



ACADEMIA NACIONAL
de
FARMACIA

Discursos

leídos en la recepción
del

Académico de Honor

D. Juan Casas Fernández

Madrid

26 de noviembre de 1932

**INVESTIGACIONES QUÍMICAS EN
INTOXICACIONES ALIMENTICIAS**

ACADEMIA NACIONAL DE FARMACIA

DISCURSO

leído en la recepción del Académico de Honor

D. Juan Casas Fernández

Premio primero del Certamen Científico Hispanoamericano
del Centenario de la Facultad de Farmacia

TEMA:

Investigaciones químicas en intoxicaciones alimenticias

Y

CONTESTACION

del Académico de número y Bibliotecario de la Corporación

Dr. D. Rafael Roldán Guerrero

26 DE NOVIEMBRE DE 1932

SEÑOR PRESIDENTE:

SEÑORES ACADÉMICOS:

Ajustándome al molde-patrón que rige la contextura externa de los discursos de recepción académica, el mío ha de constar de dos partes: el preámbulo y el texto. Respecto a la primera, recuerdo haber oído decir a Carracido, en el Paraninfo de la Universidad de Granada, que él no era partidario de los exordios, pero que había ocasiones, excepcionalmente, en que motivos superiores obligaban al disertante en sentido contrario; para justificar la excepción improvisó una deliciosa salutación que dejó maravillado al auditorio.

Además de que es ley de cortesía, avalorada por la fuerza de la costumbre, en ningún caso encontraría yo más justificada la excepción que en el presente. El hecho de ser la primera solemnidad de esta índole que se celebra en la novísima Academia Nacional de Farmacia, nueva por su nombre y por su espíritu, a pesar de ser la más vieja Entidad profesional, por sí solo es motivo más que suficiente para que una pluma más aventajada que la mía hiciera un elogio de los altos merecimientos conquistados en su constante labor de cultura; y, en el elogio, dedicar siquiera un recuerdo a los grandes hombres que con su esfuerzo y con su inteligencia han contribuido, durante tantos años, a mantener y fomentar los prestigios ganados y alcanzar otros hasta conseguir las dignidades que hoy merece.

Y en el molde a que antes me refería, esta parte vendría a sustituir, en este caso particular, a la que es norma hacer refiriéndose al Académico cuya vacante se ocupa, y mucho más grata, ya que iría libre del pesar que supone leer la necrología de un maestro o de un amigo en un acto de tanto disfrute espiritual.

Yo quisiera, aunque no fuera más que para este acto, tener la elocuencia de aquel gran maestro, para poder desarrollar esta idea tal como la siento; pero, ni tengo condiciones para ello, ni mi situación es tan fácil como a primera vista parece; en los Estatutos de esta Corporación, publicados en 1927, leo la relación de sus miembros, y entre los de honor figuran, aparte otros, Carracido, Pulido, Chicote...; comprenderéis que para mí sea motivo de turbación, y no de orgullo, encontrarme con ese mismo título. Esto me obliga a hacer una cosa que yo no puedo hacer, que no la sé hacer, y me presento ante vosotros contento por tanto honor, pero

con el ánimo conturbado por no poder corresponder a vuestra atención demostrando públicamente que lo he merecido.

* * *

Para cumplir con el precepto que ordena leer un discurso en este acto, pensaba, y hubiera sido mi deseo, traer algo que encajara más propiamente en el patrón de que hablé al principio; pero las circunstancias que rodean mi ingreso me han obligado a que el tema sea el mismo por cuyo motivo ostento el cargo.

Aunque esté en la memoria de todos, voy a recordar el porqué soy Académico de honor y por qué estoy yo aquí en estos momentos.

Con motivo del Centenario de la Facultad de Farmacia de Madrid, se anunciaron unos premios para el Certamen Científico, al que tuve la tranquilidad de concurrir, en busca de un poco de gloria y... de lo otro. El Jurado, que debió ser muy bueno, me adjudicó el primer premio, y aquí empezaron mis apuros y preocupaciones, pues al poco tiempo me encontré con un diploma muy bonito, un título de Académico de honor y 3.000 pesetas, que no sabía qué hacer con ellas, más una serie de agasajos y atenciones que me tenían totalmente apabullado.

Aquello pasó, y de todo, incluso de las 3.000 pesetas, ya no quedaba más que el recuerdo, gratisimo, eso sí, y los títulos colgados en mi despacho, en los que tengo la vanidad de recrearme todos los días y vivir alguno de aquellos deliciosos momentos.

Pero al Presidente de la Academia, que es tan bueno como lo fué el Jurado y me trata con igual benevolencia, se le ocurre ofrecerme la primera recepción en este Organismo después de aceptado su nuevo nombre. Para mí las indicaciones del Dr. Zúñiga son mandatos y... obedecer es cortesía. Concretamente: una nueva deferencia que agradecer, y ya son muchas, con recrudescimiento de mis apuros y preocupaciones.

Y, en estas condiciones, habría sido poco consecuente si para esta recepción, como tal Académico de honor, no hubiera venido acompañado por el trabajo que me rindió tan alta dignidad; yo os ruego me perdonéis si, por su forma o por su fondo, no es del todo propio para un acto de esta naturaleza; pero creo sinceramente que no lo haría bien si no os lo dedicara a vosotros y prescindiese hoy de él; pecaría de ingratitud si no lo exhibiera en esta mi primera actuación académica.

* * *

Antes de seguir adelante quiero dirigir un saludo cordialísimo a la Academia Nacional de Farmacia en la persona de su ilustre Presidente; saludo que lleva consigo toda la efusión de que es capaz un alma agradecida, y que lleva, asimismo, un abrazo de amistad para todos los Sres. Académicos, por cuya benevolencia me siento entre ellos.

INVESTIGACIONES QUÍMICAS EN INTOXICACIONES ALIMENTICIAS

INTRODUCCION

Si difícil es precisar el verdadero alcance del concepto de intoxicación en general, materia sobre la que han discernido numerosos autores de reconocida nombradía sin llegar a concretarlo, bastante menos fácil resulta circunscribir, dentro de la amplitud de este concepto genérico, el que corresponde a la intoxicación alimenticia.

Podría definirse la intoxicación como la consecuencia de actuar un veneno en el organismo. Pero hay muchas sustancias que, sin ser venenosas ordinariamente, alcanzan esta categoría en determinadas circunstancias, y otras que, reconocidas como tales, son toleradas, en ocasiones especiales, cual si no lo fueran. En estos casos juegan papel principal la dosis, la idiosincrasia del individuo y la habituación, ya sea lenta o rápida; esta última forma recibe el nombre especial de taquisínecia.

Por eso precisamente resulta casi imposible fijar el equivalente tóxico, o unidad de medida, de la actividad de un veneno, representado por la dosis mínima que, inyectada en las venas, es capaz de matar un kilo de animal, ya que, en las distintas especies, ejercen acciones muy diversas los otros factores.

Son muchas las definiciones que se han hecho para explicar concisamente lo que se entiende por veneno. Una de las más acertadas, a nuestro modesto entender, es la de Lewin, que dice: "Los venenos son sustancias químicas no organizadas, o cuerpos organizados, que desarrollan compuestos químicos, los cuales, aplicados o introducidos en el cuerpo humano, pueden originar una enfermedad, o la muerte, en condiciones bien determinadas."

Evidentemente, intoxicación alimenticia será aquella en la que el veneno que la produce tenga su origen en un alimento; pero esto considerado en su más amplio sentido.

No compartimos el criterio sustentado por algunos autores de referir exclusivamente esta clase de envenenamientos a aquellos que, siendo parecidos a los de naturaleza química, y consecutivos

a la ingestión de un alimento, no se aprecie en él, por la investigación, la presencia de un veneno químico.

No podemos, tampoco, aceptar de plano la afirmación de que las intoxicaciones alimenticias son del dominio exclusivo de la Bacteriología. Nosotros entendemos, a tenor de lo dicho y con la amplitud ya señalada, que en las intoxicaciones de origen alimenticio tendremos necesidad de estudiar todas las causas que puedan motivar la presencia de un tóxico en un alimento, excluyendo, naturalmente, aquellas derivadas de un hecho voluntario para la consecución de un acto criminal o suicida, en cuyo caso dejaría de ser un envenenamiento alimenticio; pero siempre que el veneno se encuentre en el alimento, bien porque deba su origen a productos contenidos en él, o bien por consecuencia de manipulaciones con él realizadas, debe considerarse como una verdadera intoxicación alimenticia.

Consecuente con este criterio, y para el desarrollo metódico de las materias a estudiar, dividiremos el trabajo en dos partes: primera, *Causas que motivan las intoxicaciones alimenticias*, y segunda, *Investigaciones a practicar en las intoxicaciones alimenticias*.

A su vez, dividiremos la primera parte en cuatro capítulos: 1.º Intoxicaciones producidas por alimentos naturales, comprendiendo aquellas sustancias alimenticias que contienen el tóxico formado o que puede formarse por los productos contenidos en ellas; 2.º Intoxicaciones producidas por adulteración de los alimentos, estudiando la sofisticación propiamente dicha, el empleo de sustancias conservadoras y otros casos especiales; 3.º Intoxicaciones provocadas por alteración de los alimentos, ya sea por alteración química del alimento en sí o por productos químicos elaborados por agentes microbianos, y 4.º Intoxicaciones debidas a las vasijas y utensilios con que se elaboran y donde se conservan los alimentos.

En la segunda parte estudiaremos las investigaciones que deben practicarse, según se trate del individuo intoxicado (vómitos, heces y orina) o del cadáver (estómago, intestino y sus contenidos, hígado, etc.), en los restos de alimentos no ingeridos y en los útiles y vasijas de elaboración y conservación.

PRIMERA PARTE

Causas que motivan las intoxicaciones alimenticias.

I. *Intoxicaciones producidas por alimentos naturales.*

Nos referimos en este caso a los envenenamientos que tienen su origen en aquellos productos venenosos que se encuentran formados en las sustancias alimenticias o que son capaces de formarse merced a cuerpos contenidos en ellas.

Hemos de fijar nuestra atención preferentemente en el ácido cianhídrico, elaborado a expensas de los glucósidos cianhídricos y sustancias cianogénicas contenidas en los vegetales; en la solanina que se encuentra en las patatas germinadas, en los productos tóxicos que acompañan a determinadas especies de hongos, y en el alcohol, cuyo abuso produce verdaderos envenenamientos.

El ácido cianhídrico no se encuentra formado en los materiales de origen vegetal que pueden servirnos de alimento; pero puede, sin embargo, desarrollarse gracias a ciertos productos que en circunstancias determinadas lo elaboran. Así en la semilla de almendra amarga, de tan corriente uso, especialmente en confitería, existe un glucósido, la amigdalina, que en presencia de la emulsina, contenida también en la almendra, y del agua, da ácido cianhídrico. Otro tanto sucede con la faseolunatina, glucósido de la semilla de algunas variedades del *Phaseolus lunatus* (fig. 1), al ser hidrolizado por una diastasa, faseosaponina, que le acompaña. Los huesos de cereza, de melocotón, ciruela, la raíz de Manioc, etc., contienen también glucósidos cianhídricos.

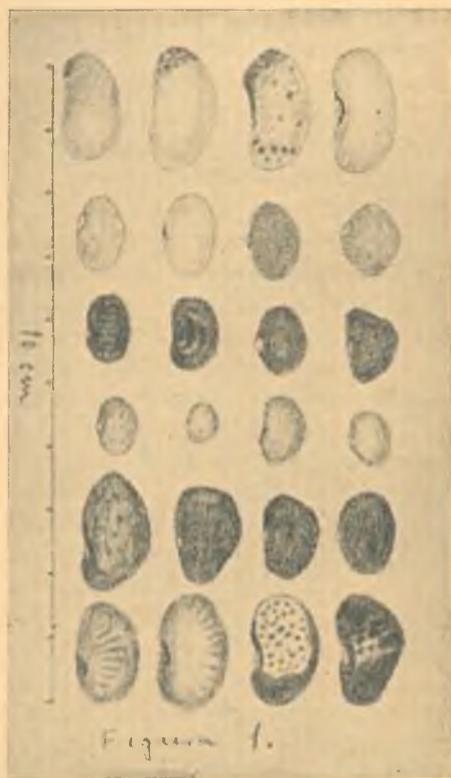


Fig. 1. Diversas variedades cianogénicas de *Phaseolus lunatus*.

El Kirsch, bebida preparada por destilación de las cerezas fermentadas, ha dado ocasión a intoxicaciones, si bien éstas merecen estudiarse entre las originadas por falsificación, ya que aquél sólo contiene de 30 a 100 miligramos de ácido cianhídrico por litro, y el hecho de haber mayor cantidad supone que fué falsificado con agua de laurel cerezo o preparado con hojas de laurel cerezo maceradas en alcohol.

En Francia está prohibida la venta de productos que den por el análisis más de 20 miligramos de ácido cianhídrico por cada 100 gramos.

Kohn-Abrest propone que se prohíba como alimento el uso de "las semillas, las raíces, las tortas, los productos farináceos cianhídricos que dejen en libertad más de 0,01 gramos por 100 de ácido cianhídrico".

La dosis tóxica, según Thoinot, es de 5 a 7 centigramos, no siendo, por tanto, el más violento de los venenos conocidos, pero sí uno de los más rápidos en sus efectos.

Las patatas, de consumo tan extraordinario como alimento, pueden producir intoxicaciones, aunque, afortunadamente, no son muy frecuentes.

El producto tóxico es la solanina, alcaloide de función compleja, según unos; glucósido, según otros, que resulta de la asociación de la glucosa con la solanidina, que es un verdadero alcaloide.

Aunque normalmente la solanina está localizada en las bayas y en los tubérculos aéreos, puede, sin embargo, encontrarse en los tubérculos subterráneos. Cuando las patatas están expuestas durante algún tiempo a la luz solar, o sencillamente a la luz difusa, se desenvuelve en la parte que más directamente sufrió la acción de la luz un principio acre de gusto desagradable. Aislándolas en sitio oscuro desaparece la acritud y el color verde que tomaron; pero en la germinación se acumula la solanina en los pequeños tubérculos que se forman, llegando éstos a contener hasta 5 por 100. Es entonces cuando se provocaría el envenenamiento.

La toxicidad de la solanina ha sido observada por Desfosses y otros autores en el perro y el conejo: el primero, que vomita pronto el veneno, soporta de 10 a 40 centigramos; el segundo, que no vomita, muere con 5 a 10 centigramos. En terapéutica se usa a dosis de 30-40 centigramos por día.

En la investigación habremos de buscar también la solanidina, ya que los ácidos pueden desdoblarse la solanina en glucosa y solanidina.

Los hongos alimenticios han dado ocasión a multitud de envenenamientos, muchos de ellos mortales. La causa ha sido confundir las especies comestibles con las venenosas; su distinción sólo cabe hacerla por los caracteres botánicos; sin embargo, Mangín, en nombre de Barlot, dió a conocer en la Academia de Ciencias, en 1921, el clo-roantimoniato de metilo como reactivo para distinguir unos de otros.

Algunas intoxicaciones son debidas, no a los productos venenosos, que después estudiaremos, sino a ciertas criptomainas (Houdé) producidas en hongos comestibles durante la putrefacción, especialmente en los recolectados ya adultos, y cuyos envenenamientos son análogos a los ocasionados por carnes averiadas, hecho comprobado por Weiss. Rondot atribuye estos mismos efectos a conservas de hongos mal preparadas.

Sartory cita un caso muy extraño de envenenamiento por un hongo que había vivido en terreno donde estaba enterrado un animal.

La intoxicación por los venenosos es debida a distintas sustancias: en primer término figura la muscarina (hidrato de trimetilaminoetanal), alcaloide descubierto por Schmiedeberg y Kopp, y que se encuentra formado en algunas especies del género *Amanita*, especialmente el *A. muscaria* y el *A. pantherina*. El *Amanita muscaria* contiene, además, otra sustancia llamada micetoatropina. La muscarina se encuentra en la proporción media de 0,016 gramos por ciento de hongo, según Harmsenn, aunque desigualmente repartida. Aquellos mismos autores descubrieron en el *Agaricus muscarius* otro alcaloide, que designaron con el nombre de amanitina, y que al principio se creyó fuera la misma muscarina; pero se comprobó después que difiere de ella por algunas de sus propiedades químicas y fisiológicas.

Kobert, en 1891, encontró en el *Amanita phalloides*, *A. mappa* y *Volvaria viperina*, una toxialbúmina, que llamó phallina, y más tarde, en 1906, demostró que en el *Amanita phalloides* existían dos principios tóxicos: una amanita hemolisima, la phallina, y una amanita toxina.

Al ácido helvélico separado por Böhm y Kulze de la *Helvella esculenta* le han asignado también propiedades hemolíticas.

Aunque todos ellos son venenos muy tóxicos, son más graves las intoxicaciones por la phallina que por la muscarina, si bien la primera es destruída por el calor.

Es muy difícil precisar la dosis tóxica de estos hongos; sin embargo, afirma Wurtz que "son precisos de uno a cinco gramos de *Amanita bulbosa* para producir la muerte de un cordero en veinte a cuarenta minutos; cuatro gramos bastan para matar un gato, y 20 ó 25 gramos para acabar con un perro". Harmsen dice que la dosis media mortal de muscarina para un hombre es, aproximadamente, de 0,525 gramos. Roch asegura que hacen falta cuatro kilos de *Amanita muscaria* para matar un adulto. Hanford cita un caso en el que un hombre que había ingerido unos cien gramos de setas venenosas sucumbió, así como una hija suya, que sólo había comido medio hongo.

Hay citados infinidad de envenenamientos de esta clase. Chauvet hace notar que sólo desde el 19 de agosto hasta el 17 de septiembre de 1912 se señalaron 271 intoxicaciones por hongos, con 96 defunciones, y en 1913, desde agosto a noviembre, 300, con más de 100 casos de muerte.

Con hongos que contienen sustancias hemolíticas termoestables, las más salientes son las reseñadas por Koppel y por Hockhauf, provocadas por el *Gyromitra esculenta*.

Trastornos gastrointestinales son producidos por distintas especies de los géneros *Russula* y *Lactarius*. Entre las primeras tenemos el *R. rubra*, *R. cuprea* y *R. nítida*, citadas por Krombholz, y la *R. emética*, por Kraff y Guillot.

Goldmann estudia 11 casos, con tres defunciones, por el *Lactarius torminosus*.

El *Tricholoma nigrum* es descrito por Courtet como causante de intoxicación en ocho personas.

Barbier, Butignot, Hetier, Grandjean y Sartory refieren envenenamientos por el *Entoloma lividum*, siendo de notar los de este último autor, que en un sólo año conoce 66 casos, con una defunción.

El *Pleurotus olearius* ha producido cólicos en los casos estudiados por Planchón, Harlay y Paulet.

También es considerado como tóxico, a la vista de los casos relatados por Menier, el *Lepiota helveola*.

Schröter señala al *Boletus luridus* causante de la intoxicación de cinco personas, y Schreibert da cuenta de seis casos por este mismo hongo.

Thurin sospecha la presencia de una sustancia parecida al ácido helvético en el *Peziza coronaria* después de una intoxicación sufrida por él mismo.

De los hongos que producen trastornos del sistema nervioso ocupa un lugar preferente el *Amanita muscaria*. De los numerosos casos estudiados y descritos por Gillot, Courtet, Sartory, Souché, Mantner y otros se deduce que en un 98 por 100 de ellos se llegó a la curación. Roch presenta una estadística de 60 casos producidos por el *Amanita pantherina*, con 12 defunciones, o sea el 20 por 100.

Se ha dicho antes que las intoxicaciones más terribles eran las debidas a la phallina; esta *Amanita hemolisina* se encuentra formada especialmente en algunas especies de los géneros *Amanita* y *Volvaria*. Paulet, en 1774, citaba casos de envenenamiento por el *A. phalloides*. Más tarde, Gillot, Lewin, Falk y Roch publican estadísticas, que arrojan como resultado un 63, 80, 75 y 49 por 100 de defunciones, respectivamente.

No es posible reseñar aquí todos los casos citados por multitud de autores; Roch, a la vista de todos ellos, hace el cálculo de mortalidad por diversas especies del mismo género:

Para el <i>A. citrina</i> (y var. <i>mappa</i>).....	44	por ciento.
" " <i>A. verna</i> (y <i>virosa</i>).....	46	"
" " <i>A. phalloides</i>	55	"
" " <i>A. bulbosa</i>	52	"

Del género *Volvaria*, Piccó señala intoxicaciones por la especie vi-

perina, Guillot por la speciosa y Chanel y Clerc por la gloiocephala. Esta clase de envenenamientos son muy parecidos a los anteriores.

Como puede verse, es de un interés especialísimo el estudio de los envenenamientos por hongos al tratar de toxicología de alimentos.

Aunque el envenenamiento por alcohol es más bien un problema de higiene, hemos de estudiarlo en este capítulo, ya que el químico es requerido en algunas ocasiones para dictaminar, y, siguiendo a Lancereaux, lo vamos a referir a tres clases: intoxicación por el vino, intoxicación por los alcoholes, aguardientes, rom, coñac, etc., e intoxicación por el ajeno y licores similares.

Un exceso de vino produce siempre una intoxicación, que puede ser aguda o crónica, no siendo fácil precisar la dosis tóxica, ya que influyen multitud de circunstancias derivadas del sujeto y de la bebida; pero sí parece comprobado que los vinos ácidos o enyesados o los alcoholizados para su mejor conservación son infinitamente más tóxicos que otros naturales, poco ácidos y poco cargados de alcohol y de sales de potasa.

El alcoholismo propiamente dicho es debido a los distintos aguardientes, rom, coñac, etc., que contienen alcoholes diversos, por defectos en su preparación, yendo acompañado el etílico por el propílico, butílico y amílico, principalmente. También contienen en calidad de impurezas sustancias que, como el furfuro, no son inofensivas. Las bebidas fermentadas contienen aldehídos y acetonas diversas.

El absintismo comprende los envenenamientos por el ajeno y demás bebidas que contienen esencias, los amargos y aperitivos, bitter, vermouth, etc. De las esencias que entran en la composición del licor llamado ajeno, la más nociva es el ajeno, y después el hisopo y el hinojo, del grupo epileptizante de Cadeac y Meunier, y de las estupefacientes, la de anís es la que parece ser más narcótica. Hay que tener muy en cuenta la procedencia de esta esencia, pues algunas obtenidas de las badianas falsas son extraordinariamente tóxicas.

Conviene recordar que el alcohol se elimina en parte por la secreción láctea, por la importancia que pueda tener en la lactancia. Hay casos citados de intoxicaciones de lactantes por intermedio de la madre.

En general, puede decirse que la toxicidad de un alcohol es tanto mayor cuanto más elevado sea su punto de ebullición y el número de átomos de carbono que tenga su molécula, a la vista de los estudios de Joffroy y Jerveaux, confirmados por Picaud, Tsukamoto, Darremberg, Linnossier y otros.

Picaud ha determinado el poder tóxico de diferentes alcoholes: considerando como 1 el del etílico, el del metílico sería igual a $2/3$; el del propílico, a 2; el del butílico, a 3, y a 10, el del amílico.

Para Pouchet se produce la muerte con 6 gramos de alcohol etílico por kilogramo de persona.

La dosis tóxica de acetona es de 5 gramos por kilogramo de animal.

II. *Intoxicaciones producidas por adulteración de los alimentos.*

Con un criterio tal vez demasiado amplio estudiaremos en este capítulo los envenenamientos cuya causa se deriva de la sofisticación propiamente dicha, del empleo de sustancias conservadoras y aquellas otras intoxicaciones motivadas por diversas circunstancias fortuitas o accidentales que pueden hacer de un alimento un producto venenoso; es lo que pudiéramos llamar adulteraciones naturales.

Ya hemos visto anteriormente que los vinos alcoholizados y enyesados son más tóxicos que los naturales, y es práctica corriente agregar al vino alcohol y sulfato cálcico con el fin de modificar sus propiedades. Brouardel cita el caso de más de 400 personas intoxicadas con un vino que había sido enyesado en parte con ácido arsenioso por equivocación.

La adición de alcohol al mosto durante la fermentación tiende a evitar la descomposición de toda la glucosa; se añade también al vino ya elaborado para facilitar su conservación o para disimular el aguado.

Para desenesar un vino se emplean sales solubles de bario y de estroncio, de las que siempre quedan en cantidad suficiente para hacerlo más nocivo que antes de la operación.

El ácido oxálico se emplea para avivar el color. El uso de tierras aluminosas o del alumbre para aclarar los vinos y avivar también el color, así como para darles cierta astringencia, hace que lleguen a contener alúmina en proporción que le hace peligroso. La adición de ácidos minerales puede dar ocasión a verdaderas intoxicaciones, por sí y por las impurezas que les acompañen.

También puede contener el vino metales tóxicos, como el plomo y el arsénico, que proceden, respectivamente, de emplear el litargirio para enmascarar su acetificación y de haberle agregado fucsina impura como colorante. A veces se trata de impedir la fermentación con pedazos de plomo. Las botellas limpias con perdigones pueden retener alguno que envenene al vino o vinagre que contenga después. El vino procedente de uvas cuyos viñedos hayan sido tratados por el arseniato de plomo puede contener plomo y arsénico.

Hay infinidad de materias colorantes artificiales capaces de producir intoxicaciones, y por eso la legislación sobre este asunto precisa las que no deben tolerarse.

En la cerveza encontraremos también materias colorantes extrañas; pero las sustancias que más interesan a nuestro objeto son las que se usan en sustitución del lúpulo, entre las que hay algunas que, como el ácido pícrico, la estriocina y otros amargos, son muy tóxicas.

En 1901 describía Bordas una verdadera epidemia de intoxicaciones por la cerveza, cuya causa había descubierto Reynolds en no-

viembre de 1900; la cerveza en cuestión era fabricada con el producto de la sacarificación de residuos amiláceos por ácido sulfúrico impuro y rico en ácido arsenioso; cada litro de cerveza contenía de 0,00013 a 0,02 gramos de arsénico blanco; hubo más de 4.000 personas atacadas.

La sidra puede contener plomo procedente de la neutralización por la cerusa, del exceso de ácido.

En el vinagre hay que vigilar la presencia de ácidos minerales por ellos y por las impurezas que tengan.

Los aguardientes y licores son adulterados con alcoholes que contienen las impurezas ya citadas y con la sacarina para sustituir el azúcar. El uso indebido del agua de laurel cerezo (en el kirsch) y el empleo del nitrobenzeno no deben olvidarse. Se sospecha que una intoxicación, relativamente reciente (1928), en Larache pudiera ser debida a que en la preparación del aguardiente emplearon una esencia de anís obtenida de anís verde, al que acompañaba algún fruto de otra umbelífera extremadamente tóxica.

En el vermouth y bitters encontraremos el salicilato de metilo. cuya toxicidad para el perro es de 0,25 gramos por kilogramo de animal, según Chatin y Guyard.

A los jarabes y bebidas refrescantes, a los productos de confitería, suelen agregárseles sacarina, colorantes nocivos a base de metales tóxicos y cuerpos antisépticos.

Las harinas son adulteradas con sustancias minerales que se encontrarán también en las pastas alimenticias y en el pan. Ogier dice que a veces se le agrega sulfato de zinc. Si a la harina de trigo se le adultera con la de centeno puede contener cornezuelo.

El pan puede contener asimismo plomo procedente de calentar el horno con maderas viejas pintadas; también el plomo puede proceder de los rellenos en las piedras de moler el trigo. En 1865 se produjo por esta causa en Saint-Georges una intoxicación grave, que alcanzó a 350 personas, con más de 15 muertes.

Como caso verdaderamente accidental, el de Saint-Denis, en 1880, en que 288 personas fueron envenenadas por un panadero que mezcló a la harina ácido arsenioso.

También Taylor refiere un caso de mezcla accidental de acetato de plomo en polvo con harina para fabricar pan, con lo que 500 personas fueron intoxicadas.

En las pastas alimenticias coloreadas habrá que tener en cuenta la materia colorante empleada. Otro tanto ocurrirá con los pasteles: el cromato de plomo se le ha usado para simular la yema de huevo, y el protocloruro de estaño para blanquear las harinas.

El minio fué usado para dar color al chocolate, causando gran número de víctimas en Villafranca de los Barros y Villafranca de Guipúzcoa. Con el mismo fin se ha señalado el empleo del bermellón.

Los granos de café de mala calidad se colorean en verde por el sulfato ferroso, por el azul de Prusia y por el índigo y el cromato de

plomo. Las hojas de té se colorean artificialmente en la misma forma.

Los guisantes y demás verduras en conserva se enverdecen con sales de cobre.

En la leche no es frecuente encontrar falsificaciones capaces de provocar envenenamientos; sin embargo, conviene conocer lo que se refiere a los antisépticos que se emplean para evitar posibles alteraciones.

El queso puede contener antisépticos y materias colorantes, mereciendo fijarse particularmente en las sales de cobre agregadas para imitar las manchas verdes en el de Roquefort.

Al aceite de olivas de inferior clase se le agrega cobre para que tome el color verdoso del aceite virgen. A la manteca de vaca, anti-sépticos y materias colorantes.

Los antisépticos más comúnmente empleados son el anhídrido sulfuroso, el ácido salicílico y el ácido bórico, si bien en cantidades que no producen trastornos graves; pero también se emplean el formol, fluoruros, fluoboratos y fluosilicatos, de poder tóxico más elevado; la nivelina, el metabisulfito potásico y el ácido benzoico son de uso corriente.

Para conservar las carnes en los embutidos es quizá donde más se abuse de los antisépticos, que llegan en ocasiones a ser nocivos, ya por ellos mismos o por sus impurezas.

Se conocen casos de intoxicación por comer carne de animales muertos por estricnina. Conviene no olvidar que la estricnina se elimina por la leche; esto mismo ocurre con el arsénico: un niño lactante falleció por haber sido envenenada su madre, y Pouchet encontró el veneno en el cadáver del niño.

El plomo y el arsénico en las carnes de caza puede provenir de haber sido muertos los animales con perdigones.

Asimismo el arsénico en los extractos de carne puede tener su origen en el ácido clorhídrico empleado para su preparación.

De los antisépticos, el ácido bórico y el bórax son marcadamente nocivos; este último puede, además, contener plomo como impureza, por la manera de obtenerlo. Berón señala accidentes por la inyección de menos de un gramo de ácido bórico por día; el organismo lo retiene aproximadamente en la proporción de un 15 por 100, según Wiley, quien ha encontrado en la orina el 81-82 por 100, y el 1 por 100 en las heces.

El ácido salicílico es muy corriente. La dosis tóxica para el perro es de 2 gramos por kilogramo de animal.

La sacarina, que, además de como edulcorante, se emplea como antiséptico, tiene también sus inconvenientes, si bien esta cuestión está muy debatida, a pesar del sinnúmero de trabajos a que ha dado ocasión.

La dosis tóxica de formol no está bien delimitada; se sabe, no obstante, que 5 c. c. ingeridos de una vez son suficientes para producir accidentes, dependiendo en gran parte del grado de dilución.

Los fluoruros alcalinos, los fluoboratos y los fluosilicatos son empleados como antisépticos en las sustancias alimenticias. En la investigación conviene tener presente que el fluor es un elemento constante en el organismo y en multitud de productos de origen natural.

El cloruro sódico empleado en la salmuera y salazones es inofensivo; suele ir acompañado por el nitrato potásico para colorear en rojo, y en algún caso puede formarse nitrito.

Bergeron y Lhote describen un envenenamiento de 26 personas, de las cuales fallecieron dos, por una salmuera para conservar manteca de vaca que contenía una sal de plomo.

Entre las adulteraciones que llamamos naturales tenemos que estudiar, en primer término, las que padecen las aguas de bebida, por su poder corrosivo sobre las tuberías de plomo que las conducen, y que lo solubilizan, adquiriendo propiedades marcadamente tóxicas.

Por esta causa han sido citadas numerosas intoxicaciones; White señala 20 casos; en Desau, en el verano de 1886, fueron envenenadas 92 personas; Proskauer refiere una intoxicación en Kalau en 1888; Helvez cita 34 casos por agua de pozo, cerca de Diepholz; Spitta hace notar cómo una tubería de plomo puede servir normalmente durante mucho tiempo y producir intoxicaciones repentinamente; Fortner da cuenta de una intoxicación producida al cambiar una tubería de plomo por otra nueva.

No concuerdan todos los datos hallados en los distintos casos estudiados para poder apreciar la dosis tóxica del agua que contenga plomo; sin embargo, Steiner dice que debe aceptarse como cantidad máxima de plomo la de 0,7 miligramos por litro, y aunque Klut considera utilizable el agua que contiene menos de 0,3 miligramos por litro, Wolffhügel asegura que debe proibirse su uso, por pequeña que sea la proporción del metal, ya que por su manera de obrar en el organismo y por la propiedad de acumularse le hacen peligroso en todo caso.

El arsénico ha sido señalado también en las aguas de bebida contaminadas por las residuales de fábrica donde se emplean o preparan productos arsenicales.

En Nancy fué intoxicada una familia que vivía en las proximidades de una fábrica de esta naturaleza, caso relatado por Braconnot, que comprobó la presencia del arsénico en el agua que consumieron.

Chevalier refiere que todos los pozos que había en un radio de más de 200 metros fueron envenenados por las aguas residuales de una fábrica de fucsina, y las aguas de estos pozos produjeron accidentes mortales en los individuos que las bebieron.

En Granada ha sido contaminada la capa de agua subterránea que corresponde a la cuenca del pequeño río Beiro, por el que discurren las aguas residuales de la Fábrica de Pólvoras; casi todos los pozos abiertos en esa zona han producido accidentes más o menos graves, mereciendo citarse especialmente una epidemia de trastornos gastrointestinales en los soldados de Artillería, que bebieron agua

de un pozo que existe dentro del mismo cuartel, y de la que participó también el ganado, falleciendo tres caballos en el verano de 1928.

Hugonnenq señala el empleo de fosfatos y superfosfatos en agricultura como causa de la presencia del arsénico en algunas aguas subálveas. Una fábrica de fucsina en Lyon había cargado de arsénico la capa de agua subterránea, y lo mismo puede ocurrir con las fábricas de colores de anilinas.

Haller, en 1901, cita un caso muy curioso de intoxicación debida a la aconitina y provocada por miel de abejas elaborada con productos extraídos de la flor de acónito donde posaban.

Los caracoles, que se alimentan de los vegetales por donde circulan, han dado ocasión a intoxicaciones graves; Polin y Lavit refieren el caso de un hombre de veintiocho años que sucumbió en treinta horas por haber comido caracoles recogidos de la hoja del *Coriaria mirtifolia*.

En Argelia se produjo una grave intoxicación por comer ancas de rana; éstas vivían en sitio donde abundaban milabrideos varios, a las cuales servían de alimento, habiéndose comprobado en los músculos de la rana la presencia de cantaridina.

Bouchardat suscita la posibilidad de envenenamientos con almejas por las sales de cobre recogidas en la cubierta exterior de los barcos.

La leche nos muestra alteraciones en sus condiciones, debidas también a la alimentación del mamífero, pudiendo llegar en algún caso a ser extremadamente nociva. Dice Achard que la leche de vacas alimentadas con residuos de la cebada que procede de la fabricación de la cerveza y con vegetales alterados provoca accidentes tóxicos en los niños de pecho; otro tanto ocurre con la de cabras que comieron vegetales tóxicos. El alcohol, el arsénico y la estricnina, ya citados, pasan a la leche.

Klingemann ha demostrado que la cantidad de alcohol que se elimina por la leche alcanza a 0,35 por 100; Rosemann da la cifra de 0,2 a 0,6 del total de alcohol ingerido, y según Weller, en leche de una vaca alimentada con heces de cebada que había servido para fabricar cerveza, encontró 0,96 por 100 de alcohol.

III. *Intoxicaciones producidas por alteración de los alimentos*

Corresponde estudiar en este capítulo aquellas intoxicaciones que deben su causa a las modificaciones que sufre el alimento, convirtiéndose en producto nocivo, ya sea por una transformación química propiamente dicha, o bien por los productos tóxicos que elaboran determinados agentes microbianos.

En los quesos, por ejemplo, especialmente en los viejos, se produce una sustancia que Waughan denominó tirotoxina, análoga a una ptomaína, capaz de provocar envenenamientos, como uno citado por dicho autor, en el que hubo 30 atacados. Es frecuente también en los

quesos frescos el hecho de que algunas bacterias no patógenas y otras que lo son, transportadas por las moscas, produzcan toxinas, principalmente a temperaturas inferiores a 16°, y se da el caso curioso que la toxicidad del queso se circunscribe al sitio donde se han desarrollado las colonias exclusivamente, siendo, por lo tanto, nocivas solamente las porciones de queso infectadas.

Otro veneno químico de naturaleza parecida a las ptomaínas se desarrolla en los mejillones y almejas, y que Salkowski y Brieger, que fueron los que le aislaron, lo llamaron mitilotoxina. En la epidemia de Wilhelmshaven, en 1885, estudiada por Virchow, fue comprobado este alcaloide.

Entre otras epidemias de intoxicaciones producidas por almejas merecen citarse la de Leith, estudiada por Combe, con 30 casos, y la de Calais, en 1907, por Netter y Ribadeau Dumas, con 13.

Existe asimismo otro veneno alcaloídico producido en las ostras y que ha recibido el nombre de ostreotoxina.

También son comprendidos entre esta clase de venenos el de los embutidos, en los que Baur aisló la neurina, y el del pescado o tomotropina. Brieger ha encontrado la tifotoxina en carnes infestadas por el bacilo tífico.

Pero las intoxicaciones que ofrecen mayor interés, entre las originadas por alteración de las sustancias alimenticias, son las motivadas por agentes microbianos, que pueden desarrollarse, indistintamente, en las que proceden del reino vegetal o del animal.

Por lo que se refiere a estas últimas se creyó en un principio que los envenenamientos consecutivos a la ingestión de carnes alteradas eran debidos a las ptomaínas; pero más tarde ha podido comprobarse que se deben a gérmenes patógenos o a sus productos tóxicos contenidos en ellas. Estudios más recientes acreditan que algunos gérmenes de los más vulgares, normalmente saprofitos, pueden, en condiciones determinadas, producir toxinas de poder tóxico muy elevado.

Aquellas alteraciones de las carnes pueden ser ocasionadas por infecciones intravitales de las reses o después de muertas.

Ulrich ha aislado, en un envenenamiento por pescado, un microbio que él asimila al paratífico B.

En los pasteles de crema ha sido identificado el *Bacillus enteritidis*, al propio tiempo que Netter y Ribadeau Dumas demostraban su presencia, en la sangre de un enfermo atacado, en Saint-Mandé. Este mismo bacilo lo encontró Rolly en unas conservas de habichuelas con las que fueron envenenadas cerca de 250 personas. Baize dice que en cinco años (1900-1905) ha conocido veintidós epidemias provocadas por pasteles de crema. Vaguedes observó en 1904, en Tempelhof, una pequeña epidemia familiar por haber comido un pastel de sémola; Levi y Fernet, en Estrasburgo, otra epidemia familiar idéntica a la anterior.

En una boda en Cholet fueron intoxicados con una crema llamada "royal" 38 personas, y Chantemesse y Rodríguez aislaron de la cre-

ma y de los órganos de una de las víctimas un bacilo paratífico B muy virulento para los animales.

El *Bacillus coli* es muy frecuente en algunos alimentos que han provocado gastroenteritis.

El enterococo de Thiercelin lo demostró Sacquepeé en un tocino salado que había producido una epidemia con 140 casos.

Aunque el *Próteus* es un agente habitual de la putrefacción, Tissier y Martelly aseguran no ser peligroso mientras no se le asocie un microbio patógeno.

El bacilo tífico ha causado epidemias, por intermedio de un alimento, como la de Aldenfingen, que alcanzó a 440 personas, de 727 que habían comido ternera y cerdo, y la de Kloten, en que, de 690 personas que consumieron carne de ternera enferma, 240 fueron atacadas. También se cita el queso como vehículo transmisor del bacilo de Eberth.

Otra forma de intoxicación distinta de esta gastrointestinal es la producida por el *Bacillus botulinus* de Van Ermengen, con sintomatología nerviosa.

Las causas de esta intoxicación son muy diversas; unas veces se trata de salchichas o morcillas que, por su exagerado volumen, han sido deficientemente cocidas; otras, por jamón crudo conservado en salmuera; en otras ocasiones son las conservas de carne habichuelas, guisantes, etc., o las aceitunas, como el caso citado por Dickson, en 1918, en los Estados Unidos. También pueden deber su origen a pescados salados o ahumados, accidentes descritos ya con el nombre de ictiotismo paralítico, pero que Konstansov demostró que el agente productor es idéntico al de Van Ermengen.

En general, puede afirmarse que todos estos alimentos estuvieron algunos meses conservados al abrigo del aire. El veneno segregado por este microbio es análogo a la toxina tetánica.

El paratífus puede ser transmitido también por helados, pasteles, etc.; las moscas son, en general, las encargadas de transportar el germen.

Hay otra clase de intoxicaciones que, como la ya citada en el queso, son producidas por las toxinas elaboradas por agentes microbianos saprofitos, en condiciones adecuadas. Las bacterias sobre carnes, leche, etc., especialmente el *Proteus vulgaris* y *mirabilis* y otras, se desarrollan normalmente; pero al ser colocados estos productos en la nevera, cuya temperatura oscila entre los 6° y 12°, cesa la reproducción y es entonces cuando elaboran la toxina. Parece comprobado que en las carnes poco grasas es donde mejor se desarrollan.

Se ha referido, a este propósito, el caso siguiente: Un médico de Palma de Mallorca, para festejar el día de su santo, había invitado a unos amigos para comer, figurando en el *menu* un plato de langosta; el mismo día recibió de regalo otra langosta, artísticamente adornada, por cuya magnífica presentación prefirió llevar ésta a la

mesa para su familia e invitados; las cocinadas en casa las cedió a la servidumbre, que comió abundantemente. A los criados no les pasó nada; en cambio, bastantes familiares y convidados sufrieron una grave intoxicación. El caso se explica sabiendo que las langostas compradas en casa fueron cocinadas y consumidas en el día, mientras que la del obsequio estaba preparada con anterioridad. La carne de langosta tiene muy poca grasa y, además, estuvo conservada en la nevera hasta el momento oportuno; los que comieron algún trozo en el que no se habían desarrollado colonias tóxicas no sufrieron trastorno alguno.

Cuando a la leche se le agrega agua que contenga bacterias puede ocurrir lo mismo, sobre todo si se le pone algo de bicarbonato, porque el medio alcalino le es favorable.

Las ostras, en la época del desove, producen también trastornos graves; por eso el vulgo dice que no deben comerse en los meses que no tienen R, aunque también pueden ser tóxicas por el agua en que se crían.

Existen otra serie de intoxicaciones producidas por alimentos que, aparentemente al menos, no han sufrido alteración alguna, y así, entre los pescados, tenemos la falsa caranga de las Antillas y la sardina dorada de las Antillas y la del Senegal, que en la época del desove pueden provocar accidentes graves; con la anchoa de Oceanía se han observado envenenamientos en los barcos anclados en Nueva Caledonia.

Los alimentos en conserva son quizá los más susceptibles de alteración, y, por consiguiente, contribuyen en más proporción a causar los trastornos que nos ocupan. Brouardel ha hecho notar un dato muy curioso, y es la producción transitoria de sustancias tóxicas en esta clase de alimentos; es decir, que un alimento que ha causado accidentes un día puede comerse sin peligro al día siguiente, atribuyendo este hecho a que las toxinas elaboradas hayan sido transformadas por ciertos microbios de la putrefacción.

A veces las conservas de todas clases tienen olor y sabor anormal, que, según Bidault y Hinard, es debido, en la mayoría de los casos, a los aros de goma vulcanizada con cloruro de azufre, y a que el hierro del envase, deficientemente estañado, se pone en contacto con el contenido, especialmente en las conservas al aceite.

El *Stafilococcus piógenes aureus* ha sido aislado, con otros microbios, por Wurtz, en una salmuera, y las toxinas elaboradas por ellos pueden, en ciertas condiciones, impregnar la carne que se trata de conservar.

El bacalao salado es invadido por el *Bacilus morrhua* y un alga, *Conothecium Bertheradin*, que pueden comunicarle propiedades tóxicas.

Desde luego, el mayor número de intoxicaciones de esta clase es debido a la carne. Además de las ya citadas podríamos señalar los datos suministrados por Ostertag, en Alemania, que en quince años

conoció 55 epidemias con 2.700 enfermos, de los cuales muchos fallecieron, y los de Van Ermengen, que suma 112 epidemias, con 6.000 enfermos aproximadamente.

Suele atribuirse, en general, a la última comida la causa de la intoxicación, y no es así: a veces puede tener su origen en lo que se comió hasta cuarenta y ocho horas antes de los primeros síntomas.

En este grupo de envenenamientos es precisamente donde, hasta hoy, la Química tiene que ceder su misión investigadora a la Bacteriología; la comprobación de las causas determinantes de una intoxicación de este género sólo puede hacerse por la experimentación fisiológica en algunos casos, y si en ocasiones se recurre a reacciones que, como la aglutinación y la investigación de precipitinas, por ejemplo, son de orden bioquímico, es lo cierto que, en general, se requiere el aislamiento y la identificación del microbio por medios de índole puramente bacteriológica.

IV. *Intoxicaciones debidas a las vasijas en que se elaboran y conservan los alimentos.*

Son conocidos los envenenamientos que han sido motivados por compuestos tóxicos que se forman a expensas de metales que entran en la composición de los utensilios empleados en la fabricación y reposición de sustancias alimenticias.

Los metales que más nos interesan en este aspecto son aquellos que como materia fundamental o como impureza encontramos en los estaños comerciales que se utilizan en la hoja de estaño y en el estañado y soldaduras, en las vasijas metálicas, en los botes de conservas, en el hierro galvanizado y en el barnizado de vasijas de barro.

Independientemente, el cobre constituye la base de muchos útiles de cocina que se usan sin estañar, aunque no debe hacerse. El cobre, en esas condiciones, es atacado por los ácidos orgánicos, formando compuestos solubles que alguna vez pueden ser tóxicos, "si bien—asegura Kohn-Abrest— se ha exagerado mucho sobre la toxicidad de las sales de este metal".

Los estaños comerciales empleados para los fines apuntados anteriormente contienen, en general, un promedio de 98,60 a 99,60 de este metal, pero siempre va acompañado de pequeñas cantidades de cobre y, algunas veces, de plomo, arsénico, antimonio, hierro, zinc, níquel y cobalto.

El empleado para el estañado, según la legislación francesa, no debe tener "más de 0,5 gramos por 100 de plomo, ni más de 1 por 10.000 de arsénico, ni menos de 97 por 100 de estaño, medido al estado de ácido metaestánnico".

Nuestra legislación prohíbe el uso de recipientes de zinc o de hierro galvanizado y los fabricados con plomo, aunque sea parcial-

mente, para contener alimentos, y preceptúa el estañado, como indispensable, en todas las vasijas.

Los esmaltes y barnices de los utensilios metálicos y de barro no cederán plomo al ácido acético.

No debe contener plomo, ni zinc, el caucho con que se fabriquen útiles que estén en contacto con sustancias alimenticias.

El estaño de la hojalata con que se fabriquen vasijas, así como el que se emplee para el estañado y para el papel de hoja de estaño, no contendrá más de una centésima de arsénico ni más del 1 por 100 de plomo, y el que se use para las soldaduras, que se harán exteriormente, no tendrá más de la cifra señalada de arsénico, ni más del 10 por 100 de plomo.

Hay que tener en cuenta que en el reestañado se fijan, por sucesivas operaciones, cantidades notables de plomo, llegando a contener el baño de estaño proporciones considerables de aquel metal.

En los botes de conservas hay que considerar la naturaleza del recipiente y la del producto empleado para la soldadura. Para hacer un cierre hermético sin necesidad de soldadura se recurre a colocar un anillo de sustancias maleables hechas con caucho y óxido de plomo. Además, las pinturas con que se recubren los envases, donde llevan la marca y los datos referentes al contenido, puede mezclarse con éste en el momento de sacarle.

El papel de hoja de estaño, destinado a envolver chocolates, bombones, queso, etc., suele tener la misma composición que el estaño empleado en el estañado; algunas veces se ha encontrado arsénico en proporción superior a la que debe ser tolerada.

Las aleaciones preparadas para la confección de vasijas destinadas a la conservación de materias alimenticias deben ser inatacables por ellas, pero hay algunas que contienen hasta un 10 por 100 de plomo y más cantidad de antimonio agregado para disminuir su ductibilidad. En todo caso, el cobre y el arsénico acompañan, como impureza, a los otros metales.

Es frecuente el uso de vasijas de barro recubiertas interiormente con un barniz hecho a base de óxido de plomo o de galena, que se cuece después. Cuando la cochura ha sido suficiente, el plomo pasa al estado de silicato, el cual resiste bien la acción de los ácidos débiles, como el vinagre; cuando la transformación no ha sido completa, o se ha empleado un producto más fusible, a base de más proporción de plomo, puede pasar más fácilmente este metal a las sustancias alimenticias con que se pone en contacto.

El hierro galvanizado está constituido por una lámina de hierro recubierta por una capa de zinc; éste protege al hierro mejor que el estaño, pero no deben utilizarse vasijas de esta clase para contener productos alimenticios, porque el zinc es más tóxico que el estaño.

También en ocasiones se ha culpado al arsénico procedente de

los colores empleados para teñir los papeles en que se envuelven sustancias alimenticias, como causantes de intoxicación.

Como se deduce de todo lo dicho, los envases y utensilios que sirven para elaborar y recibir productos alimenticios pueden dar origen a intoxicaciones por los metales empleados en su fabricación, y muy principalmente, por el plomo y el arsénico.

SEGUNDA PARTE

Investigaciones a practicar en las intoxicaciones alimenticias.

Conocidos los motivos que pueden ser causa de envenenamientos de origen alimenticio, es lógico deducir que las operaciones necesarias para comprobar la presencia de un tóxico han de recaer sobre materiales de distinta procedencia.

En el individuo intoxicado habrá que operar sobre los vómitos, las heces y la orina principalmente, siendo recogidos a su expulsión espontánea, o bien por lavado de estómago y purgante o enema. En el cadáver operaremos sobre muestra procedente del estómago, intestino y sus contenidos, riñones, hígado, cerebro, sangre, etc., procurando, a ser posible, recoger por cateterismo el contenido de la vejiga, puesto que, como dice Kohn-Abrest, es más fácil encontrar ¹ ₂₀

de miligramo de un alcaloide en 50 c. c. de orina que 10 miligramos del mismo alcaloide en un kilogramo de hígado. Además, en la orina, también, es donde la investigación proporciona mejores resultados, ya que, en su mayor parte, se eliminan por el riñón los venenos minerales, el ácido cianhídrico y los cuerpos fenólicos.

También es necesario tomar muestras de los restos de alimentos no ingeridos y conocer qué útiles o vasijas se han empleado en la conservación y elaboración de los alimentos sospechosos.

No hemos de entrar en el detalle de las normas que deben seguirse para la recolección de las muestras; únicamente hemos de propugnar por la necesidad de que a estas operaciones, incluso a las inhumaciones y autopsias, asista un químico toxicólogo, ya que, durante estas últimas, puede apreciar signos y recoger datos que faciliten extraordinariamente el análisis; ciertos olores y colores, algunos ensayos someros practicados en el acto, pueden dar indicaciones de gran valor, y aun, en algún caso, la demostración definitiva de la presencia de un veneno.

Para conocer la localización del veneno es indispensable que los distintos órganos recogidos lleguen al laboratorio en frascos separados.

Es indispensable, también, que la autoridad que ordene el análisis facilite al analista cuantos datos obren en su poder, para mejor fin. Quiero recordar, a este propósito, el trabajo tan extraordinario que tuve que desarrollar en un caso de intoxicación medicamentosa,

para el que fui nombrado perito, porque el juez se negó a dar el menor detalle; con lo fácil que hubiera sido resolver el problema a la vista de la receta, que conocimos los peritos a los dieciocho días de trabajo y después de resuelto el asunto.

Conviene tener presente que hay muchas sustancias que sufren modificaciones en el organismo, ya sea por oxidación o reducción, y que hacen que se eliminen o se encuentren en los órganos en forma distinta a como se injirieron; así, por ejemplo, los sulfuros, sulfitos e hiposulfitos se transforman en sulfatos; los cianatos, acetatos, formiatos y otros, en carbonatos; los hipocloritos, en cloruros; los fosfitos e hipofosfitos, en fosfatos; el ácido nitrobenzoico, en ácido nitrohipúrico; la bencina, en hidroquinona; el tolueno, en ácido benzoico; el ácido cianhídrico, aunque a la larga y sólo parcialmente, en sulfocianuro.

También precisa no olvidar que hay muchas sustancias tóxicas cuya presencia es normal en el organismo y en los vegetales.

Clasificación de las sustancias venenosas.

En Análisis Toxicológico se dividen los venenos en cuatro grupos, que son:

1.^o Venenos que, en solución ácida, se volatilizan con el vapor de agua.

2.^o Venenos orgánicos, que no se volatilizan en solución ácida, pero que pueden ser extraídos, del producto analizado, por el alcohol ácido.

3.^o Venenos de naturaleza mineral que, en general, no se pueden aislar según los casos anteriores, y

4.^o Venenos que, como los ácidos minerales, el ácido oxálico, clorato potásico y álcalis cáusticos, deben buscarse independientemente de todos los demás.

Ni que decir tiene que en las intoxicaciones que estudiamos queda muy limitado el número de venenos que hay que investigar, ya que, como dijimos al principio, sólo hemos de referirnos al envenenamiento accidental que tiene su origen en productos naturales, en las alteraciones o en las adulteraciones más corrientes, y no al que se haga con fines criminales o suicidio, en cuyo caso tendrían cabida en este estudio todos los venenos conocidos.

Toma de muestra.

Una vez hechas todas las comprobaciones de rigor en estos casos, para cerciorarnos de la seguridad de que no han sufrido manipulación alguna los productos enviados al laboratorio (revisión de precintos, sellos, etc.), se procede a hacer el reparto de la muestra.

Si se trata de vómitos, heces u orina de enfermos, o de órganos

de cadáveres, habrá necesidad de hacer una muestra homogénea tan regular como sea posible, para lo cual se trituran los órganos, desmenuzándolos con pinzas y tijeras niqueladas, o bien con una máquina muy pequeña de picar carne. En todo caso hay que tomar antes el peso de la sustancia.

Cuando se quiera saber la localización del veneno se operará sobre cada órgano independientemente, para lo que es indispensable, como ya se ha dicho, que lleguen al laboratorio en frascos separados.

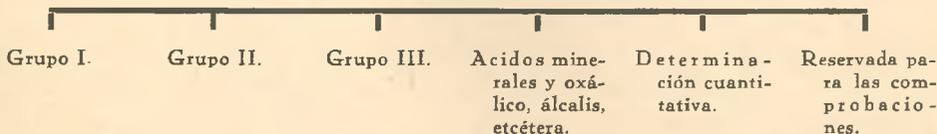
Sabalitschka recomienda hacer el reparto de la muestra, después de ser uniforme, como expresa en el cuadro siguiente:

Totalidad de la sustancia que analizamos

Un tercio para la comprobación posterior de los resultados, que se devuelve al remitente.

Dos tercios para el análisis. De aquí se toma aproximadamente la décima parte para los ensayos preliminares y

el resto se divide en seis partes iguales



Si tenemos escaso material se prescinde de la sexta porción y se practican las comprobaciones, si fueran precisas, sobre el primer tercio separado.

Siempre es conveniente trabajar con la mayor cantidad posible de sustancia a analizar, procurando que en los ensayos preliminares no se gaste más de la décima parte del producto total.

Ensayos preliminares.

De todos los ensayos preliminares recomendados en Toxicología nosotros hemos de ceñirnos a estudiar los que tienen por base una reacción química, y que, al mismo tiempo, se refieren a los tóxicos más corrientemente encontrados en las intoxicaciones que nos ocupan.

Conocidas y anotadas las propiedades organolépticas del producto problema, investigaremos el arsénico, para lo cual se coloca en un tubo de ensayo un poco de zinc y unos centímetros cúbicos de ácido sulfúrico, exentos, naturalmente, de arsénico. En la parte alta del tubo se coloca un tapón de algodón, y encima de la boca se pone un trozo de papel de filtro, sobre el que se deposita, con una

varilla de vidrio, una gota de solución de nitrato de plata (1:1). Si después de estar un rato desprendiéndose el hidrógeno no se nota alteración alguna del nitrato de plata (prueba en blanco), se pone en el tubo una pequeña porción del problema, se vuelve a colocar el tapón de algodón y se renueva el papel de filtro con nueva solución de plata. Si se desprende hidrógeno arsenical, la mancha de nitrato de plata toma color amarillo canario con los bordes negros. Si se humedece la mancha amarilla, se torna en negra en el acto. Cuando continúa el desprendimiento de arsénico, la mancha amarilla es pasajera, y, si el hidrógeno arsenical es escaso, puede ennegrecerse la mancha sin necesidad de añadir agua, si se prolonga la reacción.

Los bromuros y yoduros producen también la coloración amarilla, pero no pasa a negra al añadir el agua; el ácido sulfhídrico da la coloración amarilla o negra; el hidrógeno antimonial, amarillo parduzca, que se ennegrece con el agua, y el hidrógeno fosforado da una reacción muy parecida a la arsenical.

No debe olvidarse nunca hacer la prueba en blanco para comprobar la pureza de los reactivos.

Las sales de plomo y mercurio se ennegrecen por la solución de sulfuro amónico. Si el producto ensayado no tiene coloración muy oscura pueden reconocerse por este medio.

Con lejía de potasa y amoníaco pueden distinguirse las sales mercúricas de las mercuriosas; éstas, con la potasa, se colorean en negro, y aquéllas, en rojo amarillento. Con el amoníaco se ennegrecen las mercuriosas, sin que sufran cambio sensible las mercúricas.

La reacción de Schönbein-Pagenstecher nos revela la presencia probable de ácido cianhídrico y cianuros, si bien no es específica, pues la dan algunos agentes oxidantes.

En un matracito se coloca sustancia problema con solución de ácido tártrico hasta reacción ácida; previamente preparamos un papel de sulfato de cobre y guayaco, empapando tiras de papel de filtro en solución alcohólica reciente, de resina de guayaco al 1:10, y, una vez secas al aire, se humedecen con solución acuosa de sulfato de cobre al 1:1.000. Una tira de papel así preparado se sujeta, mediante un tapón, en el cuello del matraz, y se calienta la mezcla suavemente al baño de María. En presencia de ácido cianhídrico o de un cianuro desdoblable por el ácido tártrico, la tira de papel se colorea de azul o verde azulado; la reacción negativa excluye la presencia de ácido cianhídrico, pero la positiva no la afirma, aunque hace sospechar la posibilidad de que lo haya.

Kohn-Abrest, Villard y Capus han demostrado experimentalmente que algunos derivados barbitúricos, como el veronal, dial y gardenal, son transformados *in vitro* y *post mortem*, más o menos parcialmente, en compuestos cianhídricos, por lo que debe procederse con gran prudencia en estas investigaciones.

El ácido salicílico daría la reacción de los fenoles con el cloruro férrico, violeta azulado, que en solución muy diluída es violeta rojizo.

Investigación de los venenos del primer grupo.

De todos los venenos que se volatilizan con el vapor del agua, estando en solución ácida, los únicos que interesan a nuestro objeto, por haber sido citados en la primera parte, son: el ácido cianhídrico, los alcoholes e impurezas, el nitrobenzeno, el aldehído fórmico y los aceites esenciales.

El tratamiento a seguir es distinto, según la naturaleza del producto analizado.

Si se trata de un líquido acuoso de reacción neutra se acidula con ácido tártrico y se destila; si el líquido fuera ácido se neutraliza con sosa antes de agregar el ácido tártrico. Cuando el líquido sea oleoso se diluye con agua, y se opera como en el primer caso cuando sea una emulsión.

Las sustancias sólidas se desmenuzan todo lo posible, se hace con agua una papilla flúida y entonces se acidula con el tartárico. En todos los casos se destila en un matraz de fondo redondo con refrigerante de Liebig, recogiendo el destilado en un matraz Erlenmeyer, provisto de un tapón con dos orificios, por los que pasan el extremo del refrigerante y un tubo largo que tiende a evitar los malos olores en el laboratorio.

Es preciso estar convencido de que el aparato ni los reactivos que se empleen puedan desprender ninguno de los venenos que se investigan.

Una vez montado el aparato se calienta suavemente, aumentando la temperatura gradualmente, y se vigila con exquisito detenimiento la marcha de la operación, que puede darnos datos de importancia.

El destilado conviene recogerlo en dos porciones, para separar los venenos que destilan antes de 100° de los que lo hacen con el vapor de agua a más temperatura.

Todavía se puede fraccionar más la destilación, con lo cual la separación de los venenos por su volatilidad es más completa, aunque nunca perfecta.

Debemos fijar nuestra atención en el aspecto del destilado, que, si es homogéneo, sólo puede contener venenos solubles en el agua; si no lo es, habrá venenos que flotan o se van al fondo, según su densidad, por ser insolubles. El ácido cianhídrico, diversos alcoholes y el formol se encuentran en el primer caso. Los aceites esenciales ocuparán la parte superior, y el nitrobenzeno, la inferior del destilado. El olor es un dato interesantísimo.

Si de todas estas observaciones se deduce la sospecha de la presencia de un veneno determinado, debe ser éste el primero que se

investigue, procurando emplear la reacción más característica, sin perjuicio de que después se compruebe con otras.

Un caso particular conviene tener presente al estudiar este grupo de venenos, y es que el mercurio puede pasar al destilado, donde se encontrará, en forma muy dividida, ocupando la superficie de aquél, en capa agrisada o precipitado. Este metal no ha sido citado en esta clase de envenenamientos.

Acido cianhídrico.—La distribución del ácido cianhídrico en los distintos órganos no está bien conocida: únicamente se sabe que su difusión por el organismo es muy rápida. Cuando en el tubo digestivo se encuentre en cantidades de cierta consideración puede asegurarse que el veneno ha sido ingerido por vía bucal y no absorbido por la respiratoria, dato muy importante para descartar, en este último caso, la posible intoxicación alimenticia.

Puede reconocerse por la reacción de Schönbein-Pagenstecher, ya citada; pero la conocida reacción del azul de Prusia es extraordinariamente sensible (1: 5.000.000).

A una parte de la primera porción de destilado, que recogimos, se le agrega un poco de lejía de sosa o de potasa, una gota de solución diluída de sulfato ferroso, recién preparada, y otra gota de solución, también diluída, de cloruro férrico; se agita y se calienta a unos 40°, añadiendo después, con cuidado, ácido clorhídrico hasta reacción ácida. Si la cantidad de ácido cianhídrico es considerable, aparece en seguida un precipitado azul; si es escasa, toma el líquido un tinte verde azulado, y al cabo de unas doce horas se separan algunos copos azules que se pueden recoger sobre un filtro.

Para comprobación es útil la reacción del sulfocianuro. En otra porción del primer destilado que se separó se pone lejía de potasa para alcalinizar y se le agrega un poco de sulfuro amónico amarillo, evaporando a sequedad. Al residuo se le agrega poca agua y ácido clorhídrico diluído, filtrando para separar el azufre precipitado. Sobre el líquido filtrado se dejan caer algunas gotas de solución diluída de cloruro férrico, que formará sulfocianuro férrico rojo de distinta intensidad, según la cantidad de cianhídrico que hubiera. Esta reacción es sensible al 1: 4.000.000.

Para reconocer el cianuro de mercurio que no cede su ácido, como los demás cianuros simples, al destilar con tartárico, es preciso añadir al primer destilado agua sulfhídrica reciente y volver a destilar, en cuyo caso queda el ácido cianhídrico en libertad.

Hay algunos cianuros complejos, como el ferrocianuro potásico, que no es tóxico, y cuyo ácido cianhídrico es destilable. Autenrieth ha ideado un método para distinguirlos. Se hace una papilla con el producto que se analiza y agua, se filtra y se investiga la presencia de ferri o ferrocianuro potásico como corrientemente. Si se comprueba que existe alguno, se destila la papilla con mucho bicarbonato sódico, con lo que se evita que se desprenda el cianhídrico de

los cianuros complejos y no impide que destile el libre y el de los cianuros sencillos.

Jacquemin propone desplazar el ácido cianhídrico de los cianuros simples por una corriente de gas carbónico; el ferricianuro y el ferrocianuro no ceden su ácido en estas condiciones.

Para esta operación se hace pasar a través de la papilla de sustancia problema un tubo que conduzca el gas carbónico exento de clorhídrico, por lo que hay que purificarlo haciéndolo pasar por solución de carbonato sódico.

El matraz que contiene el producto se calienta en baño de María a 40° ó 50°, y el ácido cianhídrico que se desprende se recoge en un matracito, donde se ha colocado un poco de agua, cuidando de que el extremo del tubo de desprendimiento quede sumergido.

La dosificación del ácido cianhídrico puede hacerse por gravimetría y volumétricamente. Para hacerla por pesadas es preciso que el destilado esté completamente exento de ácido clorhídrico. Se mide una parte del destilado y se redestila sobre bórax; este nuevo destilado se acidula por ácido nítrico y se precipita por nitrato argéntico; el cianuro de plata precipitado se recoge sobre un filtro tarado, se lava y seca a 100°. Para el cálculo hay que tener en cuenta que una parte de cianuro de plata corresponde a 0,2015 de ácido cianhídrico y a 0,4966 de cianuro potásico.

El método volumétrico, debido a Fordes y Gelis, es como sigue: El ácido cianhídrico recogido por destilación es saturado por potasa en ligero exceso; esta potasa sobrante se elimina por agua carbónica, dejándola caer resbalando suavemente por las paredes del vaso; el líquido no debe quedar alcalino. Se vierte, entonces, gota a gota, solución titulada de iodo, que contiene 12.7 gramos por litro (con yoduro potásico), hasta que una gota de iodo tñña al líquido permanentemente. Si el ácido cianhídrico estuviera en muy pequeña

proporción se empleará la solución de iodo $\frac{N}{100}$. Un centímetro cúbico de la solución $\frac{N}{10}$ corresponde a 0,00135 gramos de ácido cianhídrico. Puede emplearse el agua de almidón como indicador, aunque no es indispensable.

Este procedimiento es muy a propósito para dosificar el ácido cianhídrico en los productos cianogenéticos, previa formación, por maceración en agua y destilación, para operar sobre el destilado. Antes de destilar hay necesidad de agregar ácido clorhídrico para separar todo el cianhídrico formado.

Alcoholes e impurezas.—Siguiendo la marcha general apuntada, los alcoholes serán recogidos con los demás venenos que se volatilizan en la primera destilación.

Para identificar la presencia del alcohol etílico puede emplearse la reacción de Lieben, para lo cual se calienta el líquido problema a 40°-50° y se le agregan unos centímetros cúbicos de solución de

iodo en yoduro potásico y lejía de potasa, gota a gota, hasta ligera coloración amarilla, produciéndose, si existe alcohol etílico, un precipitado de yodoformo, y si es escaso se percibirá, cuando menos, el olor característico.

Aunque la acetona produce esta misma reacción pueden distinguirse en que, cuando se trata de alcohol, el yodoformo sólo se forma en caliente, y en que la acetona da la reacción con amoníaco y solución de iodo en yoduro amónico, mientras que el alcohol no.

A pesar de esto, para cerciorarse hay necesidad de comprobarlo por reacciones específicas.

El alcohol se identifica también por el olor agradable a éter acético que se produce añadiendo a un volumen de líquido otro igual de ácido sulfúrico concentrado y una corta cantidad de acetato sódico, calentando. El olor se percibe aun después de frío.

La reacción de Berthelot se practica agitando el líquido fuertemente con unas gotas de cloruro de benzoilo y lejía de sosa al 10 por 100 en exceso hasta que desaparezca el olor de éste. Si hubiera alcohol se percibiría el olor característico aromático del éter etilbenzoico.

Para la comprobación de mínimas cantidades de alcohol es muy útil el procedimiento debido a Ludger, Lallemand, Perrin y Duroy.

El aparato especial (fig. 2) consta de un matraz de un litro de

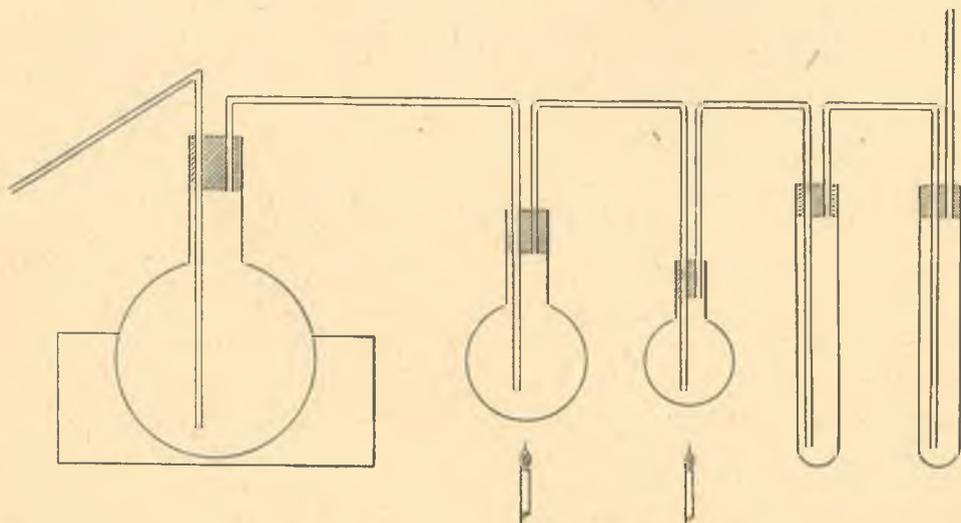


Fig. 2. Aparato para la comprobación de mínimas cantidades de alcohol, por el método de Ludger, Lallemand, Perrin y Duroy.

cabida, en el que se colocan las materias objeto de ensayo, el cual va provisto de un tapón atravesado por dos tubos: uno por el que puede entrar una corriente de aire, y que llega hasta el fondo del matraz, y otro que enlaza con un segundo matraz cargado de cal viva, y éste con otro preparado igual que el anterior, y que tienen por ob-

jeto desecar el alcohol que destila; por último, el tercer matraz enlaza con dos tubos de ensayo, como indica la figura, en los que se colocan unos centímetros cúbicos del reactivo, preparado con 0,1 gramo de bicromato potásico en 900 gramos de ácido sulfúrico concentrado.

El matraz que contiene la sustancia se calienta en baño de María, con lo cual destila el alcohol, y para evitar que se condense en los matraces con la cal se calientan éstos. La presencia de la menor porción de alcohol se apreciará por el color verde franco que se desarrolla en el reactivo al reducirse el ácido crómico.

Dosificación: Cuando la cantidad de alcohol es considerable puede medirse separándole por adición de carbonato potásico en exceso, en cuya solución es insoluble y sube a la superficie.

Para la dosificación de pequeñas cantidades de alcohol, Nicloux ha descrito el siguiente método: se deslían diez gramos del producto a ensayar en 40 c. c. de agua destilada y se le agregan 25 c. c. de solución saturada de ácido pícrico destilando en aparato conveniente, hasta recoger 40 c. c., pero procurando que el extremo del tubo de desprendimiento esté sumergido en un poco de agua. El destilado deberá contener el alcohol en proporción no mayor de 1 por 500.

De este destilado se miden 5 c. c., que se ponen en un pequeño matraz; se le agregan de 1 a 2 décimas de centímetro cúbico de una solución de bicromato potásico que contenga 19 gramos por litro, y después, poco a poco, 4, 5 ó 6 c. c. de ácido sulfúrico puro, con lo cual se calienta el líquido y, en general, se decolora; se añade entonces con una bureta solución de bicromato, haciendo hervir la mezcla a cada adición, hasta que el color verde azulado que toma pase al verde amarillo persistente.

Cada centímetro cúbico de bicromato gastado corresponde a 0,001 centímetro cúbico de alcohol por centímetro cúbico del líquido puesto en la experiencia, o sea, en este caso, 0,005 c. c. de alcohol para los 5 c. c. de líquido destilado.

Posteriormente, el propio Nicloux ha modificado este método en la forma siguiente: la solución de bicromato potásico contiene 3,8 gramos de sal por litro; utiliza el ácido sulfúrico puro, hervido, de 1,84 de densidad.

En tres tubos de ensayo de pequeño diámetro se coloca 1 centímetro cúbico, exactamente medido, del líquido problema, procurando que el alcohol esté en la proporción de 1:500 a 1:3.000. En uno de estos tubos se agrega de 1 a 2 décimas de centímetro cúbico de solución de bicromato y ácido sulfúrico sin que toque las paredes del tubo: el líquido se calienta, y cuando la cantidad de ácido sea suficiente tomará color verde azulado; en general, se necesitan de 1 a 1,5 c. c. del ácido.

Entonces con una bureta se va añadiendo de la solución de bicromato, agitando y calentando hasta hervir después de cada adición, y cuando el líquido pase del verde azulado al verde amarillo

persistente, que lo dará un ligero exceso de bicromato, la operación está terminada. La cantidad total de solución de bicromato gastada, expresada en centímetros cúbicos, dividida por 1.000, nos dice la cantidad de alcohol que había en el centímetro cúbico de líquido empleado.

Para comprobar la cifra obtenida se pone en otro tubo de los que contienen un centímetro cúbico de problema, y de una sola vez, la cantidad de bicromato gastada anteriormente, menos una décima de centímetro cúbico; se la agrega el ácido sulfúrico y se hierve; el líquido tomará color verde azulado. En el tubo que queda se añade la cantidad total de bicromato empleada en la primera operación, y con el ácido correspondiente se hierve; el líquido debe ponerse verde amarillo, y, en este caso, la cifra obtenida al principio es cierta. Si no se le agrega una décima de centímetro cúbico de bicromato y se vuelve a hervir, pasando entonces al verde amarillo, y la cifra que se toma como cierta es la primitiva, aumentada en una décima de centímetro cúbico.

Con el deseo de aminorar en lo posible el error que puede cometerse con este procedimiento (5 por 100), el mismo Nicloux ha dado a conocer muy recientemente otro método de microanálisis, ingeniosísimo, como todos los suyos, con el que el error se reduce a un 2 por 1.000.

Los reactivos necesarios son:

1.º Bicromato potásico $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$; P. M. 294,4.—Se preparan:

Solución A., que contiene 4,262 gramos por litro.

Solución 2A., que contiene 8,524 gramos por litro.

Solución 5A., que contiene 21,310 gramos por litro.

Un centímetro cúbico de la solución A. corresponde a un miligramo de alcohol.

2.º Sulfato de hierro amoniacal. SO_4Fe , $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$, $6\text{H}_2\text{O}$; P. M. 392,12.

La solución contiene 17,027 gramos por litro, y cada 2 c. c. de ella reducen 1 c. c. de la solución A. de bicromato.

3.º Permanganato potásico. MnO_4K ; P. M. 158,12.

La solución se hace con 1,373 gramos y agua hasta un litro; esta solución y la anterior se corresponden volumen a volumen.

Además se necesita ácido sulfúrico puro, hervido, de densidad 1,84, diluído en la mitad de su volumen de agua destilada.

Para comprobar el título de las soluciones valoradas se emplea una bureta de 2 c. c., dividida en centésimas; las de permanganato y sulfato de hierro se equivalen exactamente. Esta última se comprueba frente a la de bicromato, para lo cual se mide con exactitud un centímetro cúbico de la solución 5A., se acidifica con el sulfúrico diluído y se añaden de una vez 10 c. c. de la solución de hierro, que debe reducirle exactamente. Se añaden entonces 0,2 c. c. de la so-

lución de hierro, y después, con la bureta, permanganato, gota a gota, hasta que vire el tinte verde del sulfato de cromo al verde purpúreo; si la solución ferrosa está bien, se habrán gastado de la de permanganato 0,2 de c. c.

Para operar se precisa un tubo de ensayo (fig. 3) de 20 milímetros de diámetro exterior, que se cierra por un tapón de vidrio finamente esmerilado. En él se colocan 5 c. c. de la solución a analizar (que no deben contener más de 5 miligramos de alcohol) y se le añaden 2,5 c. c. de ácido sulfúrico diluido; la mezcla, que se calienta espontáneamente, se enfría y se agrega entonces el volumen conveniente de la solución A., 2A. o 5A., para que el bicromato esté en ligero exceso, cuyo volumen se calcula aproximadamente haciendo un ensayo preliminar con 1 c. c. de la solución A., operando como en el método anterior.

Se ajusta el tapón humedecido con sulfúrico, se agita y se coloca el tubo en baño de María a 85° durante una hora, mojando sólo la altura que alcanza el líquido interior. Así se efectúa la reacción, y el líquido tendrá color verde amarillento o amarillo, caso de que la cantidad de alcohol fuera muy pequeña.

En el mismo tubo se deja caer la solución de hierro hasta que se reduzca todo el bicromato sobrante, más un pequeño exceso, que se determina finalmente por el permanganato. Las coloraciones verde y purpúrea o rosa nos dirá el final de las dos últimas reacciones.

Un sencillo cálculo nos dará la cantidad de alcohol contenida en los 5 c. c. de que se partió.

Un dato curioso es el estudiado por Balthazard y Lambert, calculando la cantidad de alcohol ingerido por el contenido en la sangre no putrefacta. Basta determinar en la sangre la cantidad de alcohol por litro y multiplicar este número por el peso total del individuo; el producto representa la cantidad de alcohol absoluto ingerido poco antes de morir. Cuando la proporción de alcohol en sangre excede de 4 por 1.000 puede asegurarse que el sujeto falleció en estado de embriaguez.

Acetona.—La presencia de acetona se comprueba por medio de la reacción de Imbert, que no se produce con el alcohol; se añaden al líquido unas gotas de solución reciente de nitroprusiato sódico en agua acidulada por acético, agregando suavemente amoníaco para que quede en capa superpuesta; en la zona de contacto se producirá coloración violeta.

Alcohol metílico.—Se reconoce transformándole en formaldehído por oxidación. Para recogerlo concentrado en poco volumen se destilan 10 c. c. del líquido problema en un matraz de 50 c. c. de capacidad, que lleva como refrigerante un tubo doblemente acodado, en ángulo recto, de 70 centímetros de longitud (fig. 4); el destilado se recoge en una probeta pequeña dividida en décimas de centímetro



Fig. 3

Tubo de Nicloux

cúbico, para lo cual se calienta con suavidad el matraz y se procura que tarde en destilar un centímetro cúbico unos cuatro o cinco minutos.

Se diluye en agua convenientemente para que no haya más de un 10 por 100 de alcoholes, y se coloca en un tubo de ensayo, donde se introduce una espiral de cobre calentada al rojo, sacándola rápidamente y volviéndola a introducir al rojo, hasta que su parte inferior se vea recubierta por óxido de cobre; aproximadamente unas seis veces.

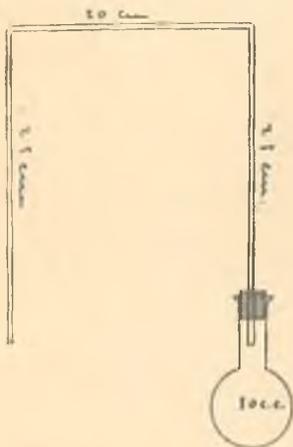


Fig. 4. Aparato para la destilación del alcohol metílico.

Se toma un centímetro cúbico de este líquido, y en un tubo de ensayo se le agregan 4 c. c. de ácido sulfúrico al 20 por 100, y poco a poco un gramo de permanganato potásico pulverizado, agitando vivamente y procurando que la temperatura no pase de 50°, para lo cual se introduce el tubo en agua fría. Una vez que la reacción ha terminado se filtra el líquido en un tubo de paredes resistentes y se deja en reposo hasta que pierda todo el color que pudiera tener. Se rodea el tubo de hielo, se le añaden al líquido 2 c. c. de ácido sulfúrico de densidad 1,84 y se agita con una varilla fina de vidrio. Fría la mezcla, se le agrega un centímetro cúbico de una solución de 0,2 gramos de morfina en ácido sulfúrico puro de la misma densidad que el ante-

rior, produciéndose una coloración rojovioleta, que puede tardar en aparecer hasta veinte minutos, pero que si tarda más de media hora no tiene valor. Si la coloración no es franca, aunque sea fugaz, es preciso repetir la operación.

Para eliminar totalmente las esencias que podrían entorpecer el resultado de la reacción, se trata la mezcla de destilado y ácido sulfúrico al 20 por 100 por harina fósil y se filtra.

En los restos de alimentos se descubre la presencia del furfural por el acetato de anilina, para lo cual, sobre el alcohol que se trata de ensayar, se agregan 10 gotas de anilina pura y 2 c. c. de ácido acético cristalizado; al cabo de veinte minutos se produce una coloración roja fuerte, aun en presencia de muy pequeñas cantidades de furfural.

Nitrobenzeno.—Si la cantidad de nitrobenzeno es considerable, se reunirá en el fondo del recipiente que contiene el destilado acuoso en forma de gotas oleosas de olor propio.

Para reconocerlo se le reduce a anilina por hidrógeno naciente, agregando al destilado unos trocitos de zinc y unos centímetros cúbicos de ácido clorhídrico concentrado, hasta que desaparezca por completo el olor a nitrobenzeno. Se separa por decantación el líquido del zinc sobrante, se añade un exceso de lejía de sosa y se agita con

éter en un embudo de llave. Evaporada la capa etérea que se separa, quedarán las gotas de anilina, que se disuelve en el agua, y se identifica mediante la reacción del isonitrilo.

Cuando la anilina y el nitrobenzeno estuvieran reunidos, se separa aquélla por tratamiento repetido con ácido clorhídrico diluído, que la disuelve, antes de intentar la reducción del nitrobenzeno.

Para distinguirlo de la esencia de almendras amargas se mezcla una gota del producto supuesto con unas gotas de solución de carbonato sódico y sulfato ferroso y con un exceso de permanganato potásico, persistiendo el olor si se trata de nitrobenzeno, y desapareciendo si fuera esencia de almendras amargas.

Formol.—Sabalitchka recomienda la reacción de la floroglucina. A 2 c. c. de líquido problema se le agregan una mezcla recién preparada de 2 c. c. de solución de floroglucina al 0,1 por 100 y 1 c. c. de lejía de potasa. No da buen resultado esta reacción cuando la proporción de formol es demasiado grande; pero cuando el líquido que se ensaya contiene de 0,01 a 1 por 100 aparece una coloración, que varía del rojo claro débil al rojo ladrillo fuerte, que no es permanente, desapareciendo tanto más pronto cuanto menor es la cantidad de formol que existe. Cuando la reacción es negativa toma el líquido color violado.

Puede hacerse uso también de la propiedad que tiene de formar urotropina con el amoníaco.

La reacción del guayacol es muy sensible. Colocando en el centro de un vidrio de reloj 0,5 c. c. de una solución reciente de guayacol en ácido sulfúrico concentrado (0,02 gramos en 10 c. c.), y añadiendo dos gotas de una mezcla de 1 c. c. de líquido problema con 4 c. c. de ácido sulfúrico al 20 por 100, adquiere la solución de guayacol un color rojo persistente, cuyo tono varía con la cantidad de formol. Si éste no existiera sólo aparecería un ligero tinte amarillo.

También se aprecia la presencia de formol mezclando un centímetro cúbico de líquido a ensayar con 4 c. c. de ácido sulfúrico y enfriando; se añaden después 2 c. c. de solución de morfina en ácido sulfúrico recién preparada (0,2 gramos de morfina en 10 c. c. de ácido), y se agita con una varilla; la aparición de un color violeta nos demuestra la presencia de formol, pudiendo tardar hasta quince minutos, según la proporción en que se encuentre.

Esencias diversas.—Para reconocer la naturaleza de unas esencias que serían destiladas con los venenos del primer grupo o recogidas en los restos de bebidas, Dragendorff ha construído un cuadro, en el que da las características de cada una, tratada sucesivamente: por solución etérea de bromo (1:20), hidrato de cloral, ácido clorhídrico alcoholizado, ácido sulfúrico puro, sulfomolibdato amónico, ácido nítrico fumante, ácido pícrico y mezcla de ácido sulfúrico y percloruro de hierro (1:6).

ESENCIA DE	Bromo	Hidrato de cloral	Acido clorhídrico	Acido sulfúrico	Reactivo de Froehde (1)	Acido nítrico	Acido pícrico	Acido sulfúrico y percloruro de hierro
Trementina	Incoloro.	Poco a poco rojizo.	Pardo amarillo, después rojo.	Pardo rojo, rojo sangre.	Pardo rojo, rojo sangre.	Rojo.	Alguna vez, disolución rojo en caliente	Pardo.
Comino	Incoloro.	Incoloro.	Poco a poco rojo oscuro.	Amarillo, después rojo.	Amarillo, después rojo.	Rojo, después pardo.	Muy soluble en frío.	Amarillo, anaranjado, rojo, pardo.
Limón	Incoloro.	Amarillento, después pálido.	Amarillo, después rojo.	Pardo amarillo, pardo.	Pardo amarillo, oscuro.	Rojo.	Disolución rojo en caliente.	
Clavo	Incoloro al principio, luego verde claro.	Poco a poco verde azul.	Moreno.	Pardo rojo, rojo sangre.	Rojo sangre.	Pardo rojo.	Disolución rojo en caliente.	Pardo rojo, rojo azul, rojo.
Romero	Verde claro, después rosa.	Violeta pálido fugaz.	Pardo rojo, rojo cereza.	Pardo amarillo, pardo rojo.	Pardo amarillo.	Rojo pardo.		
Menta silvestre	Azul verdoso.	Azulado sucio.	Rojo cereza o rojo violeta.	Pardo amarillo, después rojo.	Anaranjado, después pardo claro.	Pardo amarillo.	Verde oliva en caliente.	Pardo amarillo, después rojo.
Anís	Rojo poco a poco.	Poco a poco amarillento pardo.	Verde, después violeta.	Pardo rojo, rojo cereza.	Pardo rojo, rojo cereza.	Pardusco.	Solución naranja.	Pardo rojo, rojo violeta.
Enebro	Azul gris.	Verde oscuro.	Rojo cereza.	Pardo, después rojo.	Pardo, después rojo.	Rojo.		Pardo, después rojo.
Cubeba	Azul, después azul violeta.	Azul.	Violeta oscuro después rojo cereza.	Amarillo con bordes rojos.	Amarillo, después rojo grosella.	Rojo.		Azul lentamente.
Copaiba	Azul oscuro.	Verde oscuro.	Rojo violeta oscuro.	Pardo amarillo, después rojo lentamente.	Pardo amarillo, después rosa lentamente.	Pardo, rojo violeta, azul.		Lentamente azul.
Menta piperita	Violeta.	Rojo grosella.	Verde oliva, después violeta oscuro.	Pardo amarillo, después 24 horas rojo.	Pardo amarillo, después 24 horas rojo.	Pardo; rojo con vapores nitrosos.	Solución verde en caliente.	
Sabina	Incoloro.	Incoloro.	Rojo pálido y violeta.	Amarillo, amarillo bordes rojos.	Pardo amarillo.	Pardo amarillo.	Solución amarilla parda.	Rojo cereza a la larga.

(1) Se prepara disolviendo 10 centigramos de molibdato sódico en 100 c. c. de ácido sulfúrico puro.

También pueden identificarse, mezclándolas con cloroformo y añadiendo ácido sulfúrico puro; el ácido y el cloroformo se separan, tomando cada uno de ellos una coloración propia para cada esencia.

Así, la esencia de anís en estas condiciones comunicaría al ácido color rojo cereza, y al cloroformo, rojo vinoso; la de menta, pardo rojo y rojo vinoso; la de sabina, rojo sangre y pardo claro, y la de ruda, que daría el ácido rojo pardo, pero que con alcohol pasaría a rojo frambuesa, y con agua desaparecería el color, separándose la esencia.

Si el ácido sulfúrico va mezclado con percloruro de hierro, las coloraciones del ácido y del cloroformo serán las siguientes: con la esencia de menta, pardo y violeta, y con la de enebro, pardo negro y violeta azul, respectivamente.

Para diferenciar las esencias de sabina y ruda y sus mezclas y la de trementina, se las extrae por el éter, separándole luego por evaporación, y últimamente al vacío, hasta que haya desaparecido por completo. Se pone entonces una gota de residuo en un vidrio de reloj, agregándole una gota de ácido nítrico fumante, procurando que no haya un exceso de trementina, caso de que existiera; la esencia de sabina producirá una reacción viva y coloración rojo cereza en el acto; la ruda, reacción menos viva y coloración más oscura, y la de trementina, reacción viva y coloración amarilla.

Si en un tubo de ensayo se coloca una gota de esencia con seis gotas de ácido sulfúrico concentrado y al cabo de tres minutos se añade un centímetro cúbico de alcohol, se puede observar lo siguiente: al agregar el ácido sulfúrico se producirá con la esencia de sabina una reacción violenta y color rojo franco; la de ruda, reacción poco violenta y color rojo pardo muy oscuro, y la de trementina, reacción violenta y tinta rojo franco. En la mezcla a partes iguales de ruda y sabina la coloración será rojo pardo claro.

Al añadir el alcohol, si es esencia de sabina, hay decoloración casi total; con la de ruda toma color chocolate, y con la de trementina la decoloración es total; con la mezcla de ruda y sabina adquiere color de chocolate claro.

Es interesante también para la investigación de aceites esenciales, en casos de envenenamientos, operar directamente sobre la orina del paciente. Para ello se acidula la orina con clorhídrico y se agita con petróleo, calentando ligeramente; después de reposo se separa, y evaporado el petróleo quedará un residuo con el olor propio de la esencia objeto del estudio, si bien hay que tener en cuenta que no todas conservan su olor característico, como en el caso de la de trementina, que huele a violetas.

Sólo se reseñan las esencias más corrientemente citadas, por formar parte de una bebida o por existir en un alimento, como el caso de la leche cuyos animales productores se alimentaran con plantas que las contienen.

Investigación de los venenos del segundo grupo

Los venenos orgánicos que no se volatilizan por el vapor de agua pero que pueden ser extraídos por el alcohol ácido, y que más nos interesa reconocer en intoxicaciones alimenticias, son: los ácidos pícrico y salicílico y la estricnina; también se separan así las ptomaínas, que se distinguen, como luego veremos, y la aconitina y ergotina, que se estudian más adelante.

La marcha de la operación tiene distintas fases, según el material de que se trate. La primera parte tiene por objeto preparar una solución acuosa ácida de los venenos que se buscan.

Si operamos sobre productos líquidos, bebidas, orina, etc., basta acidular con tartárico y evaporar a sequedad en baño de María, añadiendo alcohol absoluto para separar un extracto alcohólico, mediante filtración, que se vuelve a evaporar a sequedad; este residuo se disuelve en agua, cuya solución ha de servir para reconocer los productos extraídos.

Si el producto a ensayar es un alimento sólido, porciones de cadáver, etc., la operación es algo más complicada.

En un matraz de 2 litros de cabida se coloca la sustancia problema, perfectamente triturada, con dos o tres veces su volumen de alcohol absoluto y ácido tártrico suficiente para que la reacción sea francamente ácida, sin que haya demasiado exceso. Se calienta el matraz, provisto de un refrigerante de reflujo, en baño de María durante diez o quince minutos, agitando. Una vez frío, se filtra el contenido del matraz por papel humedecido con alcohol y se lava el filtro con más alcohol. Si el filtrado no tuviera reacción ácida se vuelve a mezclar todo y se repite la operación con más ácido tártrico.

Cuando el filtrado esté ácido se evapora en baño de María hasta consistencia siruposa; se trata por 100 gramos de agua fría y se agita. Se vuelve a filtrar, y la solución acuosa a evaporar hasta igual consistencia que antes, agregando entonces 100 c. c. de alcohol absoluto y agitando con una varilla para disolver todo lo que sea soluble; con esta operación se separan los albuminoides, dextrinas y sales minerales insolubles, que quedan sobre un filtro mojado con alcohol. Del filtrado se elimina el alcohol por evaporación, y el residuo se trata por 50 c. c. de agua, cuya solución, si es turbia, se clarifica, filtrando por papel humedecido con agua.

Todas estas operaciones son muy delicadas y, por consiguiente, debe procederse con cuidado especial.

Cuando el producto a analizar tuviera reacción ácida se neutraliza con carbonato sódico y se acidifica después con el tartárico.

Siguiendo la marcha general de Stas-Otto, pondremos la solución acuosa y ácida, obtenida en cualquiera de los casos anteriores, en un embudo de llave, agitándola con la mitad de su volumen de cloroformo, repitiendo esta operación, por lo menos, cuatro veces. Se deja caer la capa cloroformica sobre un filtro mojado con cloroformo y

se evapora éste. Caso de existir, encontraremos en el residuo el ácido pícrico y el salicílico, con otros venenos de este grupo.

El ácido pícrico se reconoce porque en solución acuosa tiñe en amarillo una hebra de lana y otra de algodón, sumergidas durante doce horas, pero que al lavarlas con mucha agua sólo conserva el color la de lana; si, como dice Brunner, la hebra de lana se trata por amoníaco, aumentará la coloración amarilla; si después de evaporada a sequedad la solución amoniacal se le agrega al residuo un poco de cianuro potásico en solución acuosa, tomará color rojo, por formarse el isopurpurato potásico.

Esta reacción puede practicarse también disolviendo el ácido pícrico en agua; añadiéndole la solución de cianuro y calentando a 50°-60°, el líquido tomará color rojo.

El ácido salicílico se reconoce por la reacción del cloruro férrico; disolviendo el ácido salicílico en poca agua y agregándole, sobre un vidrio de reloj, unas gotas de solución de cloruro férrico, aparecerá una coloración violeta azulada, que el ácido clorhídrico convierte en amarilla.

Para separar el ácido salicílico en las bebidas basta con acidular con clorhídrico y agitar con éter, que lo disuelve.

Al líquido que quedó en el embudo de decantación se le agrega lejía de sosa en exceso y se agita con la mitad de su volumen de éter cuatro veces, por lo menos. Se separa la capa acuosa y se recoge la etérea, que se filtra por papel mojado con éter, después de una hora de reposo, para que se separe totalmente el agua. Evaporando el éter tendremos un residuo en el que se puede identificar la estriquina.

El residuo se disuelve en ácido sulfúrico concentrado, sobre un vidrio de reloj, y se sumerge unos momentos un cristal de bicromato potásico; si hay estriquina aparecen unas estrias de color azul o violado, que pasa al rojo, y, más tarde, al verde sucio.

Si la cantidad de residuo es muy pequeña, se recubre con una solución muy diluida de bicromato potásico, y después de algún tiempo se lava con agua fría. Sobre el cromato de estriquina, fuertemente adherido al vidrio y seco con papel chupón, se colocan unas gotas de ácido sulfúrico concentrado, adquiriendo entonces el cromato un color azul violeta fugaz.

Dragendorff aconseja utilizar ácido sulfúrico con dos moléculas de agua.

La reacción de Whaton consiste en disolver el residuo de estriquina en cloroformo, que se vierte en un pequeño tubo de ensayo, el cual se introduce en otro mayor que contiene agua, que se calienta hasta la ebullición. Una vez que el cloroformo se ha evaporado, se pone en el tubo interior una mezcla a partes iguales de ácido sulfúrico y agua y se agita hasta disolución. Con un tubito estrecho se hace llegar a la solución vapor de bromo, que procede de un frasco con agua de bromo; eliminado el bromo en exceso, calentando en

baño de María, toma el líquido color rojo carmín, que aumenta a medida que el bromo desaparece. Hay que tener cuidado de emplear poco bromo.

Para su determinación en la cerveza se digieren dos litros de producto con 50 gramos de carbón animal, recién calcinado y puro, durante veinticuatro horas; el carbón retiene a la estriocina, del que se separa por ebullición con alcohol; se evapora éste y el residuo se disuelve en cloroformo, continuando la operación como anteriormente.

Decíamos antes que las ptomaínas acompañarían a los venenos estudiados en este grupo y que tienen las mismas reacciones que los alcaloides; por consiguiente, su diferenciación es muy difícil. Sin embargo, hay medios para podernos aclarar su presencia: con una mezcla de soluciones diluídas de cloruro férrico y de ferricianuro potásico se produce inmediatamente azul de Prusia, por su poder reductor; con ácido nítrico de $D = 1,4$, evaporando en baño de María a sequedad y agregando potasa alcohólica, se produce coloración amarilloanaranjada. Hay necesidad, para cerciorarse de la naturaleza del residuo ensayado, de recurrir a comprobar el reconocimiento del alcaloide, con todas las reacciones que sirvan para identificarlo, toda vez que las reacciones apuntadas no son específicas de las ptomaínas.

Cardioso Pereira recomienda eliminar las ptomaínas del residuo acuoso ácido (Stas-Otto), alcalinizando con sosa y añadiendo unas gotas de agua oxigenada; se hierve durante unos minutos y se continúa la extracción con éter o cloroformo, quedando las ptomaínas eliminadas totalmente.

Antes de entrar en la identificación de cada uno de los alcaloides que hayan de buscarse, que en el caso de intoxicación de origen alimenticio son muy limitados, es conveniente hacer un ensayo preliminar con los reactivos generales para conocer la presencia de alguno de ellos, y en caso afirmativo, proceder a su reconocimiento y a su identificación.

En la investigación de los alcaloides hay que operar, por la confusión a que se prestan con las ptomaínas, con un cuidado exquisito y prudencia exagerada; es conocido el caso del supuesto envenenamiento del general Gibbone, en el que los peritos afirmaron la presencia de la delfinina, por haberla confundido con una ptomaína, como demostró Selmi, con absoluta seguridad. También en Braunschweig un perito dictaminó la existencia de cicutina, que había confundido con una ptomaína.

Por consiguiente, siempre que se trate de identificar un alcaloide tendremos necesidad de recurrir, y en ello hay que insistir, para asegurarnos de su presencia, a todas las reacciones que sean capaces de suministrar algún dato para su comprobación, bien entendido que, a pesar de las analogías de los alcaloides con las ptomaínas, no son absolutas, no conociéndose hasta el día ninguna de éstas cuyas re-

acciones coincidan en un todo con las que nos sirven para caracterizar a aquéllas.

Investigación de los venenos del tercer grupo

En este grupo estudiaremos los venenos metálicos operando sobre la tercera porción separada, aunque puede utilizarse el residuo que quedó en la destilación que se hizo para separar los del primer grupo. Cuando la cantidad total es escasa puede dividirse este residuo en dos partes desiguales: con la mayor se hacen las operaciones propias para separar los venenos del segundo grupo, y el residuo se mezcla a la otra parte separada para hacer el reconocimiento de los metales.

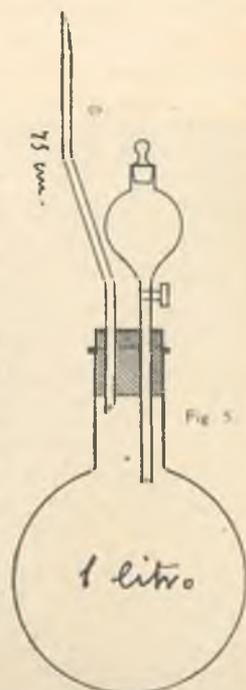
Lo primero que hay necesidad de hacer para la investigación de los venenos metálicos es proceder a la destrucción de la materia orgánica; el ideal sería que esta destrucción fuera total, pero no es preciso; el objeto principal es modificar las propiedades de los albuminoides para hacerlos incapaces de formar albuminatos metálicos, que dificultarían el reconocimiento; esto mismo ocurre con otras sustancias que, como el azúcar y el ácido tártrico, entorpecen la identificación.

El caso más sencillo consiste en incinerar la sustancia que se analiza, con lo que se destruiría, aunque difícilmente, toda la materia orgánica; pero este método no es aplicable en todos los casos, pues hay metales, como el arsénico, antimonio y mercurio, que se volatilizarían totalmente. Verryken hace la combustión en corriente de oxígeno para recoger en agua los productos volátiles. En el caso del cobre, es excelente la incineración directa.

De los métodos generales, que son numerosos, para la destrucción de la materia orgánica, uno de los más útiles es el que tiene por base la acción clorante y oxidante del cloro en estado nascente, para lo que se han preconizado distintas técnicas, de las que vamos a estudiar la de Thoms y la de Ogier.

Consiste la primera en colocar la sustancia problema en un matraz de fondo redondo de un litro de cabida (fig. 5), provisto de un tapón con dos orificios, por los que pasan un embudo de separación y un tubo de vidrio de unos 75 centímetros de longitud, ligeramente doblado para no tropezar con el embudo, pero con el extremo superior en dirección vertical; el extremo inferior va cortado en pico de flauta.

En el matraz se coloca la sustancia, bien tri-



Aparato para la destrucción de la materia orgánica por el método de Thoms.

turada, con ácido clorhídrico al 25 por 100, lo suficiente para hacer una papilla, y se le agrega un gramo de clorato potásico, y montado el aparato se calienta en baño de María hirviente; caliente la masa, se deja caer muy poco a poco por el embudo de llave solución acuosa de clorato potásico al 5 por 100, agitando frecuentemente; la adición de clorato potásico se continúa hasta que se disuelva la mayor parte de la materia orgánica y no sufra alteración alguna, aunque se agregue más clorato, la masa líquida contenida en el matraz, que tendrá color de vino blanco más o menos turbio.

Por el tubo de vidrio se desprenderán los gases; pero retendrá el cloruro mercúrico o de arsénico que haya podido formarse.

La agitación debe ser casi continua, para evitar la formación del dióxido de cloro, explosivo, y para que el contacto del cloro con la materia orgánica sea lo más perfecto posible.

Si el material que se analiza contiene alcohol o éter, debe destilarse para que quede libre de ellos.

Cuando la sustancia sea líquida o se emplee el residuo de la destilación del primer grupo se alcaliniza con carbonato sódico, para evitar que se volatilicen los cloruros de mercurio, arsénico, antimonio y estaño; se evapora a sequedad, y sobre el residuo se opera como precedentemente.

Ni que decir tiene que todas estas operaciones deben practicarse dentro de una buena vitrina y que tire bien.

Para el ataque por el cloro, Ogier emplea otra técnica y otra disposición. Monta un aparato (fig. 6) de producción de ácido clorhídrico

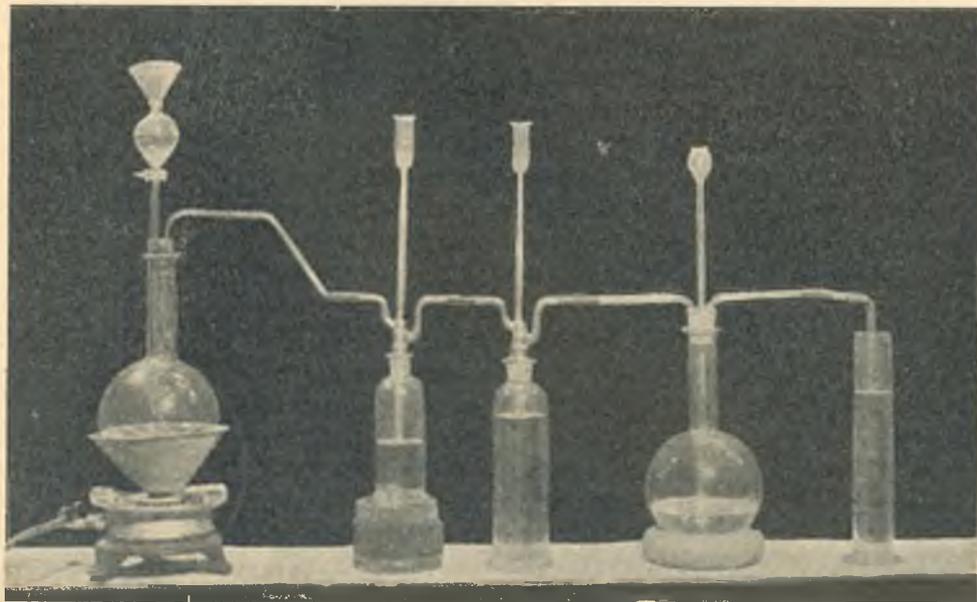


Fig. 6. Aparato de Ogier

con un matraz de unos cuatro litros de cabida, en el que coloca este ácido líquido y puro, cuya densidad no sea inferior a 1.177, y cuyo tapón es atravesado por un embudo de llave que contiene ácido sulfúrico puro, el cual cae gota a gota, desprendiéndose gas clorhídrico, que sale por un tubo que atraviesa también el tapón. El pico del embudo está acodado hacia arriba, para evitar la salida de burbujas de gas. El matraz se calienta suavemente.

El gas clorhídrico desprendido se conduce a un frasco que contiene ácido clorhídrico líquido, para lavarle, donde burbujea y puede apreciarse la velocidad del desprendimiento, pasando después a otro frasco que contiene agua y que lleva una llave de tres vías, para cuando convenga cortar la corriente gaseosa dirigirla al agua, donde se disolverá el gas clorhídrico. La otra vía hace conducir el gas a un matraz provisto de tubo de seguridad, en el que se ha colocado la materia a tratar, íntimamente mezclada y triturada con el décimo de su peso de clorato potásico, aproximadamente, y del que sale un tubo de desprendimiento de gases, que entra en una probeta llena de agua, destinada a retener los cloruros volátiles que pudieran desprenderse.

Cuando la operación marcha bien, la atmósfera del matraz último permanece incolora. Debe agitarse con frecuencia para que el ataque sea perfecto.

Tampoco deben emplearse en este caso sustancias que contengan alcohol o éter.

Asegura su autor que la destrucción de la materia orgánica por este procedimiento se hace en una media hora, si bien no todos los órganos son atacados con la misma rapidez.

En uno y otro caso, una vez que se ha terminado la operación, se precipita por ácido sulfúrico el bario que pueda existir y se filtra en caliente para separar lo insoluble, lavando el filtro con agua caliente. Como las grasas y membranas vegetales no son atacadas en su totalidad por el cloro, se recogerán también sobre el filtro, el cual se deseca e incinera.

El residuo se mezcla con su peso de nitrato amónico y se va dejando caer poco a poco sobre un crisol que contiene un gramo de nitrato potásico fundido; las cenizas se agotan por agua, y puede ocurrir que sea todo soluble o no; si queda algo insoluble, estará formado por cloruro de plata, sulfato de plomo o sulfato de bario; si todo fuera soluble está descartada la presencia de estas sales.

La solución, que debe estar exenta de cloro, para lo cual, si lo hubiera, se le hace pasar una corriente de aire purificado, y con un 2 por 100 aproximado de ácido clorhídrico, lo que se consigue diluyendo con agua, es la que sirve para la investigación de los venenos metálicos, como el mercurio, plomo, cobre, arsénico, antimonio, estaño y zinc.

El método de Orfila, por el ácido nítrico, puede emplearse cuando se trate de productos alimenticios. El material ensayado se tritura

con agua hasta formar papilla y se coloca en un matraz con un volumen igual de ácido nítrico de 65 por 100, provisto de un embudo. y se calienta, moderando la reacción si fuera demasiado violenta, agregando agua por el embudo. La operación ha terminado cuando cesan de desprenderse vapores pardos.

Entonces se evapora, casi hasta sequedad, en una cápsula el contenido del matraz y se trata por agua, siguiendo la misma marcha que en el caso anterior, si bien hay que tener en cuenta que la parte insoluble estará formada, además de por el cloruro de plata y los sulfatos de bario y plomo, por los óxidos de estaño y antimonio, aunque estos metales estuvieran al principio como combinación soluble tóxica. También el ácido oxálico que se forma puede dar ocasión a oxalatos poco solubles, por lo cual la porción insoluble en agua debe tratarse repetidas veces con ácido clorhídrico diluido y caliente para agotarla perfectamente.

Cuando se trate de leche debe precipitarse la albúmina por ebullición, añadiendo ácido acético, como en la práctica corriente; el coágulo se oxida con ácido nítrico de 65 por 100 y se diluye después con agua, se filtra y se evapora, y al residuo se le añade una porción de suero sin albúmina, cuya mezcla se emplea para el análisis.

Si se opera sobre grasas hay que eliminarlas por el éter de petróleo, que como puede llevarse alguna sal metálica, merced a la misma grasa, se agita con agua acidulada con clorhídrico hasta que una gota de ésta, evaporada, no deje residuo.

Otro procedimiento de gran interés es el de Denigés, que emplea una mezcla de ácido nítrico y permanganato potásico. Este método tiene especial aplicación cuando se trata de partes del cadáver.

Se prepara una muestra media de la sustancia que contenga más agua con las más secas en la proporción aproximada de una cuarta parte en peso de éstas, con relación a aquéllas, para formar un total de 250 gramos, que se trituran con 150 gramos de agua, y se colocan en una cápsula de porcelana de dos o tres litros de cabida; se le añaden 200 c. c. de ácido nítrico al 65 por 100 y 5 c. c. de solución de permanganato potásico al 2 por 100, calentando sobre lámina de hierro agujereada, hasta que toda la masa sea líquida y hierva tranquilamente. Este líquido se vierte en una cápsula de un litro de capacidad, y se lava aquélla con 100 c. c. de ácido nítrico concentrado y caliente a 59°-60°, y después con 100 c. c. de agua, caliente también; todo reunido en esta nueva cápsula se cubre con un embudo invertido, que ha de actuar como refrigerante; el diámetro del embudo ha de ser algo menor que el de la cápsula, para que quede dentro, pero sin que llegue a tocar al líquido. A fuego lento se concentra el líquido hasta 70-80 c. c.; no se puede concentrar más, porque se carboniza.

Entonces se añade, antes de enfriar, con mucho cuidado y agitando, 100 c. c. de ácido sulfúrico concentrado y puro, y cuando no hay más desprendimientos de vapores nitrosos se agregan con una

pipeta, en el centro del líquido, 5 c. c. de ácido nítrico, operación que se repite cuatro veces. Elevando fuertemente la temperatura durante cinco o seis minutos, la capa de grasa que flota será destruída por el ácido sulfúrico.

Separada la cápsula del fuego, vuelven a añadirse, con intervalo de dos minutos, tres porciones de 5 c. c. de ácido nítrico, cubriéndola de nuevo con el embudo y calentando hasta que el ácido sulfúrico está en franca ebullición; entonces, por el pico del embudo se dejan caer 50 ó 60 gotas de ácido nítrico en un minuto, con lo que el líquido tomará color amarillo rojizo, que pasa después al amarillo de vino; el número de gotas preciso lo dará esta última coloración, por lo que es indispensable agregar el ácido nítrico en esa forma.

Ya sin embudo, se evapora el ácido sulfúrico hasta reducirlo a 10 ó 15 c. c., añadiendo, durante la evaporación, 50 ó 60 gotas de ácido nítrico, otras cuatro o cinco veces.

El residuo amarillento se mezcla con 100 c. c. de agua y se evapora nuevamente, para eliminar todo el ácido nítrico, hasta que empiezan a desprenderse vapores de ácido sulfúrico, en cuyo momento se enfría y se mezcla con diez veces su volumen de agua; este líquido servirá para la investigación.

Otro método que puede ser de aplicación, en algún caso, para separar los venenos metálicos, es el de la diálisis; pero su uso es bastante restringido, ya que, como, por ejemplo, muchas combinaciones metálicas con las albúminas, no son dializables.

Cualquiera que sea el procedimiento empleado en la destrucción de la materia orgánica, una vez obtenida la solución de los metales bajo la forma de sales solubles hay que proceder a su separación, para lo cual puede recurrirse, en algún caso, a la electrólisis, pero, en general, se sigue la marcha corriente en química analítica.

La solución debe ser ácida, procurando, si se siguió el método del cloro, que la cantidad de ácido clorhídrico libre no sea excesiva, y, si esto ocurre, se neutraliza por amoníaco y se vuelve a acidular con clorhídrico en ligero exceso.

El hidrógeno sulfurado, que hemos de utilizar, se puede preparar exento de arsénico saturando con sulfhídrico una lejía diluída de sosa: el sulfhidrato sódico en solución, así obtenido, se coloca en un embudo de llave, para dejarlo caer sobre ácido sulfúrico al 20 por 100 en un frasco de Woulff, que lleva, además, un tubo de seguridad, cuyo extremo se sumerge en el líquido, y el de desprendimiento.

La solución ácida de los metales se pone en un matraz Erlenmeyer, cerrado con un tapón que va atravesado por el tubo aductor, que se hace llegar hasta casi el fondo del matraz, y por otro de vidrio, corto, que enlaza con otro de goma provisto de una pinza de tornillo.

Caliente el líquido, se hace pasar una corriente de sulfhídrico, y

cuando todo el aire se ha desalojado se cierra la pinza y se continúa inyectando gas para que el líquido se sature con alguna presión; en estas condiciones se mantiene el líquido durante veinticuatro horas, y si, pasado este tiempo, huele todavía a hidrógeno sulfurado, es seguro que los sulfuros precipitables se han separado; si no es así, se vuelve a pasar más sulfhídrico, como anteriormente.

Para cerciorarnos aún más de que todos los metales de este grupo están precipitados, se filtra el líquido, y sobre una porción del filtrado se hace pasar ácido sulfhídrico; si precipita nuevamente hay que reunirlo todo y tratarlo por más hidrógeno sulfurado; pero, si no precipita, podemos tener la seguridad de que sobre el filtro han quedado todos los metales que en solución ácida precipitan con el sulfhídrico, y que, por lo tanto, puede contener arsénico, antimonio, estaño, mercurio, plomo, bismuto, cobre y cadmio, cuyo precipitado se lava con agua sulfhídrica, la que después se mezcla con el líquido resultante de la filtración.

Puede ocurrir que sin haber metales se produzca un precipitado con el sulfhídrico, debido, principalmente, a sustancias orgánicas sulfuradas, pero que podrán distinguirse por su color y más aún por los ensayos ulteriores.

Claro está que, como no todos los metales del grupo son tóxicos, su investigación queda limitada a reconocer los que lo sean y, en particular, aquellos de los que, por datos anteriores, se sospeche su presencia.

El filtro conteniendo el precipitado de los sulfuros se coloca extendido en una cápsula de porcelana y se recubre con solución amarilla de sulfuro amónico, dejándole digerir durante algún tiempo. El precipitado se disolverá en parte, separando la parte insoluble por nueva filtración y lavado con agua sulfhídrica. Sobre el filtro quedará mercurio, plomo, bismuto, cobre y cadmio, y en el líquido pasarán disueltos arsénico, antimonio, estaño y cobre.

En una cápsula de porcelana, y en baño de María, se evapora a sequedad la solución de sulfuro amónico, y después de frío se recubre el residuo con ácido nítrico fumante, que se evapora nuevamente, repitiendo esta operación hasta que el residuo de la evaporación tenga color amarillo, estando aún húmedo. Sobre la misma cápsula se tritura este residuo con una mezcla de dos partes de nitrato sódico y una parte de carbonato sódico seco, desecando después cuanto sea posible; se funde un poco de nitrato sódico en un crisol de porcelana, y sobre él se añade, poco a poco, la mezcla anterior y se calienta todo hasta que el producto fundido sea incoloro o de color grisáceo si existiera cobre; el arsénico, antimonio y estaño habrán pasado a arseniato, piroantimoniato y estannato sódicos, y el cobre y parte del estaño se encontrarán al estado de óxidos. Tratada la masa fría por agua caliente y puesta en un matraz, se le agrega bicarbonato sódico, a pequeñas dosis, el cual descompone el

estannato y separa todo el estaño al estado de óxido. Si el líquido resultante del tratamiento por el agua fuera transparente, sería señal de no haber antimonio, y si no se enturbia después de agregar el bicarbonato es que no contiene estaño; en este caso sólo habría en la solución arseniato sódico.

Si el líquido se enturbia o hay precipitación se filtra por filtro pequeño, y sobre él quedarán: piroantimoniato sódico, óxidos de estaño y de cobre y las partículas de esmalte del crisol, atacado por la mezcla fundida; el precipitado se lava con una mezcla de alcohol y agua a partes iguales, y el líquido que filtra sólo contiene arseniato sódico.

De todos estos metales estudiaremos solamente aquellos que han sido citados en la primera parte como venenos que pueden ser causa de intoxicaciones de origen alimenticio.

Arsénico.—El arseniato sódico obtenido en las operaciones anteriores, y que se encuentra disuelto en el líquido filtrado, hay necesidad de transformarlo en ácido arsénico. Para ello se acidula el líquido fuertemente, con ácido sulfúrico concentrado, y se sigue calentando hasta desprendimiento de vapores de este ácido; el líquido incoloro y denso obtenido, al enfriarse, se solidifica en masa cristalina.

Este residuo, que será de ácido arsénico, si existiera este metal, es el que se lleva al aparato de Marsh para obtener el hidrógeno arseniado y comprobar la presencia de arsénico.

El aparato de Marsh consta de un frasco de Woulff, que lleva en una tubuladura un embudo de seguridad, que penetra hasta el fondo; en otra, un tubo doblado en ángulo agudo, que sirve para vaciar el frasco. y en la tercera, un tubo para desecación, lleno de cloruro cálcico, el cual va unido al de descomposición, que es de vidrio poco fusible, de cuatro milímetros de diámetro interior, y que tiene varios estrechamientos, terminando en punta afilada y dirigida hacia arriba.

Para hacerlo funcionar se coloca en el frasco de Woulff 25 ó 30 gramos de zinc en granalla, purísimo, y por el embudo de seguridad se vierte ácido sulfúrico puro, exento, como el zinc, de arsénico y diluído al $\frac{1}{5}$, procurando que el desprendimiento de hidrógeno no sea demasiado rápido, y, si tal ocurriera, se regula metiendo el frasco en agua fría.

Ajustado el aparato para que no haya escapes, se prueba si todo el aire ha sido desalojado poniendo un tubo de ensayo invertido sobre el pico del de desprendimiento, tapándolo después con el dedo y aproximándolo a una llama; si el contenido del tubo arde sin detonación es que no hay oxígeno y, por consiguiente, que no queda aire dentro del aparato.

Calentado al rojo el tubo horizontal por delante de alguna de las estrangulaciones, se va añadiendo, de vez en cuando, ácido sul-

fúrico para mantener el desprendimiento regular de hidrógeno, y, si al cabo de treinta minutos no se observa espejo alguno en la porción estrecha del tubo inmediata a la llama, es que los reactivos son puros.

El residuo que contiene el ácido arsénico se disuelve en agua y se vierte en pequeñas porciones por el tubo de seguridad, no dejando de tener al rojo el tubo de descomposición en la forma ya dicha. El hidrógeno arsenical formado se descompone en la parte caliente del tubo, depositándose el arsénico en forma de espejo, de mayor o menor intensidad, según la cantidad, en la parte fría del tubo inmediata a la calentada, tardando cinco o diez minutos. Si se deja enfriar el tubo, el hidrógeno arsenical llega hasta la punta del mismo, reconociéndose por su olor aliáceo, y si se inflama comunica a la llama un color azulado; cortando esta llama con una cápsula de porcelana fría se descompone, depositándose una mancha de arsénico.

Otro medio de reconocerlo consiste en colocar encima de la punta del tubo, por donde sale el hidrógeno arsenical, un papel de filtro humedecido con solución concentrada de nitrato de plata, que se coloreará en amarillo canario, y si se añade agua, esta mancha se ennegrece.

Si el pico del tubo, dirigido hacia abajo, se introduce en solución diluida de nitrato argéntico, se deposita plata metálica, que pardea el líquido o se precipita en negro. Filtrando y neutralizando el filtrado exactamente con amoníaco diluido, se separa un precipitado coposo, blanco amarillento, de arseniato de plata, formado a expensas del ácido arsenioso producido en la reacción anterior y que es soluble en el ácido nítrico y en solución de amoníaco.

Las manchas se identifican y distinguen de las de antimonio porque el espejo de arsénico se forma más allá del sitio calentado y tiene un brillo metálico intenso, mientras que la de antimonio puede formarse antes de la porción calentada y tiene un brillo metálico muy débil; el espejo de arsénico se hace correr fácilmente a lo largo del tubo en corriente de hidrógeno, moviendo la llama, y el de antimonio sólo se volatiliza calentando mucho tiempo y se funde en pequeñas esferitas antes de sublimarse. Haciendo pasar por el tubo caliente ácido sulfhídrico, el arsénico produce trisulfuro amarillo, que no se altera por el gas clorhídrico seco, y el antimonio, sulfuro rojo o negro, que se volatiliza, como tricloruro, al pasar el gas clorhídrico. La mancha de arsénico se disuelve inmediatamente en la solución de hipoclorito sódico, y la de antimonio es insoluble.

Claro está que por el procedimiento empleado no nos encontramos frente a manchas de antimonio, ya que por los sucesivos tratamientos ha sido totalmente eliminado.

Posteriormente Bertrand ha modificado este aparato con el fin de hacerle pasar por su interior una corriente de anhídrido carbónico que expulsaría totalmente el aire antes de empezar la opera-

ción, y Gautier, sospechando que el anhídrido carbónico no purgaría bien el aparato, ha ideado el siguiente (fig. 7):

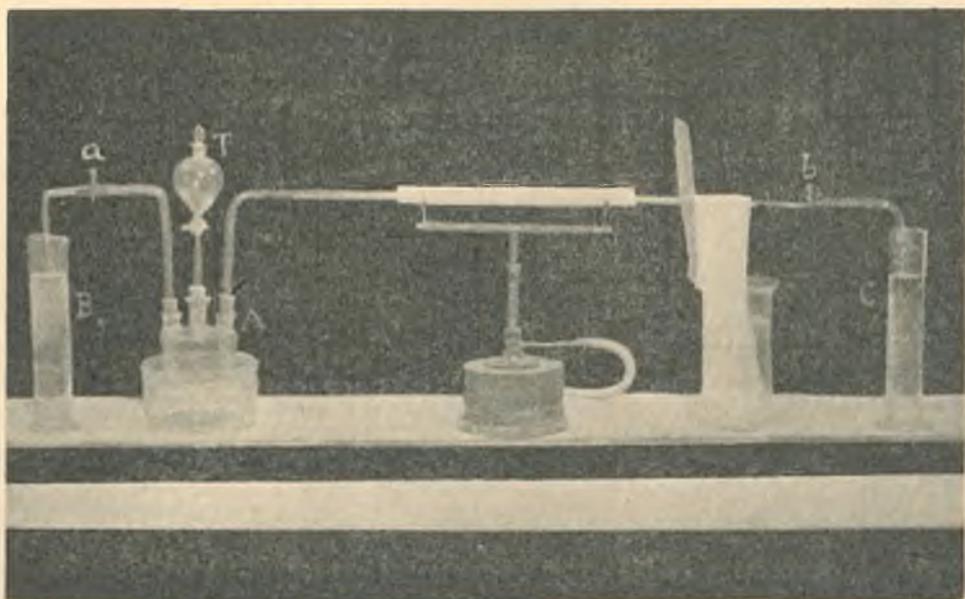


Fig. 7. Aparato de Gautier.

Una vez que el aparato está bien montado, se ponen en el frasco *A*, que tiene 80 c. c. de capacidad y está colocado dentro de un cristizador con agua fría, 20 gramos de granalla de zinc puro por la tubuladura central, y, cerrada de nuevo, se abren las pinzas *a* y *b* y se llena totalmente el frasco con agua destilada. Se cierra la pinza *b* y se vierte por el tubo *T* ácido sulfúrico disuelto en seis volúmenes de agua, mezclándole una gota de cloruro platínico al 1:30. El hidrógeno que se desprende empuja al agua, que se derrama en la copa *B*, y entonces se cierra la pinza *a* y se abre la *b*, dejando borbotear el hidrógeno, durante un rato, a través del ácido sulfúrico que hay en la copa *C*. Purgado por completo de aire el aparato, se coloca la lámpara en su sitio para calentar el tubo y se pone en la bola del tubo central *T* la solución problema, dejándola caer poco a poco; este líquido debe tardar en entrar unas dos horas, y otras dos los del lavado, que se hará con ácido sulfúrico al 1:10 primero y después al 1:6. El autor asegura haber obtenido con su aparato anillos de seis a siete milímetros con una milésima de miligramo de arsénico.

Dosificación: La manera más sencilla de dosificar el arsénico consiste en cortar el trozo de tubo donde se ha formado el anillo, pesarlo en balanza sensible al décimo de miligramo, disolver aquél en ácido nítrico que puede conservarse para ulterior comprobación, la-

var el tubo, secarlo en la estufa y pesarlo de nuevo para apreciar la diferencia de peso que representa el arsénico que había y que es fácil referir al compuesto que se desee, según los casos.

Comprobada la presencia del arsénico en un cadáver, no puede afirmarse de plano que proceda de un envenenamiento sin tener en cuenta algunas consideraciones.

Gautier demostró que el arsénico es un elemento normal en el organismo; Kohn-Abrest llama arsénico pseudo-normal al ingerido con los alimentos que normalmente lo contienen, y accidental al que acompaña como impureza a los productos químicos que intervienen en la preparación de otras sustancias alimenticias.

Además, en el caso de que haya necesidad de exhumar un cadáver, puede provenir el arsénico comprobado de circunstancias ajenas a aquél, especialmente de las tierras que contactan con el ataúd. de haber empleado alguna sustancia conservadora que lo contenga o bien de que el ataúd vaya tapizado interiormente con caucho vulcanizado. En estos casos habrá necesidad de investigar el arsénico en muestras de tierra de encima y debajo del ataúd, toda vez que en esta última, si lo hubiera, podría provenir del propio cadáver. Basta para ello lavar la tierra con agua destilada, evaporar y disolver el residuo en ácido sulfúrico para llevarlo al aparato de Marsh. En los otros dos casos se destruye la materia orgánica y se opera como anteriormente.

Kohn-Abrest concluye afirmando que cuando el arsénico encontrado no alcanza la cifra de un miligramo en la totalidad de las vísceras, no debe tenerse en cuenta; de uno a siete miligramos lo atribuye a tratamiento terapéutico arsenical y otras circunstancias; pero cuando la proporción sea de centigramo, o más, debe interpretarse como intoxicación.

Cobre.—El precipitado que quedó en el filtro al separar el arseniato sódico se lava varias veces sobre el mismo filtro con una mezcla caliente de agua y ácido clorhídrico concentrado a partes iguales; se agrega a una parte de esta solución amoníaco, que producirá coloración azul si existiera el cobre. Puede, también, producirse el ferrocianuro de cobre, añadiendo unas gotas de solución de ferrocianuro potásico, que dará ocasión, según la cantidad, a un precipitado o a una coloración pardo-rojiza, si antes se ha acidulado con clorhídrico.

Hay multitud de circunstancias que influyen en que en el organismo exista con frecuencia el cobre; muchas sustancias alimenticias lo contienen normalmente, aunque en cantidades relativamente pequeñas. Por otra parte, la dosis tóxica es muy variable.

Es indispensable, por lo tanto, recurrir en todos los casos a su dosificación, operando con preferencia sobre el hígado, órgano electivo para su localización, y aun así no debe concedérsele importancia a las pequeñas dosis encontradas si al mismo tiempo no se comprueba en cantidad notable en el contenido gástrico o en los vómitos.

Dosificación: Puede hacerse por electrólisis en solución sulfúrica. Este procedimiento, que es muy exacto, tiene la ventaja de que cuando se trata de bebidas o líquidos, en general, basta con acidular por el nítrico.

También puede recogerse el cobre colocando su solución exenta de ácido nítrico, pero ligeramente ácida, en una cápsula de platino con un trozo de zinc; el cobre se deposita sobre las paredes de la cápsula, que se lava con agua, después con alcohol y se pesa.

Un método colorimétrico consiste en apreciar la intensidad de la coloración de la solución amoniacal comparándola con una solución tipo.

Más exactamente se valora el cobre convirtiéndolo en sulfuro, para lo cual se precipita de su solución, débilmente ácida, por una corriente de sulfhídrico, se lava el precipitado sobre un filtro con agua saturada de este gas, y después de seco se separa del filtro, se incinera éste en un crisol de porcelana, y sobre las cenizas se agrega el precipitado y un poco de azufre puro; por último se calienta al rojo, haciendo pasar por el crisol una corriente de hidrógeno, se enfría y se pesa.

Plomo.—Entre los metales cuyos sulfuros no se disolvieron en el sulfuro amónico encontraremos el mercurio, plomo, bismuto, cobre y cadmio, de todos los cuales nos interesan particularmente el plomo y el cobre, caso de que éste no haya sido identificado, como se dice en el párrafo anterior. Los demás, ni son frecuentes ni se han citado en las intoxicaciones que estudiamos.

Si el precipitado de sulfuros contuviera todavía algo de materia orgánica, se calcina con el filtro en un crisol de porcelana y se disuelve en ácido nítrico, evaporando a sequedad; se trata después por agua y ácido clorhídrico diluido y se vuelve a pasar una corriente de hidrógeno sulfurado. En el caso de que se sospechara la presencia de mercurio y quisiéramos reconocerlo no se podría emplear este procedimiento. Se pone entonces el filtro y su contenido en una capsulita, donde se calienta con ácido clorhídrico, y se añade poco a poco clorato potásico hasta completa disolución del filtro. Resta sólo calentar para eliminar el cloro, diluir con agua y filtrar para recoger el sulfato de plomo insoluble.

El precipitado de sulfuros obtenido por cualquiera de los dos métodos se trata con ácido nítrico al 20 por 100 y se hierve, reponiendo el agua que se evapora, y se filtra; en el filtrado estarán los nitratos de plomo y de cobre. Una porción de este filtrado se mezcla con ácido sulfúrico diluido y se calienta fuertemente hasta que se desprendan vapores blancos, densos, que nos indica ha desaparecido todo el ácido nítrico; dejando enfriar, diluyendo con agua y filtrando, recogeremos el sulfato de plomo formado. Una vez en estas condiciones puede reconocerse el plomo por cualquiera de sus reacciones propias.

Cuando se encuentre en escasa proporción es preferible emplear el método de Deniges para la destrucción de la materia orgánica. El

producto obtenido en esta operación se diluye en dos o tres veces su volumen de agua, y después de hervir y frío se le agrega su volumen de alcohol, dejándole en reposo durante veinticuatro horas, al cabo de las cuales ha precipitado el sulfato de plomo y otras sales; se separa por decantación y se lava repetidas veces por centrifugación con alcohol. Por evaporación se separan las últimas porciones de alcohol y se agota el residuo con una solución al 25 por 100 de acetato amónico, que le disuelve casi totalmente; se filtra, y por este líquido se hace pasar una corriente de sulfhídrico, dejándole en reposo para que el precipitado se deposite. Por decantación y centrifugaciones repetidas se lava varias veces con agua sulfhídrica, y, por último, se trata el precipitado con ácido nítrico caliente diluído al medio y se evapora la solución, comprobándose en el residuo la presencia del plomo por sus reactivos.

En los envenenamientos por el plomo hay que conocer si es crónico "saturnismo" o agudo, en cuyo caso hace falta una dosis fuerte para que se produzca.

Diversos autores, especialmente Meillère, han demostrado la presencia de plomo normal y pseudonormal en el organismo; por consiguiente, el hecho de encontrarlo en un análisis, sobre todo si es en dosis relativamente bajas, no es dato suficiente para certificar un envenenamiento, por lo que precisa conocer todas las circunstancias posibles antes de dar dictamen.

Dosificación: Para practicarla se convierte en sulfato el nitrato obtenido a partir del sulfuro, añadiendo a la solución, no muy diluída, un ligero exceso de sulfúrico y después dos volúmenes de alcohol, recogiendo el precipitado sobre filtro, que se lava con alcohol diluído al medio, se le seca y se incinera el precipitado en un crisol de porcelana. El filtro se incinera aparte, agregando a las cenizas una mezcla de ácidos sulfúrico y nítrico, calcinando otra vez. Un gramo de sulfato de plomo contiene 0,6832 del metal.

El líquido resultante del primer tratamiento por sulfhídrico se evapora hasta un tercio aproximado de su volumen, se alcaliniza por amoníaco y se vuelve a tratar por hidrógeno sulfurado; en el precipitado que se obtenga estarán los sulfuros de manganeso y zinc y el hidróxido de cromo. Nos interesa investigar estos dos últimos metales.

Zinc.—Para impedir la volatilización del zinc, por reducirse, se humedece el precipitado, recogido sobre un filtro, con una solución concentrada de nitrato amónico, y entonces se incinera; el residuo se trata por ácido clorhídrico diluído y caliente y se filtra.

En una porción del filtrado se agrega, gota a gota, sulfuro amónico hasta que no se forme más precipitado; se filtra, y el sulfuro de zinc que queda sobre el filtro se lava y se disuelve en ácido clorhídrico diluído y caliente, eliminando, por ebullición, el sulfhídrico excedente, y por filtración, el azufre que haya podido precipitarse. Añadiendo al líquido claro solución de ferrocianuro potásico se formará

ferrocianuro de zinc, que, con aquél en exceso, precipita ferrocianuro de zinc y potasio blanco e insoluble.

Si a otra porción de aquel filtrado se le satura con ácido acético y se le añade agua sulfhídrica a saturación se producirá un precipitado o enturbiamiento de sulfuro de zinc, que se deposita lentamente.

Gyaya y otros autores han estudiado la presencia del zinc en el organismo, comprobando que existe constantemente, y que la cantidad aumenta con la edad del individuo; esta sobredosis puede considerarse como pseudonormal por analogía con las ya estudiadas en otros metales, y tiene su origen, como aquéllas, en la acumulación en las vísceras de las cantidades de metal contenidas normalmente en los más variados alimentos. El propio Gyaya da como cifra media la de 10 a 50 miligramos de zinc por kilo de vísceras.

No puede, por lo tanto, considerarse como envenenamiento el hecho de encontrar proporción de zinc inferior a 0,005 por 100 de la muestra media de vísceras si al mismo tiempo no se reconoce en los vómitos o en los restos de alimentos.

Dosificación: Puede hacerse por diferentes métodos; citaremos uno gravimétrico y otro volumétrico.

El primero, debido a Bertrand y Javillier, consiste en precipitar el metal al estado de zincato de cal por medio de la lechada de cal, disolver el precipitado en ácido clorhídrico; los cloruros de zinc y cal, previa evaporación, son tratados por solución de acetato sódico al 5:100, y el zinc se precipita después por sulfhídrico, para, por último, convertir el sulfuro obtenido en sulfato, que se pesa.

El método volumétrico de Gyaya, que permite apreciar hasta una décima de miligramo de zinc, es como sigue: se prepara una solución valorada de ferrocianuro potásico que contenga 2,8171 gramos de esta sal en un litro de agua; cada centímetro cúbico de solución precipita un miligramo de zinc.

Se colocan en vasijas apropiadas 5 ó 10 c. c. de solución zíncica acidulada por acético, se le añaden cinco gotas de solución acuosa de nitrato de urano al 10:100, que actuará de indicador, y después cinco gotas de ácido acético. Entonces, con una bureta se va agregando gota a gota de la solución de ferrocianuro hasta coloración rosa persistente. El peso del zinc en miligramos está representado por el número de centímetros cúbicos de ferrocianuro gastado, menos el factor de corrección, que equivale al cociente que resulta de dividir 50 por la suma del volumen total del líquido problema y solución ferrocianhídrica empleados, expresado en centímetros cúbicos, más 50. Este factor oscila ordinariamente entre 0,3 y 0,8.

Cromo.—La presencia de cromo se manifiesta por el color amarillo que comunica a la solución.

A una parte del líquido que quedó después de separar el necesario para la investigación del zinc se le agrega ácido clorhídrico en

exceso y un poco de alcohol; se hierve para convertir el cromato en cloruro de cromo, con lo que el líquido tomará color verde.

En otra porción del mismo líquido se añade un exceso de ácido acético, hirviendo, para eliminar el carbónico que hubiera; se agregan unas gotas de acetato de plomo líquido, con lo que se precipitará el cromato de plomo amarillo.

Si por estas reacciones no se ha reconocido el cromo, puede ocurrir que quedara, como hemos dicho, al estado de hidróxido, sobre el filtro, junto con los sulfuros de zinc y manganeso. Para aislarlo se funde este precipitado con la mezcla de una parte de carbonato sódico y dos de nitrato potásico, enfriando después de un buen rato de fusión y disolviendo en agua el cromato formado, que se reconoce como anteriormente.

Siempre que se prevea la presencia de un cromato debe convertirse en cloruro de cromo por el alcohol y ácido clorhídrico, antes del tratamiento por sulfhídrico, ya que aquél trastornaría la marcha de la investigación por reducirse con éste y precipitar azufre.

Dosificación: El cromo se dosifica por pesada al estado de óxido. Para ello, si del resultado de las operaciones anteriores lo tenemos en forma de cromato, se convierte por el alcohol y ácido clorhídrico en cloruro, y se precipita por amoníaco, calentando hasta hervir, y el precipitado se lava, seca y calcina. Un gramo de sesquióxido de cromo corresponde a 0,6862 gramos de cromo y a 1,314 gramos de ácido crómico.

También pueden dosificarse los cromatos solubles transformándolos en cromato de plomo con acetato de plomo en presencia de ácido acético. Un gramo de cromato de plomo representa 0,3106 de ácido crómico y 0,1622 de cromo.

Puede ocurrir que durante la destrucción de la materia orgánica algunos venenos metálicos solubles adopten formas de combinación que los hagan insolubles, y en tal caso puede encontrarse el sulfato de plomo. La operación se reduce, entonces, a convertir el sulfato en carbonato mediante fusión con carbonato sódico, tratar por ácido nítrico al 20 por 100, evaporar a sequedad, disolver en agua y precipitar el plomo por la corriente de sulfhídrico.

El sulfuro obtenido se disuelve en ácido nítrico caliente y se evapora a sequedad nuevamente; se disuelve en agua, cuya solución se divide en dos partes: en una se pone ácido sulfúrico, que formará un precipitado de sulfato de plomo soluble en la solución amoniacal de tartrato amónico; la otra, con cromato potásico, producirá el cromato de plomo amarillo.

El bario y el estroncio, que pueden encontrarse especialmente en el vino, se reconocen operando sobre las cenizas y siguiendo la marcha general del análisis.

Investigación de los venenos del cuarto grupo

Está formado este grupo, como decíamos, por ciertos venenos que no tienen cabida en ninguno de los anteriores, y cuya investigación debe hacerse separadamente.

Figuran aquí, de interés para nuestro objeto, algunos ácidos minerales y el ácido oxálico.

La investigación de estos ácidos no se hace, en general, más que en el tubo digestivo, en los vómitos y en los restos de algunas bebidas que accidentalmente pudieran contenerlo.

Ya el material objeto de ensayo tendrá reacción marcadamente ácida ante la presencia de un ácido mineral; lixiviado con agua puede demostrarse que existe, agregando unas gotas de solución alcohólica de violeta de metilo al 1 por 100, que dará coloración azul o verde, en caso positivo. Si los ácidos están muy diluïdos se puede apreciar su presencia con papel rojo Congo, que se torna azul.

Ácido clorhídrico.—Para reconocerle se le agrega al líquido extractivo un poco de manganesa pulverizada y se calienta; si hubiera ácido clorhídrico se desprendería cloro, que conducido convenientemente a una solución de yoduro potásico dejaría yodo en libertad.

Al efectuar esta reacción es preciso cercionarnos antes de que en el líquido problema no existe ácido sulfúrico libre, ya que en su presencia los cloruros con el bióxido de manganeso dejan cloro en libertad.

Dosificación: Es interesante en todo caso conocer las cantidades de ácido libre y combinado que contiene el producto ensayado. No puede olvidarse tampoco que este ácido es normal en el jugo gástrico y que el cloruro sódico es un condimento muy corriente; al mismo tiempo, si el paciente ha sido tratado con sales alcalinas empleadas como antídoto, encontraremos los cloruros correspondientes en el contenido estomacal.

Por todas estas circunstancias no es fácil precisar la cantidad real de ácido ingerida.

Para separar el ácido libre se destila hasta sequedad en baño de agua salada el producto de la maceración en agua de la sustancia problema; en el destilado pasará todo el ácido clorhídrico que hubiera en libertad.

El residuo de la destilación se disuelve en agua, y si fuera ácido se neutraliza con potasa; agregando entonces nitrato potásico se evapora la solución, y la masa resultante se desflagra en un crisol de porcelana, cuidando que no suba demasiado la temperatura, para evitar que se volatilicen cloruros; el resultado de la desflagración se trata por ácido nítrico diluïdo.

Sobre los líquidos obtenidos en esta operación y sobre los destilados primeramente, previamente acidulados por nítrico, se agrega la solución valorada de nitrato de plata para dosificar como corrien-

temente la cantidad de ácido clorhídrico libre que había en el primero y la de combinado que contenía el segundo.

Hay que advertir que cuando se trate de valorar volumétricamente cloruros por la sal de plata es preciso que estén en líquido neutro, para lo cual, si es ácido, se neutraliza con carbonato sódico hasta ligera acidez, y después con amoníaco, y si es alcalino se acidifica ligeramente con ácido sulfúrico, y el exceso de éste se satura con amoníaco, hirviendo, en uno y otro caso, para expulsar el amoníaco sobrante.

Acido nítrico.—Según Baumert, puede reconocerse neutralizando el extracto acuoso del producto en estudio con lechada de cal; después se evapora a sequedad y se hierve el residuo con alcohol, volviendo a evaporar a sequedad y a tratar este residuo con agua para evaporar a sequedad de nuevo. Este último residuo se disuelve en alcohol, se le añade su volumen de éter y se deja en reposo, en un frasco tapado, durante unas horas. Después de filtrar se evapora otra vez, se trata por poca agua, y en este líquido se identifica el ácido nítrico por la solución sulfúrica de brucina o la de difenilamina. Cualquiera de estas dos soluciones mezcladas con la problema y puestas sobre ácido sulfúrico, en capas superpuestas, darán en la zona de contacto y ante la presencia del ácido nítrico un anillo rojo con la primera, y azul con la segunda.

Dosificación: Como los nitratos no se encuentran normalmente en el organismo, no es preciso valorar independientemente el ácido libre y el combinado, aunque puede hacerse por destilación, como en el caso del clorhídrico.

El conocido método de Grandval y Lajoux para determinación de nitratos en las aguas puede servir para valorarlos en este caso.

Más exacto es el ideado por Arnaud y Padé, que consiste en neutralizar exactamente el líquido extractivo de las sustancias a ensayar por medio de la sosa o del ácido sulfúrico; para precipitar los cloruros que pudieran acompañar al nitrato se le agrega un ligero exceso de acetato de plata, cuyo exceso es eliminado con fosfato sódico; se filtra y se evapora casi hasta sequedad, se diluye el residuo en agua acidulada con acético, se hierve, y entonces se le añade una solución caliente de sulfato de zinconamina, formándose un precipitado cristalino de nitrato de zinconamina, que se recoge a las doce horas de reposo sobre un filtro y se lava con una solución saturada en frío de la misma sal, y después con una poca agua destilada. El precipitado, después de seco a 100°, se pesa, teniendo en cuenta que cada gramo de nitrato de zinconamina corresponde a 0,150 gramos de ácido nítrico.

Es preferible emplear para la filtración un doble filtro para evitar el inconveniente que pudiera presentar el que quedara retenido en un solo filtro parte del nitrato de zinconamina disuelto en el agua que se emplea para el lavado. El filtro exterior serviría de tara del que contiene el precipitado.

Acido sulfúrico.—Se reconoce haciendo un extracto alcohólico, que se filtra y evapora; al residuo se le agregan 10 c. c. de agua y se hierve para descomponer el ácido etilsulfúrico que se hubiera formado; con solución de cloruro bórico o de acetato de plomo se formarán los precipitados de los sulfatos correspondientes.

Si se hace un extracto acuoso, se mezcla con azúcar y se evapora a sequedad en baño de María, dará, en presencia de ácido sulfúrico, un residuo carbonoso, cuyo matiz varía del pardo al negro.

Dosificación: Dificilmente encontraremos todo el ácido sulfúrico ingerido en estado libre, sobre todo si ha pasado algún tiempo del envenenamiento; una parte se habrá combinado, especialmente con bases orgánicas procedentes de la putrefacción.

Se pueden distinguir, sin embargo, haciendo un extracto a la ebullición, de las materias a ensayar, que se filtra; sobre el líquido claro se agrega carbonato bórico puro, con lo que el ácido libre se convertirá en sulfato de barita, el cual quedará sobre un filtro, después de lavar con ácido clorhídrico, que arrastrará el exceso de barita. El peso del sulfato bórico insoluble nos dirá el ácido libre que existía.

La valoración del ácido sulfúrico se hace como ordinariamente, precipitándole por el cloruro bórico en caliente y en presencia del ácido nítrico. Un gramo de sulfato bórico representa 0,3432 de ácido sulfúrico anhidro y 0,4204 del monohidratado.

Acido oxálico.—En el reconocimiento del ácido oxálico hay que tener en cuenta que su presencia es normal en muchas sustancias vegetales alimenticias.

Se mezcla con arena de mar el problema, triturado previamente, y se seca al baño de María; se macera con tres o cuatro veces su volumen de alcohol con ácido clorhídrico diluido hasta reacción ácida fuerte, durante unas cuantas horas, agitando.

Después de filtrar y de lavar el residuo con alcohol se agregan unos 20 c. c. de agua, para evitar la formación de éster etiloxálico, y se concentra hasta que se haya evaporado todo el alcohol. El líquido acuoso que queda se filtra y agita en una ampolla de separación, con 60 c. c. de éter, repitiendo la operación cuatro veces. El extracto etéreo se deja en reposo para separar toda el agua y se filtra por papel mojado con éter, se evapora éste y el residuo se disuelve en 3 c. c. de agua; se alcaliniza con amoníaco y se le agrega solución saturada de sulfato cálcico. Un sedimento cristalino puede ser de oxalato cálcico, que se observa al microscopio (sobres de cartas), o se toma una pequeña porción que, con ácido sulfúrico diluido, formará un líquido que decolora en caliente la solución diluida de permanganato potásico.

Dosificación: El ácido oxálico debe buscarse principalmente en la orina, por donde se elimina fácilmente, debido a la rapidez con que pasa a la sangre, debiendo, por lo tanto, fijar también la atención en el corazón y en los riñones, además del contenido gástrico.

Por las razones apuntadas anteriormente no se le concederá importancia cuando sólo se encuentren pequeñas cantidades.

También debemos tener en cuenta que las sales neutras del ácido oxálico son tan venenosas como el propio ácido, y, por consiguiente, puede valorarse todo como tal.

Uno de los métodos más cómodos para dosificarlo consiste en hacer la extracción por el alcohol clorhídrico, como anteriormente, hasta tener la solución acuosa privada del alcohol y filtrada, sobre la que se agrega amoníaco para neutralizar y un ligero exceso de ácido acético, precipitando entonces con cloruro cálcico. Este precipitado, recogido sobre un filtro, se disuelve en ácido clorhídrico diluido y se defeca con un pequeño exceso de acetato de plomo; se lava este precipitado y, haciendo una suspensión en agua, se le pasa una corriente de sulfhídrico para precipitar el sulfuro de plomo y filtrar una solución de ácido oxálico. Todas estas operaciones tienden a que esta solución sea lo más pura posible. Se le acidula con sulfúrico y se valora con permanganato, como corrientemente.

Si quisiéramos determinar separadamente el ácido oxálico libre del combinado, se macera con agua la sustancia problema y el líquido filtrado se evapora a sequedad; el residuo se trata por alcohol, que disolverá el ácido libre, el cual se purifica como anteriormente; si existen oxalatos quedarán como residuo insoluble en el alcohol.

Investigaciones especiales.

Solanina. — Dragendorff recomienda macerar los materiales a ensayar, durante unos instantes nada más, en agua acidulada con sulfúrico, volviendo a macerar una o dos veces más en las mismas condiciones y extrayendo la solanina por el alcohol amílico en solución alcalina. Los ácidos clorhídrico y sulfúrico, aun en frío, le desdoblan en solanidina y glucosa; por eso el contacto ha de ser rápido.

La identificación se hace por los reactivos generales y también por algunos especiales.

Añadiendo a la solución de solanina otra formada por 8 c. c. de agua, 6 c. c. de ácido sulfúrico y 0,3 gramos de seleniato de sosa, calentando suavemente hasta que la mezcla adquiera coloración rojiza-pálida, y dejándola en reposo a la temperatura ordinaria, esta coloración aumentará gradualmente hasta llegar al rojo intenso.

Cinco centímetros cúbicos de ácido sulfúrico, mezclados con 9 c. c. de alcohol absoluto, adquieren color rojo fuerte en presencia de mínimas cantidades de solanina.

Disolviendo un gramo de ruteniato de potasio en 20 c. c. de ácido sulfúrico y agregando la solución, supuesta, de solanina, produce con ésta una coloración roja, que desaparece calentando.

La solanidina se extrae por el éter (método de Stas-Otto), y se reconoce por las mismas reacciones que la solanina.

Aconitina.—Se le separa por el método de Stas-Otto.

La demostración de un envenenamiento por aconitina es muy difícil; la dosis tóxica para el adulto es de 2 a 3 miligramos, pudiendo con un miligramo producir accidentes graves.

Químicamente se caracteriza especialmente por el procedimiento de Crolas y Moreau y por el ácido fosfórico.

Por el primero, se calienta en baño de María la aconitina con 5-10 gotas de bromo, se añade después 1 c. c. de ácido nítrico fumante y se evapora a sequedad; al residuo se le agrega 1 c. c. de solución alcohólica saturada de potasa y se evapora, obteniéndose una masa roja o parda, que al enfriarse se colorea en verde por adición de cinco o seis gotas de solución acuosa de sulfato de cobre.

Con el ácido fosfórico, que contenga 1/25 de molibdato sódico, después de calentar hasta que emita vapores, se obtiene una coloración rojoviolácea.

Para más seguridad hay que recurrir a la experimentación fisiológica.

Cornezuelo de centeno.—Olokoff ha modificado el método de Hoffman para la determinación del cornezuelo de centeno en la harina, que consiste en agotar la harina con éter y ácido sulfúrico, añadiendo al líquido filtrado solución de bicarbonato sódico, con lo que toma color rosa violeta; propone Olokoff separar el cornezuelo previamente por una mezcla de alcohol y cloroformo; el cornezuelo queda en la parte superior y la harina va al fondo. Una vez separado se procede como en el caso anterior. Preparando una escala colorimétrica tipo con carmín amoniacal puede compararse con ella el tono de color obtenido por el problema.

Tirotoxina.—Dorronsoro describe el siguiente método: se deslién 100 gramos de queso en 200 c. c. de agua destilada; se filtra; el líquido se alcaliniza con sosa y se hace una extracción con éter. Evaporada la capa etérea a la temperatura ambiente, queda de residuo la tirotoxina en cristales aciculares de olor fuerte a queso viejo, y que puesto un poco sobre la lengua produce sensación de quemadura y sequedad de garganta; es soluble en el alcohol, éter y cloroformo, y precipita y colorea en azul por el ferrocianuro potásico y por el acetato de cobre en frío.

Muscarina y phallina.—Cuando se sospeche el envenenamiento por hongos debe hacerse el examen microscópico muy minucioso del contenido gástrico, en el que se demostrará la presencia de esporas que adoptan formas especiales (fig. 8).

El hecho de que las esporas resistan bien el calor, la humedad y hasta la ebullición sin alterarse notablemente hacen que sea su identificación un dato precioso, a veces el único, para demostrarnos la intoxicación por un hongo.

Asegura Boudier que cuando se han agotado todos los recursos

de la química la observación de las esporas es tan interesante, que puede este dato por sí solo llegar a decirnos en algún caso hasta la especie a que pertenece.

Por esto es muy importante recoger los restos de la comida sospechosa, el contenido gástrico y las heces, pues también resisten las esporas a la digestión.

Ferry indica que el *Amanita phalloides* puede reconocerse por el olor particular a cola fuerte que despiden cuando empieza a desecarse y antes de que sufra ninguna alteración.

Después se procede a la investigación de la muscarina, que habrá sido extraída del material con los demás venenos del segundo grupo. Todos los reactivos generales de los alcaloides le precipitan, excepto el yoduro potásico yodurado; el yoduro de potasio y de bismuto así como el bicloruro de mercurio, dan precipitados cristalinos; el agua de bromo produce un precipitado amarillo, que se redisuelve, quedando el líquido amarillo y perdiendo el color lentamente hasta quedar incoloro.



Fig. 8. Diversas esporas de hongos *

Puede encontrarse, junto con la muscarina, otro alcaloide, la amanitina, que puede separarse de aquélla bajo la forma de cloro-platinato; ésta es poco tóxica.

Para reconocer la phallina habremos de recurrir a utilizar sus propiedades hemolíticas y también, cuando sea posible obtenerla, sus propiedades químicas.

Para ello es preciso primeramente aislarla. El método, debido a Abel y Ford, es como sigue: 100 gramos de hongo desecado se trituran y se dejan, en contacto con agua destilada durante veinticuatro horas, al cabo de las cuales se pasa sucesivamente por un lienzo de algodón, un filtro de papel y un filtro Berkefeld, hasta obtener un líquido límpido de color pardo oscuro, y que es de reacción ácida débil.

Previa alcalinización con bicarbonato sódico se le agrega acetato de urano en solución hasta precipitación total de los albuminoides. separando el líquido por filtración a través de un Berkefeld. Tratando

* 1, *Russula rubra*; 2, *Russula emética*; 3, *Russula nítida*; 4, *Lepiota helveola*; 5, *Entolona lividum*; 6, *Lactarius torminosus*; 7, *Volvaria gloiocephala*; 8, *Boletus luridus*; 9, *Amanita verna*; 10, *Amanita echinocephala*; 11, *Amanita citrina*; 12, *Amanita virosa*; 13, *Amanita phalloides*; 14, *Amanita pantherina*; 15, *Amanita muscaria*; 16, *Pleurotus olearius*.

el líquido claro por acetato básico de plomo hasta que tenga color amarillo pálido, en el precipitado estará la hemolisina; la amanita toxina queda disuelta.

El precipitado se recoge en un embudo de Büchner y se lava con agua. Este precipitado se deslíe en una solución de bicarbonato sódico, con lo cual la hemolisina queda en libertad y disuelta en el agua, mientras que el plomo se precipita al estado de carbonato, y cuando la descomposición es total se agrega más agua y se separa por filtración el carbonato de plomo, neutralizando el líquido con ácido clorhídrico, pero procurando que no haya exceso de ácido, ya que la hemolisina pierde actividad en este medio.

En seguida se precipita el líquido con solución de acetato de cobre, a la que se agrega amoníaco en la cantidad indispensable para producir precipitado permanente de óxido de cobre. Para descomponer el precipitado, se trata por solución de fosfato bisódico y se filtra para separar del fosfato de cobre insoluble, quedando la hemolisina que está unida al cobre disuelta en el líquido, ligeramente alcalino y en el cual, al neutralizarlo exactamente, se precipita un compuesto de cobre y hemolisina muy pura. Este precipitado se descompone por el acetato de urano, y, lavado con mucho cuidado, se tritura en mortero con solución de fosfato bisódico. Una vez separado el fosfato de urano se neutraliza el líquido filtrado y se somete a la diálisis durante unos días, y por último se concentra en el vacío hasta pequeño volumen y se precipita la phallina por alcohol absoluto.

Los 100 gramos de hongo contienen aproximadamente 0,6 gramos de hemolisina.

Esta amanita hemolisina es el agente hemolítico más poderoso de los conocidos, pero que pierde su actividad calentándole a 65°. Es un polvo amorfo, gris o pardo, muy poco estable, cuyas soluciones calentadas con sosa desprenden vapores de olor a metilamina.

A esta hemolisina acompaña una amanita toxina, que ha sido también extraída por Abel y Ford, agotando el hongo con alcohol frío neutralizando por carbonato sódico, concentración al vacío, precipitación por el nitrato de plata, filtrar y eliminar el exceso de plata con cloruro sódico, filtrar nuevamente, precipitar por el subacetato de plomo, eliminando el exceso de plomo por carbonato sódico.

Ajenjo.—Además de como materia fundamental en el licor que lleva su nombre, se emplea como sustitutivo del lúpulo en la cerveza; puede reconocerse por el método de Dragendorff, para lo cual dos litros de cerveza o de licor se concentran a la mitad en baño de María, y al líquido caliente se le agrega acetato de plomo muy básico hasta que no produzca más precipitado, filtrando rápidamente para evitar la acción del ácido carbónico del aire; se trata el filtrado por ácido sulfúrico para eliminar el exceso de plomo, facilitándose la sedimentación del sulfato formado, añadiendo al líquido, antes que el ácido, 40 gotas de solución acuosa de gelatina al 1:20. El líquido filtrado se neutraliza por amoníaco y se concentra a 250 ó 300 c. c., pre-

cipitando la dextrina por adición de cuatro volúmenes de alcohol absoluto y dejándole en reposo en sitio fresco durante veinticuatro horas. al cabo de las cuales se filtra y se destila para separar el exceso de alcohol.

Se agita entonces el líquido con éter de petróleo, benzol y cloriformo, sucesivamente, repitiendo la operación y con los mismos disolventes después de alcalinizar por amoniaco. En el extracto obtenido se reconoce la esencia por su olor, y parte de la materia amarga como sigue :

El residuo de la evaporación del éter de petróleo se trata por ácido sulfúrico concentrado, que le colorea en pardo, y pasa después de largo reposo a violeta. El ácido sulfúrico y un poco de azúcar producen, paulatinamente, una solución violeta rojiza. Una parte del residuo disuelto en agua reduce la solución amoniacal de plata y precipita con el cloruro de oro y el yoduro mercuríco potásico; con el ácido tánico, yoduro potásico yodado y nitrato mercurioso sólo produce un enturbiamiento muy tenue.

Según Dragendorff, se reconocen por este procedimiento hasta 0,25 gramos de ajeno por litro de bebida.

Alcaloides en los jarabes y líquidos azucarados.—A una parte del producto problema se le agregan cuatro volúmenes de alcohol absoluto y su peso aproximado de carbonato potásico, agitando varias veces fuertemente; al cabo de doce horas de reposo el carbonato y el azúcar se encuentran reunidos, formando una masa pastosa; la totalidad de los alcaloides que pudieran existir estarán disueltos en el alcohol en forma de base libre.

Se separa por filtración el alcohol y se destila, recogiendo el residuo en un poco de alcohol absoluto, que se filtra y evapora de nuevo, cuyo residuo se trata por 10 ó 15 c. c. de cloroformo hirviente; se vuelve a filtrar y evaporar, agregando entonces ácido clorhídrico, que formará los clorhidratos correspondientes; después de cristalizar se evapora a sequedad, y en este último residuo podrán identificarse los alcaloides por sus reacciones.

Aluminio en el pan y en el vino.—Es conocido el hecho de añadir alumbre a las harinas para obtener el pan más blanco y facilitar la panificación de harinas inferiores.

Para comprobar su presencia se incineran 10 ó 12 gramos de harina o pan, y las cenizas se disuelven en ácido nítrico precipitando por amoniaco; el precipitado se coloca sobre un cuchillo de platino, se le agrega una gota de cloruro de cobalto y se calcina fuertemente, apareciendo, si existiera, una coloración azul.

Kuhmann lo dosifica evaporando a sequedad la solución nítrica de las cenizas correspondientes a 200 gramos de pan; el residuo se deslíe en 20 c. c. de agua y se trata por solución de potasa caliente, la cual precipita el aluminio, pero lo redissuelve con exceso de la misma solución. Se filtra y se lava el filtro con más potasa caliente; añadiendo al filtrado solución de cloruro amónico y llevándolo a la

ebullición vuelve a precipitarse la alúmina, que se separa con un filtro, se seca e incinera.

La presencia del alumbre en el vino es normal, pero sólo en la proporción de 0,027 gramos por litro. Maumené da cuenta de casos en que ha encontrado hasta 4 y 7 gramos por litro.

Para identificarlo se precipitan 250 c. c. de vino por acetato de plomo, quitando el exceso de plomo en el líquido filtrado por sulfhídrico; se concentra el líquido desprovisto del sulfuro por ebullición y se precipita por amoníaco, comprobando la presencia de la alúmina sobre lámina de platino y con el cobalto, como se ha dicho anteriormente.

La dosificación puede hacerse por el método de Carles, que consiste en tratar el residuo de la evaporación y calcinación de 500 centímetros cúbicos de vino por ácido clorhídrico caliente, filtrar y añadir sosa caliente también y en exceso, para que la alúmina quede disuelta y se precipiten los fosfatos de cal y magnesia, que se separan mediante filtración; el líquido resultante se precipita por cloruro amónico caliente, recogiendo la alúmina, que se purifica por nueva disolución en clorhídrico y precipitación por el amoníaco; se seca, incinera y pesa.

En los demás líquidos se opera en la misma forma.

Plomo y arsénico en las aguas potables.—Propone Labat un método para medir el plomo al estado de sulfuro.

En un tubo de ensayo se ponen 10 c. c. de agua con 10 gotas de ácido acético al 1:10; 1 c. c. de cianuro potásico al 10:1.000, y dos o tres gotas de solución de monosulfuro sódico recién preparada; si existe plomo, el líquido tomará color, que varía del pardo muy claro al negro, según la cantidad de metal.

El monosulfuro sódico puede sustituirse por una corriente de hidrógeno sulfurado desprendido de una mezcla de 25 gramos de parafina y 15 gramos de flor de azufre, al calentarla.

Aproximadamente puede saberse la cantidad de plomo comparando la coloración del tubo con los de una escala colorimétrica, cuya solución madre está formada por 0,0183 gramos de acetato de plomo y agua hasta un litro, que corresponde a 0,01 gramo de plomo por 1.000.

Para el reconocimiento del arsénico se emplea el método de Cribier, que consiste en colocar en un frasco de unos 90 c. c. de capacidad 10 c. c. de agua problema, 20 c. c. de ácido sulfúrico al 1/5 y solución de permanganato potásico al 1 por 100, hasta coloración rosa persistente; esta coloración se hace desaparecer con una o dos gotas de agua oxigenada. Se agregan entonces 8 gramos de zinc puro y se tapa el frasco con un tapón de corcho, atravesado por un tubo de vidrio, en cuyo extremo superior se coloca un trozo de papel al cloruro mercúrico. Al cabo de seis horas de reposo, y ante la presencia de arsénico, el papel reactivo toma color pardo más o menos intenso.

El papel de cloruro mercúrico se prepara sumergiendo tiras de

papel de filtro durante veinte minutos en solución acuosa de esta sal al 5 por 100 y desecándolas en la oscuridad.

Materias colorantes

El Real decreto de 14 de septiembre de 1920 prohíbe el empleo de colores minerales a base de plomo, mercurio, cobre, arsénico, antimonio y barita para matizar toda clase de sustancias alimenticias, así como los papeles y cartones que se utilicen para envolverlas.

Las materias colorantes vegetales son toleradas, con excepción de la goma guta y el acónito napelo.

Respecto a los colores artificiales, en razón a las mínimas cantidades que en ellos se precisan, pueden utilizarse algunos de los derivados de la hulla, cuya relación detalla la expresada disposición.

Para la investigación de las distintas sustancias colorantes habremos de operar en todo caso sobre los restos de alimentos.

Los colorantes minerales se encontrarán en el residuo de la incineración del problema, si es sólido, o de la evaporación y subsiguiente incineración, si es líquido, teniendo siempre en cuenta que entre los metales tóxicos pueden existir el arsénico, antimonio y mercurio, que se volatilizarían, por lo cual una parte del residuo antes de la incineración debe llevarse al aparato de Marsch para buscar los dos primeros, y tratar otra parte con agua regia, en cuya solución se comprobaría el mercurio. La identificación de los metales se hará siguiendo las reglas corrientes del análisis mineral.

Cuando se trate de reconocer materias colorantes vegetales o las derivadas de la hulla habrá que operar de distinta manera, según que el producto a analizar sea líquido o sólido.

En el primer caso, Courtois recomienda el procedimiento siguiente: 100 c. c. de líquido desprovisto de alcohol, si lo tuviera, se acidula ligeramente con acético y se colocan en un vaso en baño de María, procurando no se evapore, por lo que debe cubrirse con un vidrio de reloj. Se sumerge en el líquido una hebra de lana, que se va reemplazando por otra, hasta que salga completamente incolora; toda la materia colorante habrá sido extraída si fuera de las derivadas de la hulla, pues las vegetales no se fijan sobre la lana en estas condiciones, a excepción de alguna no corriente.

Después de lavar con mucho cuidado se sumergen las hebras de lana en agua ligeramente amoniacal, se expulsa el amoníaco y la materia colorante queda en solución y en disposición de caracterizarla.

Cuando los productos son sólidos, como bombones, pasteles, etcétera, basta hacer una maceración en agua y operar como anteriormente. Si se trata de mermeladas, compotas, etc., se agota con agua sobre un tamiz y el líquido contendrá parte de la materia colorante; lo que queda sobre el tamiz se deseca y pulveriza, poniéndolo des-

pués en digestión con alcohol de 60° para disolver lo que quedara de colorante.

Vamos a limitarnos a estudiar la comprobación de los dos colorantes vegetales no tolerados, o sea la goma guta y el acónito. Para la identificación de los demás colores, ya sean naturales o artificiales, problema muy complejo y de no fácil solución en muchos casos, deberán consultarse los tratados que se ocupan especialmente de estas materias.

La goma guta se caracteriza por ser insoluble en el agua y soluble en alcohol, éter, cloroformo, bencina, trementina y sulfuro de carbono. Triturada con agua produce una emulsión estable, que si se le añade ácido clorhídrico toma color amarillo, precipitando la goma guta; con los álcalis se origina coloración amarilla anaranjada. y tratando el residuo de la evaporación por ácido sulfúrico, pardo anaranjado.

La aconitina puede identificarse como se dijo en "Investigaciones especiales".

Investigación de los antisépticos en los alimentos

Los productos de acción antiséptica, citados en la primera parte como capaces de provocar intoxicaciones, son: el ácido sulfuroso y sulfitos, el ácido benzoico, el ácido bórico y boratos, ácido salicílico y salicilatos, formol, cromatos alcalinos, fluoruros, fluoboratos y fluosilicatos; la sacarina se emplea como antiséptico y como edulcorante.

Hay que tener presente, al hacer el reconocimiento, que algunos de ellos pueden encontrarse normalmente en el producto ensayado, como los ácidos bórico y salicílico en los vegetales, y el formol, indicado por Voisenet en el vinagre.

Acido sulfuroso y sulfitos.—Se encuentran especialmente en los vinos, cerveza, sidra y frutas en conserva.

Si se trata de un líquido, se ponen 50 c. c. en un matraz, con 5-10 gotas de ácido fosfórico siruposo, para descomponer los sulfitos, y se destila, recogiendo unos 20 c. c. de destilado en un tubo de ensayo, al que se le agregan un poco de cloruro de bario en solución al 10 por 100, unas gotas de ácido clorhídrico y agua yodada. El ácido sulfuroso pasa a sulfúrico, que precipita con el bario.

Cuando el material es sólido o pastoso se trituran 50 gramos, que se colocan en un matraz, con 100 c. c. de agua destilada acidulada con fosfórico, y se destila y opera como en el caso anterior.

Si la cantidad de ácido sulfuroso fuera muy pequeña, se tapa el matraz con un tapón provisto de dos orificios, por los que pasan un tubo aductor de anhídrido carbónico, que llega hasta el fondo, y otro de desprendimiento, que se introduce en la solución de cloruro bórico, ácido clorhídrico y agua yodada. Calentando el matraz a unos 60° y haciendo borbotear una corriente de carbónico, éste arrastrará al

sulfuroso, que al llegar al tubo de ensayo pasará a sulfúrico y producirá el precipitado de sulfato bórico.

Dosificación en los vinos: Se prepara una solución que contenga: iodo, 20 gramos; yoduro potásico, 20 gramos; agua, cantidad suficiente para 100 c. c.

En un matraz se colocan 100 c. c. de vino y 10 c. c. de la solución anterior; se hierve durante treinta minutos con refrigerante de reflujo. Se dosifica entonces el sulfato potásico formado en estos 100 centímetros cúbicos de vino y al mismo tiempo el que existiera en 100 c. c. del vino sin tratar; la diferencia entre los dos pesos, multiplicada por 0,367, nos da el del ácido sulfuroso total.

Este método es para cuando se opera sobre vinos tintos.

Cuando el vino sea blanco se colocan 50 c. c. en un matraz y se le añaden unas gotas de ácido sulfúrico al $\frac{1}{3}$ y un poco de engrudo de almidón; se agrega entonces con una bureta solución $\frac{N}{50}$ de iodo hasta coloración azul. El número de centímetros cúbicos gastados, multiplicado por 12,8, da el peso de anhídrido sulfuroso libre que contiene un litro de vino.

El ácido sulfuroso total en los vinos blancos se averigua poniendo en un matraz 50 c. c. de vino con 25 c. c. de solución de potasa (56 gramos por litro de agua), para liberar el ácido sulfuroso que hubiera en combinación aldehídica, dejándolo en reposo durante quince minutos, al cabo de los cuales se le agregan 10 c. c. de ácido sulfúrico al $\frac{1}{3}$ y un poco de agua de almidón, titulando con la solución $\frac{N}{50}$ de iodo, como anteriormente, cuyo resultado nos dará el ácido sulfuroso total, y por diferencia con el libre sabremos el que había combinado.

Warcollier y Le Moal han estudiado los métodos de Ripper y Haas para la determinación del ácido sulfuroso en los mostos de manzana y en la sidra, dando preferencia al de Haas, practicado como sigue:

Para la determinación del ácido sulfuroso libre se mezclan 100 centímetros cúbicos de agua destilada, unos decigramos de bicarbonato sódico, 5 c. c. de agua de almidón y 5 c. c. de ácido sulfúrico al $\frac{1}{3}$, que se colocan en un matraz de 200 c. c. de cabida; cuando está próximo a cesar el desprendimiento carbónico se agregan 50 c. c. de líquido problema, titulando el sulfuroso con la solución $\frac{N}{50}$ de iodo.

El ácido sulfuroso total se determina poniendo en un matraz de 200 c. c. 25 c. c. de lejía de potasa al 50 por 100 y 50 c. c. de líquido problema; se tapa y deja en reposo durante cinco minutos. En vaso aparte se mezclan 100 c. c. de agua destilada, unos decigramos de bicarbonato de sosa, 5 c. c. de agua de almidón y 10 c. c. de ácido sulfúrico al $\frac{1}{3}$, y cuando está próximo a terminar el desprendimien-

to de carbónico se le agrega el contenido del matraz y se titula como en el caso anterior.

Acido benzoico y benzoatos.—Puede encontrarse en muchas bebidas y conservas de frutas, pero se ha señalado especialmente en las mantecas.

Si el producto es líquido se acidula con sulfúrico y se extrae por el éter. Si es sólido y no soluble en el agua, se trata por agua con bicarbonato sódico para retirarlo al estado de benzoato sódico. Si se trata de manteca, se funden 25-30 gramos en una ampolla de decantación, en baño de María, en la cual se colocan 30 c. c. de agua tibia, 15 c. c. de alcohol de 95° y 40-50 centigramos de bicarbonato sódico; se agita suavemente y se deja en reposo, recogiendo, después de doce o quince minutos, la solución acuosa que contiene el benzoato sódico.

El líquido obtenido en este o aquel caso se acidula con sulfúrico, para dejar en libertad al ácido benzoico, y se mezcla con tierra de infusorios o talco, para defecar, y obtener un líquido límpido, que se agita con 40 c. c. de éter en una ampolla de decantación, el cual se decanta y se lava con una mezcla de 20 c. c. de agua y 5 c. c. de alcohol.

La solución etérea de ácido benzoico se trata por 20 c. c. de agua con un poco de bicarbonato sódico y 5 c. c. de alcohol, y el líquido acuoso que contiene el benzoato sódico se evapora a sequedad en baño de María, calentando el residuo con 5 c. c. de ácido sulfúrico puro y 10 gotas de ácido nítrico fumante, hasta desprendimiento de vapores blancos, a fin de convertir el ácido benzoico en ácido binitrobenzoico, el cual se reconoce vertiendo la solución sulfúrica en un matracito con 25 c. c. de agua y un trozo de papel de tornasol; en caso positivo el líquido tomará color amarillo.

Para cerciorarnos aún más, se alcaliniza el líquido por amoníaco puro, y después de frío se agrega, gota a gota y agitando, sulfhidrato amónico diluido al tercio; la coloración amarilla pasará a roja anaranjada, y en este momento se deja de añadir sulfhidrato; la coloración se tornará roja, más o menos fuerte, según la cantidad de ácido benzoico. El sulfhidrato, que actúa como reductor, ha transformado el ácido binitrobenzoico en ácido diamidobenzoico.

Si junto con el ácido benzoico existiera el fenol o algún derivado que también produce esta reacción es preciso destruirlo antes de la extracción por el éter, para lo que se trata la solución primera bicarbonatada, previamente acidulada con sulfúrico y calentada a 80° por solución de permanganato potásico al 10 por 100 hasta color rosa persistente, con lo que el ácido benzoico no sufre alteración.

Cuando por la naturaleza del producto no sea aplicable este método se mezclan 50 gramos del alimento con su volumen de agua en un matraz, se le añaden uno o dos centímetros cúbicos de ácido fosfórico y se destila en corriente de vapor de agua hasta recoger unos

60 c. c. del destilado, del que se extrae el ácido benzoico, como anteriormente.

Acido bórico.—Hay que distinguir si se trata de sustancia líquida o sólida o si es materia grasa.

En el primer caso se colocan 25 ó 30 c. c. del líquido en una cápsula y se alcaliniza por carbonato sódico o agua de cal, evaporando y calcinando el residuo, sobre cuyas cenizas se agregan 10 c. c. de alcohol metílico y unas gotas de ácido sulfúrico; se mezcla bien y se inflama el alcohol en lugar oscuro para apreciar el color verde que comunica a la llama el éter metilbórico formado.

Como puede ocurrir que exista cobre, que también da color verdoso a la llama, hay que eliminarle, para lo cual las cenizas obtenidas se mezclan y digieren durante unos minutos con uno o dos centímetros cúbicos de ácido sulfúrico, el que se decanta a un matraz de 50 c. c. de cabida, lavando la capsulita con 4 ó 5 c. c. de alcohol metílico en dos o tres veces, que se reúnen en el matraz; se destila con refrigerante hasta la aparición de vapores blancos, y el destilado se inflama como anteriormente, para comprobar la presencia de ácido bórico.

Si el material de ensayo es sólido, se humedece con agua de cal en una cápsula y se deseca e incinera, haciendo sobre las cenizas el mismo tratamiento estudiado.

Las grasas se colocan en un vaso, fundidas si son sólidas, y calientes en baño de María se agitan con agua; la cual se separa después con una pipeta y se vierte en una cápsula que contenga cal, evaporando después y operando como precedentemente.

Dosificación: Operando sobre cantidades fijas de sustancia problema se obtiene el borato cálcico, como antes se ha dicho, y se recogen las cenizas con 10 c. c. de alcohol metílico, que se llevan a un matraz de 200 c. c. de capacidad, lavando la cápsula con más alcohol metílico, que se reúne con el anterior; al matraz se adapta un tapón atravesado por una ampolla de bromo, cuyo pico llega hasta el fondo. y un tubo acodado que enlaza con un refrigerante. En la ampolla de bromo se colocan 15 c. c. de ácido sulfúrico, que se dejan caer lentamente en el matraz, y que elevará la temperatura, empezando la destilación, que se continúa, calentando el matraz hasta que aparezcan humos blancos de ácido sulfúrico; se deja enfriar y se añade por la ampolla de bromo 10 c. c. de alcohol metílico, que se destilan de nuevo, con lo cual todo el ácido bórico estará en el destilado bajo la forma de éter metilbórico.

Se le agregan entonces dos gotas de fenoltaleína y se neutraliza con agua de barita, añadiendo después un ligero exceso.

Por evaporación se elimina el alcohol, se formará borato bórico y se satura el exceso de barita por ácido clorhídrico, estando aún el líquido caliente. Cuando éste quede incoloro se le ponen una o dos gotas de metilnaranja, y se agrega de nuevo ácido clorhídrico hasta tinte rojo débil persistente, y se lleva a la ebullición, con refri-

gerante de reflujo, durante quince minutos para eliminar todo el ácido carbónico.

Después de frío se le agregan unas gotas de una solución que contenga: solución de yoduro potásico al 20 por 100, una parte; solución saturada de yodato potásico, una parte; agua destilada, cuatro partes, hasta que el iodo puesto en libertad por el exceso de ácido clorhídrico comunique color al líquido, el cual se hace desaparecer con hiposulfito sódico; la neutralización exacta se conocerá por la tinta amarilla clara que le comunica al líquido el metilnaranja, añadido antes, y en este momento se agrega con una bureta agua de barita, titulada frente a una solución de ácido bórico al 1 por 100, hasta aparición del tinte rosa de la fenolftaleína. Esta coloración desaparece agregando un poco de manita, y se hace reaparecer con más barita, repitiendo la operación hasta que, a pesar de la adición de manita, el tinte rosa es persistente; con el número de centímetros cúbicos de agua de barita gastados se hace un sencillo cálculo para conocer la cantidad de ácido bórico que contiene el producto objeto del ensayo.

Acido salicílico.—Se colocan en una ampolla de decantación 25 ó 30 c. c. de líquido acidulado con sulfúrico, y 30-40 c. c. de una mezcla, a partes iguales, de éter y éter de petróleo, agitando suavemente para evitar que se emulsione, y separando, después del reposo necesario, la capa etérea, que se evapora en una cápsula.

Sobre el residuo se ponen unas gotas de percloruro de hierro diluido, que producirá una coloración violeta.

Si el líquido contuviera tanino, se ponen en la ampolla, además, 10-12 gotas de percloruro de hierro concentrado.

En la leche se opera sobre el suero, previa coagulación por el ácido sulfúrico y el alcohol.

Los productos sólidos se trituran con su peso de agua alcalinizada por bicarbonato sódico; se filtra y se acidifica por sulfúrico, extrayendo el ácido salicílico con la mezcla de éteres, como anteriormente.

Con las grasas se opera como se ha dicho para el ácido benzoico.

Salicilato de metilo.—Las reacciones estudiadas para caracterizar el ácido salicílico son las mismas con que se identifica el salicilato de metilo. Para distinguirlos, Schneegans y Gerok han ideado un procedimiento, que consiste en tratar por cloroformo el líquido coloreado en violeta por el cloruro férrico; si persiste la coloración es debida al ácido salicílico, y si desaparece, debe su origen al salicilato de metilo.

Dosificación del ácido salicílico: Se empieza por preparar una escala colorimétrica con una solución tipo que contenga 0.01 gramos de ácido salicílico por litro, convertido en salicilato de hierro.

El ácido salicílico problema se extrae como corrientemente y se disuelve en cloroformo, para volver a evaporar y disolver en 10 centímetros cúbicos de alcohol, que se vierten en un tubo de 50 c. c. jun-

tamente con las aguas de loción de la cápsula, y se completa hasta los 50 c. c., después de haber agregado 0,5 c. c. de percloruro de hierro diluído, haciendo la comparación del tinte violeta con los tubos de la escala preparada.

Formol.—Uno de los alimentos líquidos más frecuentemente adicionados de formol es la leche; se identifica agregando dos o tres centímetros cúbicos de solución de floroglucina al 1 por 1.000 y un centímetro cúbico de lejía de potasa, a 10 c. c. de leche; aparece una coloración rojo salmón, que aumenta paulatinamente en intensidad, disminuyendo después de pasado algún tiempo.

En los productos sólidos se investiga por destilación, con ácido fosfórico, del macerato adicionado de sulfato sódico en exceso, y en el destilado se reconoce por la reacción de la floroglucina.

Puede emplearse también la reacción del amidol: añadiendo unos cristales de clorhidrato de diamidofenol al destilado o al suero de la leche y calentando al baño de María aparece una fluorescencia verde en presencia del aldehído fórmico.

Dosificación: Pottevin ha descrito el siguiente método para la valoración del formol: al líquido que le contiene se le añade amoníaco en cantidad exactamente medida, cuidando que haya un exceso notable después de combinarse con aquél; la reacción a las veinticuatro horas está terminada; se mide entonces el amoníaco libre con ácido sulfúrico valorado y fenolftaleína como indicador. Restando de la alcalinidad total la que corresponde al amoníaco libre sabremos el combinado en forma de hexametenotetramina, y, por consiguiente, puede deducirse el formol que había en el volumen del líquido problema de que se partió.

Cromatos alcalinos.—El producto, ya sea sólido o líquido, se deseca y calcina en cápsula de platino y el residuo se trata por 2 c. c. de agua caliente, se filtra y se lava la cápsula con otro centímetro cúbico de agua caliente que se echa sobre el filtrito, recogiendo el filtrado en un tubo de ensayo, que se acidifica con sulfúrico diluído; se le agrega un centímetro cúbico de éter y una gota de agua oxigenada a 10 volúmenes y se agita suavemente, tomando el líquido un color azul debido a la formación de ácido percrómico, que al agitar más vivamente pasará al éter y será más visible. Esta reacción es muy sensible y característica.

Fluoruros, fluoboratos y fluosilicatos alcalinos.—Se extraen bajo la forma de fluoruro cálcico idénticamente a como se dijo para el ácido bórico, hasta obtener la ceniza; en ésta encontraremos además borato cálcico, si hubiera fluoborato.

Se tratan las cenizas con agua acidulada por acético al 20 por 100, con lo cual el borato de cal se disuelve, y el fluoruro se recoge sobre un filtro, que se lava, así como la cápsula, con la menor cantidad posible de agua destilada caliente. En el filtrado se reconoce el ácido bórico, como ya se dijo. El filtro, con lo insoluble, se incinera en un crisol, y el residuo se mezcla con sílice y se cubre con ácido

sulfúrico; el crisol se tapa con un vidrio de reloj que lleva una gota de agua pëndiente en su cara interna, y al cabo de unos minutos aparecerá en la gota de agua un depósito de sílice gelatinosa bien manifiesto.

Dosificación del fluor: Es recomendable el método de Gautier y Clausman por su sensibilidad.

Consiste en obtener las cenizas de una cantidad conocida del material a ensayar y tratarlas con ácido clorhídrico, después de alcalinizado y seco en baño de María; el cloruro cálcico formado se extrae por alcohol; al residuo se le agrega agua, un poco de sulfato sódico y cloruro bórico; se evapora y lava con alcohol. Todo el fluor está al estado de fluoruro bórico, que se convierte en fluoruro alcalino calentándolo con ácido sulfúrico y un trozo de potasa en un crisol de oro. El fluoruro potásico vuelve a convertirse en bórico, el cual se transforma en fluoruro de plomo calentándolo con ácido sulfúrico y cristal pulverizado. El fluoruro de plomo se disuelve en una disolución de clorato potásico, haciendo pasar luego una corriente de sulfhídrico para obtener el sulfuro de plomo, que si se quiere medir colorimétricamente se le agrega a la solución de clorato un poco de gelatina, con lo que se obtiene un sulfuro de plomo coloidal propio para este método, y de la cantidad de plomo se deduce la de fluor.

Legrand hace aplicación del método de Olivier para reconocer los fluoruros en el vino y en la cerveza. 200 c. c. de líquido a ensayar se hierven con una solución 2N de carbonato sódico y 12 ó 15 c. c. de otra de cloruro cálcico del mismo título; el precipitado, recogido sobre un filtro, se lava, seca y calcina; después de frío se mezcla con arena fina, se añaden unas gotas de ácido sulfúrico concentrado y se cubre con un vidrio de reloj, en cuya cara interna lleva unas gotas de agua, alrededor de las cuales será corroído el vidrio en presencia de algún fluoruro.

Sacarina.—Si se opera con líquidos que contengan tanino hay necesidad de eliminarlo. Para ello se toman 250 c. c. y se le agregan 10 c. c. de percloruro de hierro de 30° B., se agita y se alcaliniza ligeramente con carbonato cálcico, se filtra y lava el precipitado con agua destilada, recogiendo 200 c. c. del filtrado, que se acidifican con sulfúrico o fosfórico y se agitan con 100 c. c. de éter en una ampolla de llave. Se recoge la capa etérea en un matraz y se agita nuevamente el líquido con otros 100 c. c. de éter, que se añaden al anterior. Se evapora el éter en baño de María y se trata el residuo con 25 c. c. de agua hirviendo; para destruir el ácido o el éter salicílico que pueda existir se agregan 20 gotas de ácido sulfúrico, se calienta y se va añadiendo, gota a gota, solución de permanganato potásico al 10 por 100 hasta coloración rosa débil persistente.

Después de frío se agita con 100 c. c. de éter en dos veces; la solución etérea se lava con agua destilada y se evapora en una cápsula; al residuo se le agrega un centímetro cúbico de agua hirviendo y se

frota con un agitador el fondo de la cápsula; si hay sacarina, este líquido tendrá el sabor dulce propio.

En este caso se vierte el líquido en un crisol de plata, se evapora a sequedad, se ponen sobre el residuo cuatro o cinco gotas de lejía de sosa y se coloca en baño de arena calentando a 270°-280°; el agua se evapora y la sosa se funde, transformándose la sacarina en salicilato sódico después de dos o tres minutos de fusión. Se agregan entonces unos centímetros cúbicos de ácido sulfúrico al 10 por 100 y se extrae el ácido salicílico por éter para reconocerlo, como se dijo anteriormente.

Si el producto es sólido se hace una primera extracción por agua o alcohol, se elimina éste y se defeca el líquido obtenido por acetato neutro de plomo, operando después como en el caso anterior.

Investigaciones a practicar en las vasijas de conservación y utensilio de preparación de los alimentos

Los metales cuyo reconocimiento y dosificación nos interesan particularmente como causantes posibles de intoxicaciones son el cobre, el plomo y el arsénico.

Para la toma de muestra se operará de distinta manera, según el material que se ensaye.

Los estaños comerciales que se emplean para el estañado se reducen a láminas delgadas; en los utensilios estañados interiormente se dirige la llama de un mechero Bunsen a un punto determinado, hasta que el estaño se funde, y de una sacudida brusca se hace caer a una cápsula de porcelana; los barnices se reconocen rara vez, pero cuando es preciso se frota la vasija con un papel de filtro mojado en bencina, alcohol o cloroformo y se incinera; las rodajas de caucho se incineran también al rojo sombra.

La muestra así preparada se trata por ácido nítrico diluido en su volumen de agua, y cuando cese el ataque en frío, se hierve; en el líquido quedan disueltos el cobre, arsénico, plomo y algo de antimonio, que se reconocen: el cobre, por la reacción del amoníaco y la del ferrocianuro; el plomo, porque con el ácido sulfúrico formará sulfato insoluble, y con el yoduro potásico precipitado amarillo de yoduro plúmbico; el arsénico es preferible dosificarlo directamente como se dice más adelante.

Dosificación del cobre: Se coloca en una cápsula de porcelana la solución de cobre, bastante diluida, y se calienta hasta empezar a hervir; se añade solución diluida de potasa o sosa hasta que deje de formarse precipitado y sosteniendo la temperatura en el límite de la ebullición durante unos minutos; se decanta después sobre un filtro de cenizas conocidas previo algún reposo. El precipitado se calienta con agua a igual temperatura y se deja en reposo (tres o cuatro veces), y, por último, se recoge sobre el filtro, se lava con agua hirviendo y se deseca. Se incineran filtro y contenido en un crisol de platino

o de porcelana, se humedece con ácido nítrico, se evapora a sequedad y se calienta de nuevo, elevando la temperatura gradualmente hasta el rojo. Multiplicando por 0,7990 el peso de óxido cúprico hallado, tendremos la proporción de cobre que había en la cantidad de muestra empleada.

Dosificación del plomo: A la solución nítrica, exenta de ácido clorhídrico, se le añade ácido sulfúrico en exceso y se evapora hasta aparición de vapores blancos; después de frío se diluye con agua y se le añade el doble de su volumen de alcohol, dejándole en reposo dos o tres horas, al cabo de las cuales se le filtra por crisol de Gooch. se lava con ácido sulfúrico al 4 por 100, y después con alcohol; se seca a 100° y se calcina, poniendo este crisol dentro de otro corriente. Para conocer la cantidad de plomo que había en la muestra tomada basta multiplicar por 0,68294 el peso del sulfato de plomo formado.

Dosificación del arsénico: Para evitar el inconveniente que pudiera ofrecer la presencia de pequeñas cantidades de antimonio, HOLLARD y BERTIAUX han ideado un procedimiento por destilación, que, modificado por VERNERD, es como sigue:

Se ponen en un matraz de 300 c. c. de capacidad 40 gramos de sulfato férrico y 5 gramos de la muestra problema; en una ampolla de llave, cuyo tubo llega hasta el fondo del matraz, se colocan 100 centímetros cúbicos de ácido clorhídrico puro; el tapón va atravesado por otro tubo que enlaza con un aparato destilador de VIGREUX. Montado el aparato se dejan caer, de una sola vez, los 100 c. c. de ácido clorhídrico, cerrando rápidamente la llave, y se calienta suavemente; el sulfato férrico pasa a ferroso, y el arsénico se convierte en cloruro arsenioso, que se destila y recoge en 50 c. c. de agua. La operación tarda en terminar aproximadamente una hora, contada desde que empezó la destilación. La solución enfriada se diluye en agua, se alcaliniza ligeramente con amoníaco y se acidifica de nuevo con unas gotas de clorhídrico, agregando entonces bicarbonato de

sosa hasta reacción alcalina. Se titula con una solución — de iodo
50
y agua de almidón como indicador, hasta coloración azul persistente, y se hace el cálculo.

En las *vasijas de barro barnizadas* interiormente, como lo interesante es conocer si el plomo está en condiciones de ser atacado por los ácidos débiles, basta colocar en la misma vasija una solución de ácido acético al 3 por 100, que se tratará por sulfhídrico o por yoduro potásico para apreciar la formación del sulfuro negro o del yoduro de plomo amarillo, respectivamente.

* * *

El trabajo está "presentado"; juzgarlo con la misma benevolencia con que lo hizo el Jurado que lo premió. Bien sé que no responde

al honor que se le concede; lo hice con gran cariño y en él puse mi afán durante una temporada de ilusiones, pero no conseguí hacer otra cosa que una recopilación de datos dispersos, en la primera parte, y en la segunda seleccionar los métodos que la práctica y la autoridad de sabios expertos recomiendan como más útiles; en todo he procurado reunir y amoldar su exposición a un orden metódico. Por lo demás, como habéis visto, no hay nada nuevo, a no ser el estímulo que para mí representa tan grande distinción y el propósito firmísimo que tengo de hacer todo lo posible por corresponder algún día al alto honor que me dispensáis.

He dicho.

TRABAJOS CONSULTADOS

- Annales de Chimie analytique.*
Annales de falsifications et des fraudes.
Autenrieth.—Reconocimiento de venenos y medicamentos activos.
Brouardel.—Tratado de Medicina y de Terapéutica.
Bulletin de la Société de Chimie Biologique.
Casares.—Análisis químico.
Dorronsoro.—Análisis químico
Dragendorff.—Traité de Toxicologie.
Dumée.—Atlas des champignons comestibles et veneneux.
Journal de Pharmacie de Belgique.
Journal de Pharmacie et Chimie.
Kling.—Methodes actuelles d'expertises chimiques.
Kohn-Abrest.—Chimie toxicologique.
Maestre Ibáñez.—Análisis de alimentos.
Medicamenta.—Formulario farmacéutico.
Muspratt.—Gran Enciclopedia de Química industrial.
Pascual.—Prácticas de Toxicología.
Rodríguez López-Neira.—Tratado de Mineralogía y Zoología aplicado a la Farmacia.
Sabalitschka.—Análisis químico toxicológico.
Sartory.—Les Champignons veneneux.
Sergent.—Tratado de Patología médica y de Terapéutica aplicada.
Schmidt.—Tratado de Química farmacéutica.
Thoinot.—Precis de Médecine Legale.

DISCURSO DE CONTESTACION AL ANTERIOR POR EL DR. D. RAFAEL ROLDAN Y GUERRERO, ACADEMICO DE NUMERO

Señores Académicos:

Acabáis de oír la notable disertación del nuevo Académico honorario, D. Juan Casas Fernández, y en verdad que por ella habréis podido juzgar las relevantes dotes científicas del recipiendario, que de aquí en adelante ha de compartir con nosotros las tareas académicas, para honra de esta Corporación y orgullo de la profesión farmacéutica.

Nunca mejor que en esta ocasión puede afirmarse que la Academia Nacional de Farmacia se engalana y se siente dichosa, porque ciertamente el acto que aquí se celebra esta tarde no es para menos. De un lado, abre sus puertas, para colocar en el puesto de honor que le corresponde, a un farmacéutico prestigioso, gloria de la profesión y honra de la colectividad militar a que pertenece, y de otro, la celebración de la primera solemnidad académica que ella realiza desde que cambió su añejo nombre de Colegio de Farmacéuticos por el actual de Academia Nacional de Farmacia, más en armonía con la índole de sus actividades y de sus trabajos, obteniendo así, en justo parangón, la igualdad con otros organismos de idénticos fines a que la profesión era acreedora por sus merecimientos científicos.

Y decidme ahora si ante estos hechos, de irrefutable realidad, no hay motivo suficiente para que el corazón se ensanche, lleno de lisonjeros optimismos, y el alma vuele por el espacio repleta de satisfacción, ya que mi júbilo es doble o triple en estos momentos, pues a las causas apuntadas he de añadir otra, bien fundada, por cierto, aunque de inmodesto se me tache, y es la complacencia que me produce el poder demostrar que no era un visionario, que mis optimismos eran fundados y que mis insistencias, rayanas en la tozudez algunas veces para inclinar el ánimo de mis comprofesores a efectuar el cambio de nombre y de vida de esta Corporación, fueron sólo, aparte del noble deseo de engrandecerla, producto de una visión clara de lo que éramos y de lo que debíamos ser.

Tal optimismo fué también fruto de un contagio, adquirido en la

lectura de los grandes maestros de la Farmacia española, y a este respecto no puedo por menos de recordar palabras del insigne Carracido cuando en la Academia Nacional de Medicina, allá por el año 1913, contestaba al discurso de ingreso de otro farmacéutico eminente, el Dr. Bayod, y exclamaba: "Después de tales muestras de vitalidad..., ¿quién seguirá sosteniendo que la Farmacia, como la forma poética, está llamada a desaparecer? Sin necesidad de argüir con el ejemplo dado por las naciones que toman la iniciativa en el movimiento científico del mundo, en las cuales los estudios farmacéuticos y las personas que los cultivan crecen en importancia con el transcurso del tiempo, y limitándose al modesto círculo de nuestra patria, es muy fácil convencer, con la sola presentación de la realidad, a quien tenga el espíritu limpio de prejuicios, de que, no obstante las angustias del ejercicio profesional y los reiterados quebrantos de que es víctima la Farmacia, ésta no desaparecerá, ni siquiera verá aminorado su prestigio."

Carracido tenía razón, y la prueba palmaria de su aserto nos la brinda la presente solemnidad académica, que acrecienta el prestigio de la clase farmacéutica, porque ésta tiene ya su Academia propia, a la que ha de acudir, seguramente para enaltecerla (haciendo abstracción de mi modesta persona), toda esa pléyade de ilustres farmacéuticos, verdaderos hombres de ciencia, mayor en número de lo que pueda suponerse, y que si antes han nutrido con su savia el prestigio de otras Corporaciones científicas solamente, vendrán en lo sucesivo a dar calor y vida a esta Academia, que por llevar el mismo nombre que campea en su título universitario deben considerarla como madre amantísima, porque honrándola a ella se honrarán a sí mismos.

* * *

El regocijo con que esta Academia celebra hoy la recepción del culto farmacéutico militar D. Juan Casas Fernández lo experimento yo también, acrecentado vivamente, porque me hago la ilusión de que míos son también sus éxitos y sus triunfos. No era yo el más indicado, dada la especialidad del tema—distinta a la que yo modestamente cultivo—, para contestar a este discurso de ingreso; pero sí lo era, en cambio, si se tenía en cuenta la gran amistad que a Juan Casas me une y el gran cariño que le profeso, proveniente de aquellos días, por suerte no lejanos, en que yo guiara sus primeros pasos profesionales, cuando, en el año 1916, ingresó en el Cuerpo de Farmacia Militar y a la bella *Hispalis* encaminó sus pasos, al objeto de prestar allí sus primeros servicios al Ejército.

El, en unión de otro oficial, de grato y triste recuerdo a la vez (Cándido Rogina, víctima de la ciencia en plena juventud), se me presentó en Sevilla un buen día de su simpar primavera, y desde entonces pude apreciar en el Sr. Casas, no sólo su vasta cultura cien-

tífica y su ilustración general, sino, lo que es más, su amor al trabajo y el decidido propósito de enaltecer a su profesión sin regatearle sacrificio alguno. Es de los hombres que, como decía en ocasión análoga a ésta el ilustre Dr. Angel Fernández Caro, contestando al nunca bien llorado farmacéutico militar Dr. José Ubeda y Correal, posee esas dos cualidades que suelen ir por el mundo divorciadas: *puede y quiere*.

Juan Casas ve la luz primera en la bella ciudad del Darro, en 1894, y en la Universidad granadina hace sus estudios de Farmacia. al lado de grandes maestros del saber, como Dorronsoro, Díez Tortosa y otros, que bien pronto aprecian en él notables aptitudes para el estudio y la investigación.

Tras brillantes oposiciones, ingresa en el Ejército en febrero de 1916, y después de prestar valiosos servicios tanto en España como en Africa, asciende a Farmacéutico primero en 1920, demostrando en todos los cometidos que se le asignan una pericia y diligencia extraordinarias, y muy principalmente en aquellos aciagos días de la campaña de 1921-22, en que vuelve a Melilla, y por azares de la vida allí nos encontramos nuevamente.

De sus servicios profesionales en el Ejército, en el que lleva más de dieciséis años sin interrupción, destacan notablemente los efectuados en el Laboratorio de los Servicios de Higiene de Melilla, en donde intervino como perito en casos químicolegales; en el Laboratorio de Análisis del Hospital de Sevilla, en el que hizo repetidos análisis de aguas, y en el Laboratorio de Medicamentos de Málaga como jefe de la Sección de destilados, comprimidos y jarabes medicinales. Ha informado como perito químico en distintas ocasiones a las autoridades judiciales; ha practicado múltiples análisis sobre las aguas de los cuarteles y Hospital de Granada por orden de sus superiores; fué designado en 1929 para el estudio de las aguas subterráneas de Granada, a propuesta del ministro de la Gobernación, y en la actualidad es jefe de la Farmacia del Hospital Militar de esta última capital, en donde sus valiosos servicios son estimadísimos tanto por sus jefes naturales como por las autoridades militares de la plaza.

Pero Juan Casas tiene dos facetas en su actuación profesional y científica, ya que en el terreno civil se dedica a la labor docente y de investigación. "Es decir, que en vez de someterse a ese virus paralizante que endémicamente se padece en todos los escalafones—como en ocasión análoga a ésta le decía el Dr. García-Duarte en Granada—, ha reaccionado con energía, y atraído por su gloriosa Facultad, manifiesta su inclinación hacia la enseñanza y el laboratorio."

En la Facultad de Farmacia granadina, y en el comienzo de sus estudios, es ayudante de Química orgánica y Análisis químico durante los cursos de 1913 al 15, haciendo más tarde trabajos de investigación en artrópodos parásitos al lado de un gran maestro, el Dr. Carlos Rodríguez López-Neira, en los años 1919-20; realiza tra-

bajos sobre análisis de aguas con el inmortal D. Bernabé Dorronso-ro, en 1920, y de análisis de alimentos en el 24, hasta que poco más tarde, en 1927, es nombrado Profesor auxiliar de la cátedra de Botánica farmacéutica, que sigue desempeñando en la actualidad, así como la auxiliaría de Materia farmacéutica vegetal en el curso de 1927-28, además de la suya.

Su actividad y sus conocimientos le llevaron a desempeñar la cátedra de Botánica descriptiva en el curso de 1930-31, y la de Botánica farmacéutica, segundo curso, en el de 1931-32, quedándole aún tiempo para ser profesor de los cursos organizados por aquella Facultad, en 1931, para Inspectores farmacéuticos municipales y de los de ampliación de estudios sobre Técnica microscópica aplicada a la Botánica.

Toda esta portentosa labor va acompañada de otra también muy apreciable, en la que Casas se muestra como conferenciante y publicista distinguido, y así colabora en diversas revistas profesionales. publica folletos y pronuncia conferencias, aparte de volver a la palestra y contender en nuevas oposiciones, como las celebradas para proveer la plaza de Director del Laboratorio municipal de Málaga en 1924, en la que logra la aprobación en todos los ejercicios.

Esta aplicación y estos trabajos, continuados desde los años mo-zos hasta el presente, van dejando su fruto, testimoniándolo las di-versas recompensas que se le otorgan, pues obtiene el "Premio Ma-riano del Amo" en Botánica, siendo estudiante, y es nombrado alum-no interno de la Facultad como premio a su aplicación; obtiene la felicitación del Capitán general de Sevilla por sus méritos y servi-cios; más tarde, una Mención honorífica por una Memoria sobre análisis de aguas; el "Premio Carracido" correspondiente a 1929 y, por último, el premio del tema primero en el Certamen Científico organizado en 1930 por esta Corporación con motivo del Centenario del edificio de esta Facultad de Farmacia, meritísimo trabajo de es-tudio e investigación, que todos acabáis de oír, seguramente con la mayor complacencia.

No acaba con esto ni la labor científica y cultural de Juan Casas ni los galardones otorgados a sus altos merecimientos. En su infatigable labor, preside la Comisión científica del Colegio de Farmacéuticos de Granada desde 1927, a la que imprime una provechosa orientación; da cursos de Bromatología, para Farmacéuticos titulares; figura como ponente en la Asamblea de la U. F. N. de 1930; es secreta-rio de la Sección de Granada de la Sociedad Española de Física y Química; vocal del Comité de Plantas medicinales; miembro de la Económica Granadina de Amigos del País, y, por último, director del Laboratorio de la "Gota de Leche", etc., etc.

Tan relevantes cualidades, como todos habréis apreciado, con-dujeron a este esclarecido compañero a ser nombrado Académico correspondiente de la Academia de Ciencias y Artes, de Cádiz, así como también le abrió sus puertas la Academia de Medicina, de

Granada, de la que es Académico numerario; y este conjunto de merecimientos son los que hoy determinan el que, como Académico honorario, ocupe un puesto entre nosotros, en reconocimiento y consagración de las virtudes que atesora quien, pudiendo llevar cómoda y tranquila vida, no despreció ocasión de trabajar por y para la Ciencia.

* * *

Y ahora, permitidme que, abusando de vuestra paciencia, os siga molestando unos minutos, para adentrarme en la importancia del tema sobre que ha disertado el nuevo Académico, como es siempre costumbre en estos casos; mas no temáis que mi pequeña oración derive a los intrincados y laberínticos senderos de la investigación química, ya de sobra bien tratados por el recipiendario. Nada de eso puedo hacer yo, no sólo por mi falta de aptitudes, cuanto que, además, no es lógico intente hacer la competencia a quien de modo tan magistral desarrolló el tema de las "Investigaciones químicas en intoxicaciones alimenticias", pues eso constituiría en mí una locura.

Quiero, en cambio, ponerlos de manifiesto algo de la evolución histórica del asunto aquí debatido, que siempre constituyó materia apropiada para el estudio, y a la que los más eminentes autores, desde tiempos remotos hasta nuestros días, dedicaron la mayor atención.

Entrando estos estudios bromatológicos en el terreno de la Toxicología, puede afirmarse que el estudio de ésta, y, por tanto, de las propiedades y reconocimiento de los venenos, se remonta a épocas lejanas, si bien los autores antiguos muestran cierta aversión a reseñar los modos de preparación de los venenos. Podemos citar entre ellos a *Orfeo el Teólogo*, *Horús*, *Mendesius*, *Heliodoro Aratus* y algunos otros, los cuales son citados ya por *Galeno*, el cual nos indica también en sus obras algunas sustancias tóxicas, o como tales reputadas.

Uno de los autores más antiguos que nos habla de los venenos es *Nicandro de Colofón* (204 a 138 a. de J. C.), célebre médico y poeta griego, y a éste siguen también *Dioscórides*, *Plinio*, *Galeno* y otros, destacándose entre ellos el renombrado médico y naturalista griego *Dioscórides*, que nos habla, según *Hœfer* (*Histoire de la Chimie*), de numerosos venenos, de su acción, de las dificultades existentes en aquella época para descubrir o diferenciar unos de otros, e incluso de los medios para tratar o desvirtuar las intoxicaciones en los individuos.

Entre estas sustancias tóxicas, citadas por *Dioscórides* y por *Galeno* más tarde, figuran, en su mayoría, las provenientes del reino vegetal (jugo de adormideras, beleño, cicuta, acónito, cólchico, etc.). no faltando tampoco las del reino mineral, aunque en menor número, tales como los sulfuros de arsénico y de mercurio, algunas sales de plomo, etc.

Es innegable que los griegos no sólo conocían y empleaban los dos sulfuros de arsénico (el rejalgar y el oropimente), si que también sabían obtener el ácido arsenioso, e incluso aislar el arsénico metálico; operaciones que con todo detalle escribía *Olimpiodoro* en el siglo V, y que fueron dadas a conocer por nuestro insigne colega francés *Marcelino Berthelot*.

Hay quien cree probable que los sacerdotes egipcios conocieron el ácido cianhídrico, que lo extraían de las semillas del melocotón por destilación, y parece ser que empleaban este cuerpo para envenenar a los que, iniciados en los misterios sagrados, revelaban sus secretos.

Durante el Imperio romano el uso de los venenos se generalizó grandemente, citándose, de la época de *Tito-Livio*, una Asociación de veinte mujeres romanas que se dedican a la preparación de bebidas envenenadas, para eliminar a sus enemigos.

En la Edad Media son ya más numerosas las obras que dedican preferente atención a la Toxicología, y abundan los autores que de ella se ocupan, pudiéndose citar, entre otros, al célebre filósofo cordobés y médico judío *Maimónides*, que vivía en el viejo Cairo por el siglo XII, el cual daba una serie de consejos sobre el uso de los alimentos y de las bebidas, recomendando se rechazasen aquellas que, por su color u olor, presentasen caracteres que las hicieran sospechosas. Se ocupan también de los productos tóxicos *Arnaldo de Villanova*, en el siglo XIII; *Basilio Valentín* (cuya existencia es tan discutida) nos habla en el XV del antimonio como medicamento y como veneno; *Paracelso* se ocupa de estos asuntos en el siglo XVI; *Andrés Libavio* (1540-1616) deja observaciones interesantes sobre los venenos, sus antidotos y sobre experimentaciones fisiológicas hechas con animales, y, en el siglo XVII, *Otto Tacken* (*Tachenius*) describe con todo cuidado los procedimientos usados, en Venecia y en Amsterdam, para la preparación del sublimado corrosivo, indicando sus propiedades y aumentando con él la ya larga lista de los tóxicos más estudiados hasta entonces.

Es célebre en la historia de la Toxicología el conocido proceso de la Marquesa de *Brimvilliers*, que tuvo lugar en Francia en la segunda mitad del siglo XVII, y es sabido cómo la muerte de su amante, *Sainte-Croix*, acaecida, según el rumor público, por un accidente de laboratorio cuando preparaba unos venenos, fué la causa del descubrimiento de los crímenes atribuidos a la Marquesa. Lo saco a cuento porque en dicho laboratorio fué hallada una caja con numerosos productos de los que se servía, siendo éstos puestos a disposición del boticario de París *Guy Simón*, a quien se encargó experimentarse las sustancias encontradas en casa de *Sainte-Croix*. Aquél emitió su dictamen, que es curiosísimo, porque nos muestra, sobre todo, el estado rudimentario de los conocimientos toxicológicos de la época, pero nos indica también cómo ya entonces se re-

curría al farmacéutico, como perito, para esta clase de investigaciones científicas.

Llegamos a los tiempos modernos y los procedimientos científicos se suceden para poner de manifiesto los productos tóxicos que, por unos u otros motivos, pueden contener los alimentos. Y así, *Marsh* nos muestra, en 1836, su célebre aparato para la investigación del arsénico; nuestro insigne compatriota *Orfila* imprime en París notable progreso a la Toxicología; el farmacéutico *Malaguti* sostiene con el anterior interesantes discusiones sobre los métodos de destrucción de las materias orgánicas; el ilustre químico belga *Stas* hace importantes investigaciones toxicológicas, y, estudiando precisamente un envenenamiento con la nicotina en 1851, idea el método de extracción de los alcaloides, que hace su nombre inmortal, en unión del de su colaborador *Otto*, distinguido farmacéutico alemán; a *Selmi*, notable profesor de Química farmacéutica de la Universidad de Bolonia, se debe, en 1870, el descubrimiento de las ptomainas, cuando actúa de toxicólogo en el célebre proceso por la muerte del general *Gibbone*, doblemente interesante, porque este descubrimiento de los alcaloides de la putrefacción marca una época en la historia de la Toxicología, y, por último, hemos de citar a otro italiano también, el farmacéutico *Dioscórides Vitali*, sucesor del anterior en la cátedra, y cuyos trabajos toxicológicos, por lo recientes, son tan conocidos como estimados.

Ved, pues, cómo, en rapidísima ojeada, hemos puesto de manifiesto el interés que han demostrado por esta especialidad, en todas las épocas, los hombres de ciencia, y cómo el farmacéutico se ha interesado también por estos estudios, a los que hoy presta completa atención, por estar convencido de que la Toxicología entra de lleno, por la preparación científica que posee, en el campo de sus actividades. Si la Toxicología, y más concretamente, la Bromatología es ciencia que pone la Química al servicio de la Higiene, es indudable que siendo el farmacéutico el químico higienista por excelencia, a él corresponde, por entero, desarrollar esta función dentro de la sociedad moderna.

El notable trabajo leído por el Académico D. Juan Casas Fernández nos lo demuestra plenamente, y yo aprovecho esta solemne ocasión para estimularlos a todos, farmacéuticos civiles y militares, a que os dediquéis con predilecto cariño al estudio de esta especialidad, teniendo en cuenta el importantísimo papel que a este respecto habéis de llenar, tanto en la actualidad como en el porvenir.

Yo felicito muy efusivamente al Sr. Casas por su designación para el puesto que hoy se le otorga, así como a la Academia por el acierto en la elección, y, al darle la bienvenida en nombre de ella, hago fervientes votos por que no se interrumpen sus trabajos y sus triunfos, con los que sabrá dar honor y gloria a la clase farmacéutica y al Cuerpo de Farmacia Militar, que tiene la dicha de contarle entre los suyos.

He dicho.

