 gramos de iodo. Se calientan 10 á 20 centímetros cúbicos de esta solución al baño maría en un matraz provisto de un tapón de cristal, y la orina acidificada con el ácido clorhídrico se vierte poco á poco hasta que se haya precipitado todo el paladio en el estado de ioduro. Para reconocer lo ocurrido, se filtra de vez en cuando y se ensaya el líquido filtrado. Por la cantidad de orina empleada se calcula su riqueza de iodo.

Si tuviese bromo, se eliminaría el iodo con este último durante la acción del cloro sobre el precipitado argéntico, y á fin de que la dosificación del bromo fuese exacta, debería emplearse entonces el líquido