

# REVISTA CLÍNICA ESPAÑOLA

Director: C. JIMENEZ DIAZ. Secretarios: J. DE PAZ y F. VIVANCO

Redacción y Administración: Antonio Maura, 13. Madrid. Teléfono 22 18 29

TOMO LXII

31 DE AGOSTO DE 1956

NUMERO 4

## REVISIONES DE CONJUNTO

### SAL YODADA

J. M. RAFOLS ROVIRA.

Es sabido que el yodo es un elemento esencial, un "micronutriente" en la dieta del hombre y de los animales y que su ausencia, deficiencia o presencia en combinación química impropia para su fácil asimilación da lugar a una serie de síndromes patológicos que podemos considerar debidos a un mal funcionamiento de la glándula tiroides.

Para evitar las consecuencias que una carencia de yodo puede ocasionar, se ha estudiado la forma de dar un suministro suplementario del mismo en la alimentación, suministro que generalmente se hace en forma de sal yodada<sup>1</sup> y<sup>2</sup>, ya que, en la mayoría de países resulta ser el método más práctico y económico de administrar yodo con regularidad y constancia, puesto que la sal entra en la condimentación de los alimentos.

La administración de pequeñas cantidades de yodo fué sugerida hace ya un siglo como medida profiláctica del bocio endémico, que constituye la

manifestación más evidente de la deficiencia de yodo, siendo actualmente obligatoria en Suiza, Inglaterra, Holanda, Austria, Polonia, Rumania, Estados Unidos, Nueva Zelanda y posiblemente también en otros países<sup>3</sup>, habiéndose demostrado asimismo la bondad de su aplicación en otros varios, entre ellos la India<sup>4</sup>, Méjico<sup>5</sup>, El Salvador y Guatemala<sup>6</sup> y Canadá<sup>7</sup>, como en todas las regiones endémicas donde su consumo se ha impuesto obligatoriamente.

Las proporciones de yodo en la sal yodada que las autoridades médicas recomiendan son distintas para cada país, como lo ilustra la tabla I<sup>8</sup>. Ello es lógico, ya que la legislación sanitaria que se promulga debe tener en cuenta, por una parte, las necesidades fisiológicas en yodo de cada organismo, y por otra, debe calcularse el consumo medio de sal por persona, incluyendo en este consumo la usada en la condimentación, mesa, fabricación de pan, queso y demás productos alimenticios.

Por su parte, el Comité Mixto OAA/OMS de Expertos de la Alimentación y Nutrición de la Organización Mundial de la Salud, recomienda textualmente<sup>9</sup> que "la Organización Mundial de la Salud

TABLA I

CONTENIDO EN YODO DE LA SAL YODADA EN DISTINTOS PAISES

| P A I S  | Partes de yoduro en partes de sal | Añadido como |
|--|-----------------------------------|--------------|
| Estados Unidos   | 1 : 10.000                        | IK           |
| Canadá   | 1 : 10.000                        | INa o IK     |
| Nueva Zelanda  | 1 : 20.000                        | INa o IK     |
| Suiza  | 1 : 100.000                       | INa o IK     |
| Inglaterra:  |                                   |              |
| Tabletas   | 1 : 50.000                        | IK           |
| Sal en general   | 1 : 100.000                       | IK           |
| s/Goitre Sub-Committee of the Med. Res. Counc. <sup>10</sup> | 1 : 40.000                        | IK           |
| Holanda  | 1 : 100.000                       | IK           |
| Italia   | 1 : 100.000                       | IK           |
| Polonia  | 1 : 200.000                       | IK           |
| Alemania   | 1 : 200.000                       | IK           |

insista cerca de los gobiernos para que estimulen y desarrollen el empleo de la sal yodada en las regiones donde existe el bocio y en las cuales sea factible esta forma de suministro de yodo".

La indudable preocupación que tan atractivo tema ofrece en todas partes lo evidencia los diversos trabajos que esporádicamente o sistemáticamente van apareciendo en la literatura<sup>18</sup> y <sup>19</sup>.

En cuanto a España se refiere, tenemos varias referencias sobre la necesidad de una aportación de yodo en forma de sal yodada<sup>20</sup>; MARAÑÓN en su monografía sobre el bocio y el cretinismo<sup>21</sup> apunta una concentración de una parte de yodo en cinco mil de sal; modernamente, ORTIZ DE LANDÁZURI<sup>22</sup> y <sup>23</sup> y sus colaboradores, estudiando extensamente el problema del bocio endémico en diversas regiones de nuestro país, insisten en la eficacia de la sal yodada conteniendo 20 mg. de yoduro potásico por kilo de sal. IBÁÑEZ y otros<sup>24</sup>, en un trabajo que todavía creemos inédito, estiman un consumo anual de unos 146 kilos de yoduro potásico, lo que teniendo en cuenta la intensidad y extensión de la endemia en España, y tomando por base una dosis de 20 mg. de yoduro potásico por kilo de sal, hace que las necesidades de sal yodada se cifren en unas 7.300 toneladas anuales, en cuyo tonelaje se incluye el consumo tanto animal como humano. Al aplicar esta profilaxis durante dieciséis meses en la región de Güejar Sierra, se observó que de un 60 por 100 de afectados en noviembre de 1953 había descendido a 33,5 por 100 en febrero de 1955, siguiendo dicho descenso hasta un 29 por 100 en septiembre del mismo año; a su vez, CAVAYÉ y HOYOS<sup>25</sup> creen que sería interesante verificar encuestas dirigidas a conocer el promedio diario de consumo de sal por habitante, encuestas que estiman del máximo interés por la acción beneficiosa que para los habitantes de zonas bociosas podría ejercer la administración de sal yodada.

CARDA APARICI<sup>26</sup> y CAÑADELL y VALDECASAS<sup>27</sup> también coinciden en apreciar el interés que ofrece un suministro suplementario de yodo en las regiones de España estudiadas por ellos.

Abundando nosotros en el mismo criterio, y a la vista de la experiencia mundial sobre este tema, teniendo en cuenta las especiales características de nuestro país, creemos se hace deber ineludible fomentar el consumo de sal yodada, especialmente en todas las regiones bocíogenas de España.

Pretendemos contribuir a una mayor difusión del tema con el presente artículo, centrando nuestro trabajo en los siguientes aspectos:

1. Fabricación de sal yodada, haciendo especial mención de las precauciones a tener en cuenta para obtenerla de forma que su contenido en yodo se conserve inalterado.

2. Estudio sobre la determinación de yodo en la sal yodada, fijando especialmente nuestro interés en el método basado en la oxidación del yoduro a yodato con agua de bromo, adoptado por nosotros por su simplicidad.

#### FABRICACIÓN DE SAL YODADA.

La facilidad o practicabilidad de yodar la sal viene totalmente condicionada por los métodos empleados en la producción de sal a partir del agua de mar o otra primera materia apropiada.

La sal fabricada por procesos continuos de evaporación al vacío es muy fácil de yodar satisfactoriamente por pulverización con una solución acuosa

de un compuesto yodado y éste es el método generalmente usado en varios países, donde existen importantes industrias de fabricación de sal por evaporación con sistemas de múltiple efecto y es necesario yodar grandes cantidades de la misma.

La sal "Vacuum" u otra sal "free-running" (entendemos por "Free-running salt" un tipo de sal suficientemente seca y de grano de tal condición que no se apelmace entorpeciendo la marcha a que se someta en su manipulación) puede yodarse también en procesos de mezcla en seco, método que no es tan económico como el de pulverización, no recomendándose para su producción en gran escala.

Para yodar la sal obtenida en procedimientos continuos de evaporación a presión atmosférica (bien natural, bien forzada) se ha sugerido<sup>28</sup> la adición de pequeñas cantidades de yoduro potásico a las lejas durante la evaporación. Para obtener una concentración de yodo en la sal de 30 p. p. m., O'DELL añade una libra de yoduro potásico a cada tonelada de lejía.

Ninguno de estos métodos resulta apropiado para yodar sal obtenida por evaporación natural de agua de mar en salinas, procedimiento de obtención que se realiza en las salinas españolas y en general en las del Mediterráneo, según ya consta en la literatura<sup>29</sup>, y que nosotros hemos comprobado experimentalmente, por lo cual renunciamos a extendernos sobre los mismos.

A instancias de la Organización Mundial de la Salud, el "Chilean Iodine Educational Bureau" ha desarrollado un proceso<sup>30</sup> que, ensayado en pequeña escala, ha dado buenos resultados para la yodación de sal obtenida por evaporación solar.

El esquema de la página siguiente ilustra perfectamente la marcha de la yodación.

La tolva de un regulador se alimenta de sal, lo más seca posible, a una velocidad de 5 quintales por hora (254 kilos), que pasa a un transportador-mezclador a base de un tornillo sinfín. En un punto cerca de la base del regulador de sal se introduce al transportador-mezclador, mediante un regulador de precisión, una mezcla de una parte de yoduro potásico (o yodato potásico) y diez partes de carbonato cálcico (o el producto que se estime más apropiado) a una velocidad tal que nos dé la cantidad de yodo deseada.

El carbonato cálcico (o el compuesto escogido) se añade al yoduro para proporcionar una mayor cantidad de producto al regulador de precisión y así facilitar el control de agente yodante con la sal.

Con una velocidad aproximada de 5 onzas (142 gramos) de yoduro potásico por hora, el producto final contiene una parte de yoduro potásico por 20.000 de sal.

Si se emplea yodato potásico se precisan, aproximadamente, 6,5 onzas (184 gramos) del mismo para conseguir idéntico grado de yodación. Como veremos, el yodato potásico es más estable que el yoduro potásico y su uso se recomienda en circunstancias en las cuales la sal yodada deba conservarse en condiciones climáticas adversas.

La sal y el yoduro se mezclan íntimamente a lo largo del resto del transportador-mezclador y los análisis demuestran que el producto final es satisfactorio a este respecto.

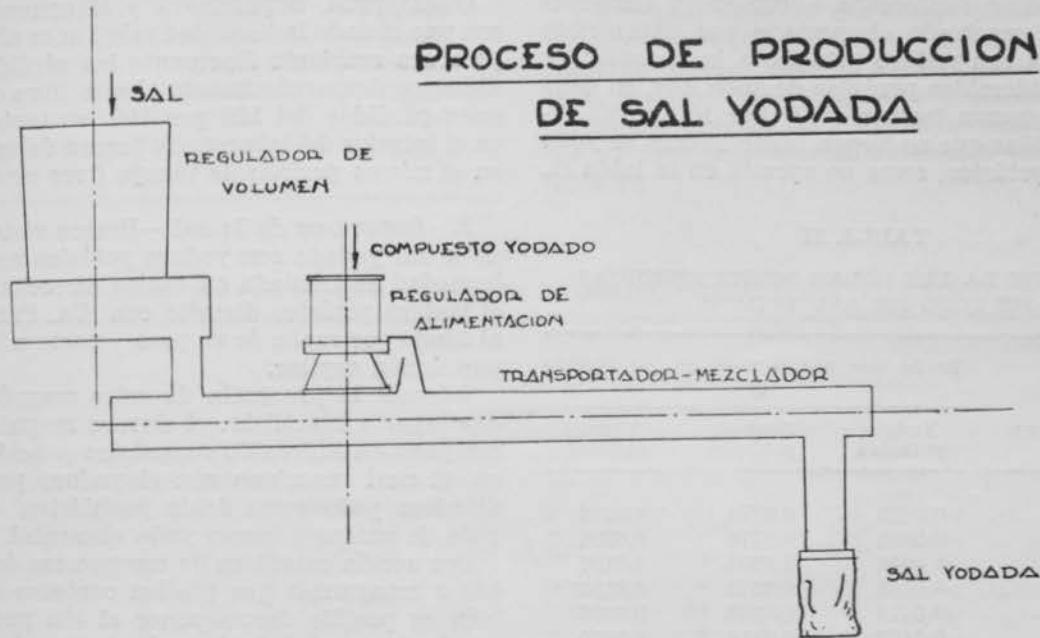
La sal yodada se recoge directamente en sacos u otro envase al final del transportador, requiriendo el funcionamiento de toda la instalación el mínimo de mano de obra especializada.

El tornillo sinfín del transportador y las palas de la base del regulador de sal son accionadas por sencillas correas a través de un eje acoplado a un pequeño motor eléctrico o de combustión interna, pudiéndose ajustar la cantidad de sal en pocos minutos por manipulación de un simple tornillo.

El regulador de precisión es accionado por un motor eléctrico de 0,25 HP. o también puede manipularse a mano. Se puede hacer funcionar a cualquier velocidad variando los engranajes de transmisión, para lo cual se sirven cinco juegos de piñones con el alimentador de precisión.

Se ha comprobado que la simple adición de un yoduro en la proporción preestablecida a cualquier tipo de sal da lugar a una disminución progresiva del contenido en yodo de la sal yodada. Así, por ejemplo, PRANGE<sup>28</sup> encuentra en diversas muestras de sal yodada disponible en el mercado que su contenido en yoduro potásico oscila de 0,4 a 20,3 miligramos por kilo de sal, por lo cual sugería que debería controlarse su fabricación y especificar los datos relativos a la misma; NICHOLS<sup>29</sup> lo observa también durante dos períodos de 9 y 35 meses, respectivamente. Por ello se han estudiado las causas

## PROCESO DE PRODUCCIÓN DE SAL YODADA



Las cajas del regulador de sal y del transportador-mezclador se fabrican de madera, pero las palas del tornillo sinfín se hacen de acero ordinario.

En Guatemala funcionan plantas de este tipo con una capacidad de cinco toneladas diarias de sal yodada, pudiéndose proyectar con una capacidad de producción de hasta 25 toneladas diarias.

Otra planta que opera con las mismas directrices ha sido construida para su empleo en la Unión Sudafricana. La diferencia fundamental con relación a la anterior estriba en que ha sido hecha de un metal ligero y fácilmente desmontable para comodidad de traslado donde convenga.

Un procedimiento, algo original, que hemos encontrado en la literatura<sup>30</sup> consiste en preparar la sal yodada por centrifugación empleando unos 31/32 litros de solución de yoduro potásico contenido 0,24/0,26 gramos/litro de IK por 350/360 kilos de sal con una humedad del 4,0/4,5 por 100. El producto final contiene 1,0/1,06 miligramos de yoduro potásico por 100 gramos de sal (una parte en 100.000). La solución yodada admite una reutilización de cinco veces.

### ESTABILIDAD DE LA SAL YODADA.

En la fabricación de sal yodada hay que tener en cuenta que es necesario obtener un producto extremadamente estable, que lleve la cantidad de yodo prescrita por las autoridades médicas que pueda conservarse sin deterioro y que el yodo se mantenga distribuido uniformemente en toda la masa de sal, para lo cual habrá que envasarlo en condiciones adecuadas.

que pueden afectar a dicha disminución, cuya exposición sistemática vamos a hacer a continuación; los factores que, fundamentalmente, afectan a la estabilidad de la sal yodada son los siguientes:

1. Humedad de la sal.
2. Luz, calor y otros factores meteorológicos.
3. Impurezas de la sal.
4. Acidez o alcalinidad de la sal yodada.
5. Compuesto yodado empleado.
6. Tipo de envasado.

Consideremos ahora la influencia de cada uno de los anteriores factores:

1. *Humedad de la sal.*—Según se cita en el trabajo de KELLY<sup>31</sup>, todos los investigadores han encontrado que cuando el contenido en humedad de la sal es alto, tienen lugar pérdidas de yodo si el agente yodante es el yoduro potásico.

FELLENBERG<sup>32</sup>, <sup>33</sup> y <sup>34</sup>, que fué el primero que se fijó en este aspecto, trabajando con una sal de cocina bastante gruesa y no muy seca, encontró que el yoduro potásico, homogéneamente distribuido en principio, experimentaba una redistribución a través de toda la masa durante su almacenaje. Por razón de su peso, parte de la humedad, que es, de hecho, un residuo de las aguas madres de donde la sal se cristaliza, se va gradualmente al fondo, llevando disuelto con ella, o con ellas mejor dicho, el yoduro potásico, y es causa de una mayor concentración en el fondo de la masa. Simultáneamente se seca la parte superior de la masa de sal, y parte de las aguas madres, con el yoduro disuelto, se dirigen a la superficie por acción capilar. Las zonas interme-

días quedan, por tanto, doblemente reducidas en su porcentaje en yodo. Con la migración hacia arriba de yoduro y el secado de la sal en la superficie pueden liberarse pequeñas cantidades de yodo, como expondremos más adelante. Estos inconvenientes pueden orillarse escogiendo una sal para yodar con un contenido mínimo de humedad y secando la sal yodada inmediatamente después de su fabricación si se prepara por procedimientos húmedos.

Las experiencias de FELLENBERG han sido confirmadas por otros autores.

2. *Luz, calor y aireación.*—JOHNSON y HERRINGTON<sup>4</sup> han demostrado claramente que exponiendo la sal yodada con yoduro potásico a la luz solar da lugar a considerables pérdidas de yodo que, en ciertos casos, llegaron incluso al 90 por 100 en 63 semanas, pérdidas que no tienen lugar cuando se yoda con yodato potásico, como se aprecia en la tabla II.

TABLA II  
EFECTO DE LA LUZ SOLAR SOBRE PERDIDAS DE YODO EN SAL YODADA

| Tiempo almacenamiento | Tanto por ciento yodo en sal yodada con |                 |                 |
|-----------------------|---|-----------------|-----------------|
|                       | Yodato potásico                         | Yoduro potásico | Yoduro potásico |
| Original.....         | 0,0482 %                                | 0,0474 %        | 0,0404 %        |
| 10 semanas.....       | 0,0480 "                                | 0,0378 "        | 0,0206 "        |
| 17 "                  | 0,0474 "                                | 0,0305 "        | 0,0137 "        |
| 27 "                  | 0,0468 "                                | 0,0271 "        | 0,0132 "        |
| 40 "                  | 0,0479 "                                | 0,0228 "        | 0,0055 "        |
| 48 "                  | 0,0482 "                                | 0,0214 "        | 0,0050 "        |
| 57 "                  | 0,0484 "                                | 0,0191 "        | 0,0037 "        |
| 63 "                  | 0,0486 "                                | 0,0126 "        | 0,0030 "        |
| Pérdidas.....         | Nulas.                                  | 73 %            | 90 %            |

En estas pérdidas, que tienen lugar en presencia de humedad, juega un importante papel el oxígeno del aire, que libera yodo por oxidación fotoquímica<sup>5</sup>.

Los mismos autores han demostrado también que las pérdidas debidas a la luz solar tienen lugar aunque se guarden en recipientes cerrados, llegando a ser del 15 por 100 en dos días.

Se han hecho pocas experiencias sobre la influencia del calor; sin embargo, todas ellas llevan a ad-

mitir que un excesivo calor da lugar a pérdidas de yodo si la sal tiene reacción ácida o neutra. Si la sal ha sido ligeramente alcalinizada con bicarbonato sódico o yodada con yodato potásico no ocurren pérdidas de yodo a causa del calor, como lo justifica la tabla III.

Asimismo, si la sal yodada con yoduro potásico se guarda en sitios aireados o expuesta a corrientes de aire, pueden ocurrir también pérdidas de yodo. Se ha comprobado que envasando la sal en sacos de lona experimenta una pérdida de yodo de un 12,7 por 100 después de trece meses de almacenamiento.

GUREVITSCH, SCHABSKAYA y MASCHVINSKAYA<sup>6</sup> dicen que cuando la humedad relativa es alta y la temperatura ambiente fluctuante las pérdidas son máximas, y desparrámándola al aire libre encontraron unas pérdidas del 100 por 100, en tanto dejándola en el interior del laboratorio fueron de un 65 por 100 en el mismo período de tiempo (tres meses).

3. *Impurezas de la sal.*—Hemos visto que cuando la sal yodada con yoduro potásico no es seca, la humedad se traslada en varias direcciones llevando el yoduro potásico disuelto con ella. Parte se dirige al fondo por razón de su peso y parte a la superficie por acción capilar.

Además la presencia de sales magnésicas puede dar lugar a hidrólisis: el cloruro magnésico se descompone en hidróxido magnésico y ácido clorhídrico, el cual reacciona con el yoduro potásico, perdiéndose yodo como ácido yodhídrico, o bien, después de oxidarse, como yodo elemental.

Por acción catalítica de compuestos de hierro, cobre o manganeso que pueden contener la sal, también es posible descomponer el ión yoduro con la consiguiente pérdida de yodo, indicando JOHNSON y FREDERICK<sup>7</sup> que el efecto catalítico del hierro y cobre juntos es mucho mayor que los efectos aditivos del cobre y hierro por separado.

Se ha recomendado la estabilización del yoduro en la sal yodada mediante el empleo de diferentes agentes, cuyo estudio haremos seguidamente.

4. *Acidez o alcalinidad de la sal yodada.*—Las sales yodadas con reacción alcalina retienen mejor el yodo que aquellas que tienen reacción ácida o neutra. Así, JOHNSON y HERRINGTON<sup>4</sup> han demostrado que adicionando un 1 por 100 de  $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$  al cabo de 54 semanas disminuía el contenido en yodo de la sal ensayada en un 32,8 por 100, en tanto que alcalinizándola con un 1 por 100 de  $\text{CO}_3\text{HNa}$  su concentración en yodo permanecía invariable durante

TABLA III  
EFECTO DEL CALOR SOBRE PERDIDAS DE YODO EN SAL YODADA

| Grado y tiempo de exposición  | Tanto por ciento yodo en sal yodada en |          |          |          |
|---|--|----------|----------|----------|
|   | Sal A                                  | Sal B    | Sal C    | Sal D    |
| Control .....   | 0,0434 %                               | 0,0429 % | 0,0435 % | 0,0459 % |
| 80° durante 70 horas .....  | 0,0415 "                               | 0,0324 " | 0,0302 " | 0,0451 " |
| 80° durante 77 horas .....  | 0,0425 "                               | 0,0318 " | 0,0301 " | 0,0460 " |
| Pérdidas .....  | Nulas.                                 | 26 %     | 31 %     | Nulas.   |
| Sal A : Sal yodada con yoduro potásico, alcalinizada con 1 por 100 de bicarbonato sódico : $\text{CO}_3\text{HNa}$ .                |  |          |          |          |
| Sal B : Sal yodada con yoduro potásico, acidificada con 1 por 100 de fosfato ácido monopotásico : $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$ . |  |          |          |          |
| Sal C : Sal yodada con yoduro potásico, neutra.   |  |          |          |          |
| Sal D : Sal yodada con yodato potásico, neutra.   |  |          |          |          |

el mismo período. La tabla IV demuestra los resultados que anteceden:

TABLA IV

EFFECTO, ACIDEZ Y ALCALINIDAD SOBRE ALMACENAMIENTO DE SAL YODADA

| Tiempo almacenamiento | Tanto por ciento yodo en sal yodada contenido |                     |
|-----------------------|---|---------------------|
|                       | PO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> K              | CO <sub>3</sub> HNa |
| Inicial.....          | 0,0466 %                                      | 0,0475 %            |
| 8 semanas.....        | 0,0475 "                                      | 0,0482 "            |
| 18 "                  | 0,0389 "                                      | 0,0482 "            |
| 31 "                  | 0,0358 "                                      | 0,0489 "            |
| 38 "                  | 0,0345 "                                      | 0,0493 "            |
| 48 "                  | 0,0327 "                                      | 0,0495 "            |
| 54 "                  | 0,0313 "                                      | 0,0496 "            |
| Pérdidas.....         | 32,8 %  | Nula.               |

KOGAN<sup>48</sup> adiciona carbonato sódico a una sal yodada que normalmente pierde del 70-90 por 100, como más adelante señalaremos, evitando dichas pérdidas.

En general, ya podemos indicar por lo que llevamos dicho hasta ahora, que todos los estabilizantes que se usan en la práctica industrial tienen como denominador común el ser combinación de compuestos alcalinos y reductores, según apreciamos en diversas patentes que cubren distintos tipos de fabricación como someramente indicaremos a continuación.

Así, HART, GRIEM y CLIFCORN<sup>49</sup> citan como agentes reductores los siguientes: tiosulfato sódico, hipofosfito sódico, fosfito sódico, almidón, glucosa, ácido maleico, hierro metálico y gluconato cálcico, empleando algunos de ellos, cuya técnica omitimos, con los resultados que condensamos en la siguiente tabla V:

TABLA V

EFFECTO ESTABILIZANTE SOBRE SAL YODADA SEGUN HART Y OTROS<sup>49</sup>

| Número | TIPO DE SAL  | Tanto por cierto yodo |               |
|--------|--|-----------------------|---------------|
|        |  | Inicial               | A los 3 meses |
| 1      | Sal comercio + IK en frascos   | 0,0228 %              | 0,0201 %      |
| 2      | Idem id. id. en sacos  | 0,0228 "              | 0,0170 "      |
| 3      | Igual que 1 + 0,1 % Fe   | 0,0221 "              | 0,0226 "      |
| 4      | " 1 + 0,2 % Fe + 0,2 % CO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub>   | 0,0202 "              | 0,0203 "      |
| 5      | " 1 + 0,05 % SO <sub>4</sub> Cu + 0,05 % Cl <sub>2</sub> Fe  | 0,0228 "              | 0,00059 "     |
| 6      | " 5 + 0,5 % Fe   | 0,0216 "              | 0,0213 "      |
| 7      | " 5 + 0,5 % PO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Na  | 0,0208 "              | 0,0221 "      |
| 8      | " 5 + 0,5 % S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> · 5H <sub>2</sub> O                            | 0,0206 "              | 0,0206 "      |
| 9      | " 5 + 0,5 % CO <sub>3</sub> Na + 0,5 % Fe  | 0,0213 "              | 0,0210 "      |
| 10     | " 5 + 0,5 % CO <sub>3</sub> Na + 0,5 % PO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Na                                 | 0,0215 "              | 0,0210 "      |
| 11     | " 5 + 0,5 % CO <sub>3</sub> Na + 0,5 % S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> · 5H <sub>2</sub> O | 0,0216 "              | 0,0219 "      |
| 12     | " 5 + 0,5 % CO <sub>3</sub> Na + 0,5 % almidón   | 0,0216 "              | 0,0218 "      |
| 13     | " 5 + 0,5 % CO <sub>3</sub> Na + 0,5 % glucosa   | 0,0228 "              | 0,0214 "      |

Queremos hacer notar la influencia perjudicial de las sales de cobre e hierro, lo cual impone la estabilización de la sal yodada, ya que ambos se encuentran en la misma, si bien el segundo en ínfimas concentraciones.

ROBISON<sup>50</sup>, inspirándose en JOHNSON y FREDERICK<sup>51</sup>, prepara una sal "Antioxidante" añadiéndole una solución de ácido nordihidroguayarético en monoestearato de glicerilo.

Los citados JOHNSON y FREDERICK<sup>51</sup> recomiendan moler 92 partes de yoduro potásico con ocho o más de estearato cálcico hasta polvo impalpable, cuya densidad debería ser tan pequeña como fuera posible, obteniendo con esta mezcla excelentes resultados.

DIAMOND<sup>52</sup> prepara una sal yodada en la que en lugar del estearato cálcico incluye ácido esteárico y caseína, aparte de trazas de diversos metales, con fines dietéticos.

IMES y JOBES<sup>53</sup> preparan un tipo de sal yodada conteniendo 0,1 por 100 de tiosulfato sódico y menos de 0,001 por 100 de hidróxido sódico. Preparan una solución conteniendo 80 libras de S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> · 5H<sub>2</sub>O, 8 libras de yoduro potásico y media libra de hidróxido sódico que distribuyen uniformemente sobre la sal de forma que contenga un 0,01 por 100 de yodo.

ENGELS<sup>54</sup> estabiliza el yoduro (sea sódico, potá-

sico o cálcico) con carbón activo en cantidad no superior al 1 por 100.

BERRY<sup>55</sup> añade como agentes estabilizantes carbonato magnésico y bicarbonato sódico, obteniendo una sal cuyo análisis promedio corresponde al siguiente tipo:

|                           |          |
|---------------------------|----------|
| Sal .....                 | 98,8121  |
| CO <sub>3</sub> Mg .....  | 1,0603   |
| CO <sub>3</sub> HNa ..... | 0,0827   |
| IK .....                  | 0,0236   |
| H <sub>2</sub> O .....    | 0,0213   |
|                           | 100,0000 |

Al mismo tiempo evita el apelmazamiento con composiciones de este tipo.

ADLER<sup>56</sup>, para evitar la descomposición del yoduro potásico en las tabletas de sal yodada, le añade fosfato tricálcico, al cual le atribuye la siguiente composición aproximada: (PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Ca<sub>3</sub> Ca (OH)<sub>2</sub>. Lo mezcla con menos de un 10 por 100 de yoduro potásico, finamente pulverizado, indicando distintas variantes de preparación.

5. *Compuesto de yodo empleado.*—Al comentar la influencia que ejercía el tipo de compuesto de yodo empleado al estudiar la estabilidad de la sal yodada frente a la luz solar, calor, corrientes de aire y reacción de la sal, ya indicamos que se ha-

bían observado pérdidas bastante notables usando yoduro potásico, siendo nulas al emplear el yodato potásico, lo cual se explica por ser el yodato potásico un compuesto químico extremadamente estable que no viene afectado por estas condiciones. Sabido es el uso del mismo como tipo primario en análisis químico.

Desde antiguo se ha estudiado detenidamente, y por investigadores de diversos países<sup>25, 26, 27</sup>, el efecto toxicológico de los yodatos en el organismo, fijando los límites de toxicidad en diversas formas

de administración, habiéndose comprobado que se asimilaba sin efecto perjudicial suministrado en las dosis corrientes para la prevención del bocio y que en el organismo se reducía completamente a yoduro cualquiera que fuera el tipo de administración (oral, subcutánea, intravenosa o intramuscular, tanto en el hombre como en los animales<sup>28</sup>).

Modernamente<sup>29, 30, 31, 32</sup> se han efectuado diversos estudios comparativos con yodatos en algunos países, confirmando la bondad de dicha aplicación según lo demuestra la tabla VI.

TABLA VI

## EFECTO COMPARATIVO YODATO Y YODURO POTASICO EN PROFILAXIS DE BOCIO

|  | Profilaxis con yodato | Profilaxis con yoduro | Control |
|--|-----------------------|-----------------------|---------|
| En El Salvador sobre 561 niños empezando en julio de 1951: |                       |                       |         |
| Incidencia bocio original .....                            | 37 %                  | 34 %                  | 36 %    |
| Después de 15 semanas de tratamiento .....                 | 22 %                  | 19 %                  | 38 %    |
| En El Salvador sobre 264 niños empezando en marzo de 1952: |                       |                       |         |
| Incidencia bocio original .....                            | 36 %                  | 43 %                  | 34 %    |
| Después de 20 semanas de tratamiento .....                 | 24 %                  | 24 %                  | 32 %    |
| En Guatemala sobre 159 niños empezando en marzo de 1952:   |                       |                       |         |
| Incidencia bocio original .....                            | 51 %                  | 60 %                  | 55 %    |
| Después de 32 semanas de tratamiento .....                 | 16 %                  | 23 %                  | 55 %    |

Por lo cual no es aventurado afirmar que en un futuro más o menos próximo será el compuesto ideal a emplear cuando se desee incluir yodo suplementario en los productos alimenticios; no obstante, queremos señalar que su aceptación no es universal y, así tenemos, por ejemplo, que MURRAY<sup>33</sup> considera que el yodato sódico debería usarse únicamente para yodar aquellos tipos de sal cuyas condiciones de conservación dan lugar a pérdidas excesivas de yodo de un yoduro. Así, cuando la sal yodada deba exportarse a países tropicales, es conveniente recomendar el yodato, puesto que bajo las condiciones de humedad y calor de los trópicos podría descomponerse el yoduro a yodo por acción catalítica del hierro, entre otras causas, al penetrar la humedad en el interior de la sal.

DAVIDSON, FINLAYSON y WATSON<sup>34</sup> han estudiado la posibilidad de emplear ciertos derivados orgánicos de yodo con resultado negativo, demostrando, por otra parte, que yodando la sal con yodato potásico permanece estable bajo las más adversas condiciones de humedad, calor y luz solar.

Para concluir indiquemos que, hoy por hoy, el derivado yodado casi universalmente empleado es el yoduro potásico, puesto que si la yodación se lleva en condiciones adecuadas y se guarda en envases impermeabilizados no tienen lugar pérdidas apreciables de yodo, sobre todo en países como el nuestro.

6. *Tipo envasado.* — Es importantísimo establecer el tipo de envase apropiado para la sal yodada, ya que, según venga envasada en recipientes metálicos o de cartón, provistos o no de recubrimientos protectores, en sacos de tela o de papel, barriles de madera, etc., da lugar a variaciones en el contenido en yodo de la sal, en parte, debidas al imperfecto aislamiento del exterior, y en parte a la absorción de yodo gracias a la porosidad del recipiente.

KELLY<sup>35</sup> indica que aparte los trabajos de FELLENBERG<sup>36</sup>, COWIE y ENGELFRIED<sup>37, 38</sup>, ANDREW<sup>39</sup> y ANDREW y STACE<sup>40</sup>, hasta la fecha de su trabajo (1953) no se había publicado nada más sobre este tema, si

bien se habían hecho unos ensayos no publicados aún dirigidos por MURRAY y subvencionados por el Chilean Iodine Educational Bureau y la I. C. I.

COWIE y ENGELFRIED<sup>38</sup> afirman que deberían emplearse envases impermeabilizados, ya que en un trabajo experimental, envasando sal yodada a 55-75° F. (18-24° C.) en envases de cartón de dos hojas, separadas cada una de ellas por un impermeabilizante, encuentran que en tanto la hoja de cartón externa no contiene yodo lo tiene en cantidades apreciables la hoja interna en contacto con la sal, según lo justifica la tabla VII.

TABLA VII

## EFECTO ENVASE CARTON SOBRE PERDIDAS YODO EN SAL YODADA

| Número envase | Cantidad total de yodo (mg.) en cartón |              |
|---------------|--|--------------|
|               | Hoja interior junto a la sal           | Hoja externa |
| 29.....       | 5                                      | Nula.        |
| 39.....       | 5                                      | "            |
| 45.....       | 19                                     | "            |
| 17.....       | 23                                     | "            |
| 18.....       | 27                                     | "            |
| 46.....       | 36                                     | "            |
| 36.....       | 42                                     | "            |
| 31.....       | 64                                     | "            |
| 40.....       | 70                                     | "            |
| 32.....       | 86                                     | "            |

Esta migración tiene lugar si la sal no está bien seca; al tratar anteriormente la influencia de la humedad en la distribución homogénea del yoduro en la sal, ya comentábamos las causas de dicha migración, que al llegar a la superficie era absorbido por el envase de cartón o de otro material en que la sal se hubiese envasado.

TABLA VIII  
ABSORCION DE YODO POR EL ENVASE DE CARTON

| Cantidad de yodo especificada en envase | Cantidad de yodo encontrada |           | Total de yodo encontrado | % del total en envases |
|---|-----------------------------|-----------|--------------------------|------------------------|
|   | En sal                      | En envase |                          |                        |
| 240 mg.                                 | 166 mg.                     | 51 mg.    | 217 mg.                  | 23,5 %                 |
| 160 "                                   | 347 "                       | 21 "      | 368 "                    | 5,7 "                  |
| 160 "                                   | 243 "                       | 24 "      | 267 "                    | 9,0 "                  |
| 160 "                                   | 160 "                       | 19 "      | 179 "                    | 10,6 "                 |
| 160 "                                   | 146 "                       | 28 "      | 174 "                    | 16,0 "                 |
| 160 "                                   | 139 "                       | 64 "      | 203 "                    | 31,5 "                 |
| 160 "                                   | 124 "                       | 36 "      | 160 "                    | 22,5 "                 |
| 160 "                                   | 90 "                        | 70 "      | 160 "                    | 43,7 "                 |
| 160 "                                   | 90 "                        | 17 "      | 107 "                    | 16,0 "                 |
| 160 "                                   | 78 "                        | 26 "      | 114 "                    | 22,8 "                 |
| 160 "                                   | 83 "                        | 17 "      | 100 "                    | 17,0 "                 |
| 160 "                                   | 76 "                        | 87 "      | 163 "                    | 53,3 "                 |
| 160 "                                   | 76 "                        | 42 "      | 118 "                    | 35,6 "                 |
| 160 "                                   | 63 "                        | 54 "      | 117 "                    | 46,1 "                 |

La tabla VIII, confirmando los datos de la tabla VII, pone en evidencia el porcentaje de yodo que ha absorbido el envase.

ANDREW<sup>11</sup> también se inclina por los envases impermeabilizados, encontrando que las pérdidas son proporcionalmente mayores cuanto más pequeño es el envase, al compararlas entre envases de libra y media y cinco libras.

JOHNSON y FREDERICK<sup>12</sup> dicen que la absorción de yodo por el cartón no tiene lugar cuando al yoduro potásico se le añade estearato cálcico como "recubrimiento" del yoduro, el cual, además, evita el apelmazamiento de la sal. Una sal mineralizada conteniendo un 10 por 100 de óxido ferroso, un 2 por 100 de sulfato de cobre y un 4 por 100 de yoduro

potásico a la que se había añadido estearato cálcico, tan sólo perdió un 0,9 por 100 de su yodo, después de un almacenamiento de cuatro meses, en tanto la misma fórmula sin el estearato como agente protector perdía el 15 por 100 de su yodo en el mismo intervalo de tiempo.

KOGAN<sup>13</sup>, en un trabajo relativamente reciente y no citado por KELLY, encuentra las siguientes pérdidas (tabla IX) en las sales yodadas con los contenidos en yodo que indicamos a continuación:

|          |                 |               |
|----------|-----------------|---------------|
| Sal 1) : | Artemovskii...  | 8,09-8,78 mg. |
| " 2) :   | Slavyanskii...  | 7,25-8,65 "   |
| " 3) :   | Sverdlovskii... | 7,17-7,73 "   |
| " 4) :   | Aralskii.....   | 5,39-7,5 "    |

TABLA IX  
PERDIDAS YODO EN SAL YODADA SEGUN TIPO DE ALMACENAMIENTO

|   | Tanto por ciento perdida en |        |        |        |
|---|-----------------------------|--------|--------|--------|
|   | Sal 1)                      | Sal 2) | Sal 3) | Sal 4) |
| En sacos y a los tres meses .....                                   | 80 %                        | 10 %   | 10 %   | 10 %   |
| En laboratorio: Tres meses .....                                    | 70 "                        | 0-6 "  | 0-6 "  | 31 "   |
| Seis meses .....  | 89 "                        | 37 "   | 53 "   | 74 "   |
| Sacos, en almacén a condiciones ordinarias y a los tres meses ..... | 87 "                        | 87 "   | 87 "   | 87 "   |
| En barriles de madera y a los seis meses .....                      | 60 "                        | 10 "   | 40 "   | 40 "   |

Resumiendo todas las consideraciones que hemos hecho, podemos concluir afirmando que no tendremos pérdidas de yodo al yodar con yoduro potásico si la sal es suficientemente seca, libre de impurezas o estabilizada con algún agente alcalino/reductor, envasada en envases impermeabilizados y almacenada en sitios frescos, secos y oscuros a ser posible. Caso de tener imposibilidad de observar todos estos requisitos, es preferible hacer la yodación con yodato potásico.

Según nuestra experiencia personal, que esperamos confirmar al emprender la fabricación en escala industrial, y cuyos resultados daremos a conocer oportunamente, considerando tanto las condiciones climatológicas de nuestro país como la composición media de la sal de las Salinas de Almería

de Unión Salinera de España, S. A., en España se puede preparar sal yodada con yoduro potásico empleando como agentes estabilizantes el carbonato magnésico y tiosulfato sódico o bien el carbonato magnésico y almidón.

#### DETERMINACIÓN YODO EN SAL YODADA.

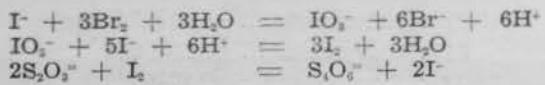
Ante todo, queremos hacer resaltar que en nuestro trabajo hemos prescindido sistemáticamente de todas las referencias sobre determinación de yoduros en presencia de bromuros y cloruros, tomando únicamente en consideración aquellas que podían interesarnos para la determinación del yodo en la sal yodada, la mayoría de las cuales ya poseíamos por

encontrárnoslas incidentalmente en la recopilación de referencias sobre determinación de yodo en sal yodada.

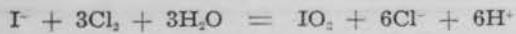
No pretendemos hacer un estudio crítico, completo y razonado de todos los métodos que se han propuesto para la determinación de yodo en sal yodada, puesto que para los fines que persigue este artículo lo creemos innecesario.

Sin perjuicio de mencionar los fundamentos de algunos métodos que han adquirido relativa importancia práctica, vamos a extendernos sobre uno de ellos, el que, a nuestro juicio, creemos más apropiado por su sencillez y comodidad, pudiendo practicarse en cualquier laboratorio, por poco dotado que se encuentre, por efectuarse con los medios clásicos de valoración.

*Oxidación yoduro a yodato con agua de bromo.*— El método a que nos referimos está basado en la oxidación del ión yoduro contenido en la sal yodada a ión yodato con exceso de bromo, eliminación de dicho exceso y determinación yodimétrica del yodato formado con solución valorada de tiosulfato sódico usando almidón como indicador del punto final. Como un mol de yoduro da un mol de yodato y éste corresponde a seis equivalentes de yodo, es evidente que el peso equivalente del yoduro en esta valoración particular es un sexto de su peso atómico. El método, pues, tiene la ventaja de que pequeñas cantidades de yoduro dan cantidades relativamente grandes de yodo. Las reacciones fundamentales del proceso son las siguientes:



Los primeros intentos de determinación de yoduros por oxidación a yodato mediante un halógeno se deben a WINCKLER<sup>66</sup>, quien hace la oxidación con cloro



y después de eliminar el exceso de cloro por ebullición, determina el yodato formado por vía yodimétrica.

VON FELLENBERG, empleando el mismo agente oxidante, hace algunas modificaciones de detalle sobre el método.

GRONOVER y WOHNLYNC<sup>67</sup> adoptan el método de FELLENBERG sustituyendo el cloro por bromo. En este método se disuelven 100 gramos de sal en 500 c. c. de agua, tomando 100 c. c. de solución que contienen 20 gramos de sal.

SADUSK y BALL<sup>68</sup> encuentran que los 100 c. c. de solución de sal no deberían contener más de 5 gramos de sal si se desean conseguir resultados seguros. Su método ha sido aplicado con resultados reproducibles por HUNTLEY y TRIPP<sup>69</sup> y propuesto para ser adoptado por Assoc. Official Agr. Chem.

Contrariamente, ANDREW y MANDENO<sup>70</sup> operan con la solución de 100 gramos de sal en 500 c. c., encontrando resultados satisfactorios cuando la oxidación del yoduro a yodato se efectúa lo más cerca de la neutralidad.

CAYAVÉ y HOYOS<sup>71</sup>, en un artículo sobre determinación de yodo en muestras de sal española, aplican el método acidificando el medio con ClH N, encontrando resultados correctos.

Otros autores<sup>72, 73 y 74</sup> también operan con la solu-

ción de 20 gramos de sal en 100 c. c. de agua, no haciendo mención de ninguna anomalía por este concepto.

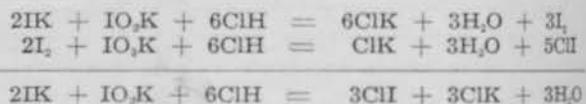
ENBERG<sup>75</sup> acepta el método Sadusk-Ball para contenidos en yoduro potásico del orden de 0,005 por 100 y concentraciones de estabilizantes de un 0,16 por 100 en tiosulfato sódico ó 0,3 por 100 de dextrosa.

KOLTHOFF y SANDELL<sup>76</sup> adoptan el citado procedimiento de SADUSK y BALL, cuya técnica describen detalladamente.

Un detalle fundamental a tener en cuenta es la acidez a que debe ajustarse el medio para que la oxidación y eliminación del exceso de bromo transcurra adecuadamente, detalle en el cual existe un completo desacuerdo en toda la literatura.

En unos métodos<sup>77, 78, 79, 80 y 81</sup>, el bromo se añade a una solución débilmente ácida y se hierve. SADUSK y BALL<sup>82</sup>, y con ellos KOLTHOFF y SANDELL<sup>83</sup>, acidifican con ácido sulfúrico 2N, hasta el viraje del anaranjado de metilo, añadiendo un exceso de 2 c. c. en tanto BIANCHI<sup>84</sup> neutraliza con ácido fosfórico, añadiéndole 1 c. c. de exceso.

Contrariamente, ANDREW y MANDENO<sup>85</sup> encuentran que la oxidación del yoduro a yodato es cuantitativa cerca de pH 7, o dicho en otras palabras, la oxidación es tanto menos completa cuanto mayor es la acidez, por transformación de parte del yodo a cloruro de yodo, lo que tendría lugar de acuerdo con el siguiente esquema:



Justifican esta sugerencia por el hecho de que no tienen lugar estas pérdidas cuando se determina el yodo en agua en lugar de emplear soluciones de cloruro sódico.

SHVEETS<sup>86</sup> hace la oxidación en medio alcalino, añadiendo 4 c. c. de NaOH o KOH 0,1 N a 100 c. c. de una solución de 100 gramos de sal en 500 c. c. de agua, pero ya HEIM<sup>87</sup> había hecho notar que efectuando la oxidación en medio alcalino, al hacer la determinación yodimétrica del yodato formado, daba lugar a un ligero retroceso del punto final, debido a la formación de trazas de compuestos de bromo de elevado grado de oxidación, que eran lentamente reducidas por el yoduro, dando lugar al citado retroceso como comprobaron JENSEN y CRITTENDEN<sup>88</sup> polarográficamente.

Para asegurarse de la eliminación del exceso de bromo conviene hervir unos minutos más después de haber desaparecido el color amarillo de la solución e ir restituyendo el agua que se evaporaba, aparte de introducir en la solución un poco de piedra pómex o unos capilares para regularizar la ebullición.

VLCEK<sup>89</sup> y<sup>90</sup>, en la determinación polarográfica de yoduros en la sal yodada, y empleando el método que estamos criticando, encuentra resultados 2-8 por 100 más bajos que los métodos yodimétricos análogos, atribuyéndolo al error que puede causar en los últimos las trazas de bromo residual, el cual no interfiere en la medición polarográfica. Por esto, en algunos métodos volumétricos se recomienda eliminar las trazas de bromo añadiendo fenol<sup>91, 92, 93</sup> y<sup>94</sup> o anilina<sup>95</sup>, que lo transforman en tribromofenol o tribromoanilina. OSBORN, MIX y RAMSEY<sup>96</sup> eliminan el bromo por adición de sulfito sódico al 1 por

100 en lugar de hervir, y las trazas finales con fenol.

Las interferencias debidas a metales pesados, y en particular las del hierro, se eliminan enmascarando estos cationes con ácido fosfórico<sup>23, 32, 47</sup> y<sup>71</sup> u oxálico<sup>55</sup>.

Teniendo en cuenta todos los extremos que anteceden, nosotros hemos establecido un método cuyo detalle resumimos a continuación:

#### Reactivos.

Agua bidestilada.—La obtuvimos redestilando el agua destilada del comercio.

Cloruro sódico.—Cien gramos de cloruro sódico Merck en 500 c. c. de agua.

Yoduro potásico.—a) 3,9180 gramos de yoduro potásico Merck a 1.000 c. c.; 10 c. c. esta solución a 1.000 centímetros cúbicos (A). b) Dos gramos de yoduro potásico Merck a 100 c. c. de agua.

Yodato potásico.—Reactivos Merck. Tipo primario para control normalidad solución tiosulfato sódico, 0,002 N.

Tiosulfato sódico.—Reactivos Probus. Solución, 0,002 N.

Bicarbonato sódico.—Solución saturada reactivos Probus.

Ácido sulfúrico.—Solución 0,1 N a partir de reactivos Probus.

Almidón.—Solución preparada según TREADWELL<sup>50</sup>.

Agua de bromo.—Solución saturada de bromo puro exento de yodo.

Ácido fosfórico.—Reactivos Probus, 85 por 100.

Anaranjado metilo.—Reactivos Probus.

#### Método.

En tres erlenmeyers conteniendo cada uno 100 c. c. de solución de cloruro sódico se añaden 10 c. c. de solución (A) de yoduro potásico y

1. Dos gotas de solución saturada de bicarbonato sódico.

2. Nada.

3. Dos gotas anaranjado metilo y neutralización con ácido sulfúrico 0,1 N.

A continuación se añade a cada erlenmeyer 1 c. c. de solución acuosa saturada de bromo y unos capilares de vidrio (o trozos de piedra pómex, es indiferente), hirviendo energicamente hasta decoloración completa de la solución, manteniéndola unos minutos más y reemplazando el agua que se haya evaporado de forma que no se produzcan cristalizaciones. Dejar enfriar hasta temperatura ambiente. Añadir 1 c. c. de ácido fosfórico 85 por 100 y 10 c. c. de solución (b) de yoduro potásico 2 por 100 recientemente preparada. Valorar con solución 0,002 N de tiosulfato sódico utilizando almidón como indicador.

Los resultados son concordantes y reproducibles en los tres tipos de valoraciones, lo cual nos demuestra que con esta acidez no existen pérdidas de yodo, lo cual es perfectamente admisible, puesto que para la formación del monocloruro de yodo se requiere una acidez elevada, como normalmente se sabe y explicitamente lo indican CLOVES y COLEMAN<sup>51</sup> cuando en las valoraciones con yodato potásico que deben rendir cloruro de yodo afirman que si la concentración del ácido clorídrico en la solución se ha reducido a menos del 33 por 100 en volumen a causa de la adición de la solución acuosa de yodato potásico, debe añadirse la cantidad necesaria de dicho ácido para que su concentración se eleve, en volumen, a 35-50 por 100, con el fin de evitar la descomposición hidrolítica del cloruro de yodo, acidez a la cual jamás se llega en nuestro método.

Este detalle es interesante, ya que nos permite determinar el yodo en cualquier tipo de sal, cualquiera que sea la alcalinidad del agente estabilizante empleado, como experimentalmente tenemos comprobado, ya que si no acidificamos nos exponemos a resultados anómalos a causa de la basicidad a que resulte el medio.

Asimismo hemos comprobado que es innecesario filtrar la sal al hacer su disolución, puesto que los resultados eran los mismos en los siguientes casos:

1. Disolver la sal, acidificar con ácido sulfúrico y anaranjado de metilo, diluyendo hasta 500 c. c.; y

2. Disolver la sal, acidificar con los mismos ácidos e indicador, filtrar y diluir hasta 500 c. c.

La cantidad de sal empleada en cada caso ha sido de 100 gramos.

*Oxidación yoduro a yodato mediante otros agentes oxidantes.*—Sobre el método de Winckler, basado en la oxidación del yoduro a yodato por cloro, no queremos indicar otra cosa que ha sido completamente desplazado por el bromo a causa de las diversas desventajas que presenta, la mayor de las cuales es el dar resultados altos según reflejan varias referencias del estudio de SADUSK y BALL, por no citar más.

Un agente oxidante propuesto por M. GRÖGER<sup>52</sup> y aplicado por otros autores<sup>53</sup> y<sup>54</sup> con ligeras variantes es el permanganato en solución alcalina, cuyo exceso se elimina con ácido oxálico en medio sulfúrico, determinando el yodato yodimétricamente.

Nosotros estudiamos dicho método haciendo la oxidación ya en medio alcalino, como SHVEETS<sup>55</sup>, ya en medio neutro como inicialmente propuso M. GRÖGER<sup>52</sup>, y a pesar de las diversas modificaciones que intentamos no llegamos a obtener resultados reproducibles con errores superiores al  $\pm 2,8$  por 100 que indica SHVEETS, abandonándolos por el método de oxidación con agua de bromo antes descrito.

*Otros métodos determinación yodo en sal yodada.*—Puesto que nuestro principal propósito consiste en describir el método más apropiado para determinar el yodo de la sal yodada, entendiendo por método más apropiado el que ofreciendo las máximas garantías de seguridad, rapidez y precisión pueda aplicarse de forma más general con los medios más sencillos posibles y creyendo haberlo logrado con el procedimiento basado en la oxidación del yoduro a yodato con agua de bromo, descrito anteriormente, vamos a enumerar algún otro procedimiento de los que se encuentran en la literatura y de los cuales creemos que, por lo menos, debe tenerse referencia.

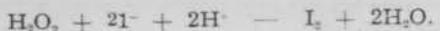
*Oxidación yoduro a yodo con nitrito sódico<sup>74</sup>.*—El nitrito sódico oxida cuantitativamente el ión yoduro a yodo en medio ácido de acuerdo con la siguiente reacción:



En este caso el peso equivalente del yoduro es igual a su peso molecular. El yodo liberado se puede de valorar con tiosulfato valorado después de la eliminación del exceso de ácido nítrico y óxido nítrico, los que de otro modo podrían interferir. Tanto el ácido nítrico como el óxido nítrico se pueden destruir con la adición de un exceso de urea, que se oxida a nitrógeno, dióxido de carbono y agua; el ácido nítrico se reduce a nitrógeno y agua. La reacción

entre nitritos y yoduros en medio ácido es rápida, mientras que la reacción entre el ácido nítrico (y también el óxido nítrico) y la urea es muy lenta. Por lo tanto, la urea se puede agregar a la solución de yoduro acidificado en presencia de nitrito; éste reacciona primero con el yoduro; el exceso de ácido nítrico y de óxido nítrico formado se hace inócuo por la agitación subsiguiente con la urea. Los cloruros no interfieren en esta determinación, pero se hallan resultados altos si está presente más de una cantidad equivalente de bromuro (con respecto al yoduro).

*Oxidación yoduro a yodo con peróxido de hidrógeno.*—El peróxido de hidrógeno reacciona con el yoduro en medio ácido de acuerdo con la ecuación



BADGER<sup>33</sup> lo aplica a la determinación del yodo en la sal yodada oxidando el yoduro a yodo en tubos Nessler en medio fosfórico y extrayendo con sulfuro de carbono—como GEAGLEY<sup>34</sup>—o bien en medio sulfúrico y extrayendo con cloroformo, comparando la intensidad del color resultante con muestras standard.

*Oxidación yoduro a yodo con ácido nítrico.*—SAIFER y HUGHES<sup>35</sup> oxidan el yoduro a yodo con ácido nítrico determinando colorimétricamente la cantidad de yodo por comparación con soluciones standard del color amarillo oro a anaranjado que aparece en medio de dioxano.

*Efecto catalítico ión yoduro en reducción sales célicas.*—Aparte del trabajo de VOHNOUT y BRABENCOVA<sup>36</sup>, DUBRAVCIC<sup>37</sup> ha efectuado recientemente un extenso y completo estudio sobre la determinación fotométrica de yodo en la sal yodada, basado en el efecto catalítico del ión yoduro en la reducción de sulfato cérico con ácido arsenioso en solución sulfúrica, determinando también el efecto que producen las sales cálcicas y magnésicas, iones férrico y bromuro, así como otros constituyentes, unos corrientes en la sal común y otros artificialmente añadidos para estabilización del yodo o para efectos dietéticos determinados.

#### BIBLIOGRAFIA

- J. F. REITH. Water, 17, 1/13, 1933. U. S. Pub. Health Eng. Abstracts, 15, W., 104, 5, 10, 1935.
- Iodine Facts, núm. 326, pág. 211. Iod. Educat. Bur., 1946.
- G. M. CURTIS y M. B. FERTMAN. J. Am. Med. Assoc., 139, 28/35, 1949.
- CLAY, B., FREUDENGER y F. W. CLAUSEN. J. Nutrition, 15, 1/9, 1938.
- F. L. GUNDERSON. Food Drug Cosmetic Law J., 7, 128/137, 1952.
- B. ROGINA y M. UROCH-HOVOAT. Archiv. Kem., 20, 130/134, 1948. C. A., 44, 5, 254, 1950.
- Iodine Facts, núm. 827, pág. 211. Iod. Educat. Bur., 1946.
- R. OLESEN. U. S. Public Health Repts., 48, 597/609, 1933.
- B. E. BUSH y J. K. ALTLAND. J. Clin. Endocrin. Metabolism, 12, 1, 380/1, 388, 1952.
- ROY, D. MC. CLURE. Science, 82, 370/371, 1935. J. Am. Med. Assoc., 109, 782/785, 1937.
- P. PIULACHS y J. M. CANADELL. Enfermedades del tiroides, págs. 465-467. Ed. J. Janés, Barcelona.
- C. THOMSON. Comunic. privada al Chilean Iodine Educational Bureau, febrero 1953. Iod. Inform., 38, 29, 1953.
- H. H. STACPOOLE. Bull. World Health Org., 9, 283/291, 1953.
- J. MENDEZ, A. CABEZAS, F. CASTILLO y N. S. SCRIMSHAW. 12, 423/424, 1953.
- A. T. CAMERON. Can. Pub. Health J., 21, 495/506, 541/548, 1930.
- M. DUBRAVCIC. Analyst, 80, 146/153, 1955.
- Org. Mond. Santé. Sér. Rapp. Techn., 1950, núm. 16.
- H. WANG y FA-WU CHENG. J. Chinese Chem. Soc., 1, 343/354, 1935. C. A., 39, 2, 329, 1936.
- FA-WU CHENG y H. WANG. J. Chinese Chem. Soc., 1, 238/245, 1935. C. A., 29, 7, 220, 1935.
- TH. FELLENBERG. Mitt. Lebensm. Hyg., 14, 161/240, 1934.
- TH. FELLENBERG. Mitt. Lebensm. Hyg., 15, 233/245, 1934.
- FA-WU CHENG y PEI-NAU LIU. J. Chinese Chem. Soc., 4, 45/48, 1936. C. A., 30, 2, 659, 1936.
- L. BIANCHI. Arch. Venezolanos Nutr., 3, 433/442, 1951.
- D. RADULESCU y V. GEORGESCU. Analele Minelor România, 10, 31/33, 1927. C. A., 21, 1, 079, 1927.
- H. EGGENGERER y F. M. MESSERLI. West. J. Surg. Obstet. Gynecol., 47, 596/599, 1939.
- S. VOHNOUT y O. PIHAR. Casopis Lekaru Ceskych, 8, 579/583, 1950. C. A., 49, 14, 849, 1955.
- P. PIULACHS y J. M. CANADELL. Enfermedades del tiroides, págs. 417-418. Ed. J. Janés, Barcelona.
- G. MARAÑON. El bocio y el cretinismo. Estudio sobre la epidemiología española y la patogenia de esta enfermedad. Ed. Páez, Madrid, 1927.
- F. RODRIGUEZ MORENO, R. IBÁÑEZ GONZÁLEZ y E. ORTIZ de LANDAZURI. Rev. Clín. Esp., 60, 159, 1956.
- E. ORTIZ de LANDAZURI. I Reunión de la Sociedad Española de Endocrinología, 1954. Segunda Ponencia, páginas 317-361.
- R. IBÁÑEZ GONZÁLEZ, A. GUIRAUM, F. ESCOBAR y E. ORTIZ de LANDAZURI. (En publicación), 1956.
- E. CAVAYÉ y A. HOYOS. Anal. Bromt., 5, 277/286, 1953.
- CAEDA APARICIO. Anal. Edafología y Fisiol. Veg., 9, 103/106, 1950.
- J. M. CANADELL y F. G. VALDECASAS. Trab. Inst. Nac. Ciencias Méd., 8, 135/140, 1947.
- A. E. O'DELL. Pat. Inglesa, 682, 709 del 12, 11, 1952.
- J. C. M. HOLMAN. Bull. World Health Org., 9, 231/235, 1953.
- A. E. KRUGLIKOV. Byull. Tsentral. Nauch. Issledovatel. Solyanoj Lab., 1939, núm. 6, 29/71. Khim. Referat. Zhur., 1940, núm. 8, 86.
- G. PRANGE. Z. Untersuch. Lebensm., 66, 369/374, 1933.
- M. STARR NICHOLS. Am. J. Pub. Health, 19, 923/925, 1929.
- F. C. KELLY. Bull. World Health Org., 9, 217/230, 1951.
- TH. FELLENBERG. Biochem. Z., 142, 263, 1923; 17, 364/372, 1926.
- TH. FELLENBERG. Mitt. Lebensm. Hyg., 14, 305/307, 1922.
- TH. FELLENBERG. Mitt. Lebensm. Hyg., 17, 242/250, 1923.
- A. H. JOHNSON y B. L. HERRINGTON. J. Agric. Res., 55, 167, 1927.
- E. B. HART, W. B. GRIEM y LA VERNE, E. Clifton. Pat. Americana, 2, 144, 150 del 17, 1, 1939.
- G. P. GUREVITSCH, A. K. SCHABSKAYA y E. A. MASCHINSKAYA. Voprosy Pitaniya, 12, núm. 1, 84, 1953.
- F. F. JOHNSON y E. R. FREDERICK. Science, 92, 315/316, 1940.
- A. M. KOGAN. Problemy Endocrinology (U. R. S. S.), 6, número 1, 136/148, 1941.
- C. S. ROBISON. Patente americana 2,645,581 del 4, 7, 1953.
- H. W. DIAMOND. Patente americana 2,603,566 del 15, 7, 1952.
- P. V. IMES y CH. W. JONES. Patente americana 2,506,568 del 9, 5, 1950.
- W. H. ENGELS. Patente americana 2,452,641 del 2, 11, 1948.
- R. E. BERRY. Patente americana 2,205,872 del 25, 6, 1940.
- H. ADLER. Patente americana 2,417,804 del 25, 3, 1947.
- H. L. F. MELSENS. Compt. Rend. Acad. Sci., 72, 296/298, 1871.
- C. BINZ. Archiv Exp. Pathol. Pharmakol., 13, 113/124, 1880-1881.
- C. MACCIOTTA. Archivio Farmacolog. Sci. Affini, 22, 3/38, 161/182, 1916.
- E. CRESPOLANI. Bell. Chim. Farm., 47, 679/685, 1908.
- A. CABEZAS. Sanidad en El Salvador, 2, 325/327, 1951.
- M. M. MURRAY. Bull. World Health Org., 9, 211/216, 1953.
- W. M. DAVIDSON, M. M. FINLAYSON y C. J. WATSON. Sci. Agric., 31, 148/151, 1951.
- D. M. COWIE y J. J. ENGELFRIED. J. Mich. Med. Soc., 38, 1, 957, 1939.
- D. M. COWIE y J. J. ENGELFRIED. J. Mich. Med. Soc., 30, 784, 1940.
- R. L. ANDREW. Analyst, 63, 179/181, 1938.
- R. L. ANDREW y G. W. STACE. Analyst, 70, 88/89, 1945.
- L. W. WINCKLER. Z. Angew. Chem., 28, 477/480, 494/496, 1915.
- A. GRONOVER y E. WOHNICH. Z. Untersuch. Lebensm., 61, 306/314, 1931.
- J. F. SADUSK y E. G. BALL. Ind. Eng. Chem. A. E., 386/389, 1933.
- M. HUNTLEY y J. T. TRIPP. J. Assoc. Official Agr. Chem., 27, 483/493, 1944.
- R. L. ANDREW y J. L. MANDENO. Analyst, 60, 801/803, 1935.
- A. S. SHVETS. Gigena i Sanit, 1954, núm. 7, 41/43. C. A., 48, 12, 615, 1954.
- R. A. OSBORN, A. E. MIX y L. L. RAMSEY. J. Assoc. Official Agr. Chem., 26, 440/444, 1943.
- L. A. ENBERG. Trans. Kansas Acad. Sci., 45, 165/166, 1942.

74. I. M. KOLTHOFF y E. B. SANDELL.—Tratado de Química analítica cuantitativa general e inorgánica. Trad. segunda ed. inglesa. Ed. Nigar. Buenos Aires, 1948, páginas 755-756.
75. J. F. REITH.—Chem. Weekblad, 39, 598/601, 1942. Chem. Zentr., 1943, 1, 1943.
76. A. VLČEK.—Chem. Listy, 44, 77/79, 1950. C. A., 45, 5.569, 1951.
77. A. VLČEK.—Collection Czechoslov. Chem. Communs, 15, 833/838, 1950. C. A., 46, 3.457, 1952.
78. H. C. HEIM.—J. Am. Pharm. Assoc. Sci. Ed., 37, 468/470, 1948.
79. P. W. JENSEN y A. L. CRITTENDEN.—Anal. Chem., 26, 1.373/1.374, 1954.
80. F. P. TREADWELL.—Tratado de Química analítica, t. II. Análisis cuantitativa. Quinta edición española. M. Marín, ed. Barcelona, págs. 573-574.
81. CLOWES y COLEMAN.—Análisis químico cuantitativo. Primera ed. española. Salvat, edit. Barcelona, 1946, página 219.
82. M. GRÖGER.—Angew. Chem., 7, 52, 1894.
83. A. S. SCHWEETS.—Aptechne Delo, 3, 6, 35/36, 1954. Anal. Abst., 2, 6, núm. 1.525, 1955.
84. J. D'ANS y TH. KANOKOWSKY.—Angew. Chem., 62, 168, 1950.
85. C. H. BADGER.—J. Assoc. Official Agr. Chem., 18, 392/395, 1935.
86. W. C. GEACLEY.—Am. J. Pub. Health, 19, 991/996, 1929.
87. A. SAIFER y J. HUGHES.—J. Biol. Chem., 128, 241/245, 1937 y 121, 801/802, 1937.
88. S. VOHNOUT y H. BRABENCOVA.—Casopis Lekaru Ceskych, 89, 55/56, 1950.

## ORIGINALES

### SEUDOMIELOMA PIOGENO DE LOS HUESOS

C. JIMÉNEZ DÍAZ, M. MORALES PLEGUEZUELO y  
M. FERRER TORRELLES.

Instituto de Investigaciones Clínicas y Médicas.  
Madrid.

En los últimos meses hemos tenido ocasión de observar en nuestra clínica tres casos, afectos sin duda del mismo peculiar proceso, que solamente hemos relacionado a posteriori.

El primer caso fué visto en la policlínica de los doctores PARRA y RAMÍREZ.

Se trataba de un hombre de sesenta y cinco años, E. D. R., A. P. 8.497; natural de Toledo, que en enero de 1954 se operó de la próstata y a los tres días tuvo un dolor intenso en la herida operatoria, empezando a drenar por ella la orina. Un día o dos después le subió la temperatura, comenzando a expulsar entonces unos esputos pardos, sin dolor. Hizo un tratamiento con penicilina-estreptomicina, con lo que descendió algo la fiebre, pero sin llegar a desaparecer. A los quince días de la intervención tuvo unos escalofrios violentos, aumentando la fiebre rápidamente. Se le hinchó la pierna derecha y pie, ascendiendo el curso de la fiebre y la inflamación hasta la raíz del muslo. El color de la piel era normal, sin variación de la temperatura local. Le aparecieron unas úlceras por decúbito, que tardaron seis o siete meses en cerrarse.

Cuando se le hinchó la pierna le añadieron terramicina al tratamiento; no sabe si le descendió la fiebre, pero la inflamación paulatinamente fué disminuyendo en su mayor parte a los quince primeros días, y totalmente a los dos meses. Durante los treinta y nueve días que permaneció hospitalizado en una clínica, este sujeto tuvo supuraciones en la pierna y en el brazo. Al ser trasladado a su casa seguía con fiebre, que ascendió bruscamente de nuevo, expulsando otra vez esputos pardos. Le volvieron a tratar con penicilina-estreptomicina (que ha mantenido constantemente) y terramicina, desapareciendo, como la primera vez, los esputos a los tres o cuatro días, pero persistiendo la fiebre.

En marzo tuvo un dolor violento en la ingle seguido

de escalofrios y elevación de la temperatura. inflamándose la pierna izquierda con las mismas características que la vez anterior. En abril, dolor en costado de recho, muy intenso, que fué gradualmente disminuyendo sin desaparecer. Sigue con el tratamiento de penicilina y estreptomicina.

En mayo de este año queda por primera vez sin fiebre durante unos días, pero le vuelve a aparecer, coincidiendo con la inflamación y enrojecimiento del testículo izquierdo. Con terramicina la fiebre y la inflamación cedieron al cabo de tres días. En septiembre, después de un disgusto y un esfuerzo se acostó y al día siguiente al levantarse se encontró mareado, las cosas le daban vueltas, y notó que había perdido la capacidad auditiva, con acúfenos, quedando totalmente sordo a los tres días. En la actualidad le molestan mucho los acúfenos y tiene tendencia a perder el equilibrio, por lo que anda apoyándose en otras personas o con una muleta. Coinciendo con la sordera le aparecieron unos bultos en la cabeza, que han disminuido algo de tamaño, pero aun persisten.

Se trata de un enfermo obeso, con coloración enrojecida de la cara y conjuntivas. Anisocoria, las pupilas reaccionan bien a la luz y acomodación. Pterigion en el ojo derecho. Tórax: Se aprecia una submatidez en la base derecha con algunos estertores húmedos en esta zona. Corazón, tonos puros; pulso ritmico a 72 pulsaciones por minuto.

En ambas extremidades se aprecia edema intenso con enrojecimiento. En el tercio inferior de ambas piernas se observa un abultamiento en el plano anterior de la misma, con base dura, enrojecida y cubierta por una costra, adherida y firme.

En la palpación del cráneo se ven dos prominencias poco acentuadas, de consistencia elástica, una localizada próxima a la línea media en región frontal, y la otra en la parte posterior de la bóveda. Su tamaño es aproximadamente como una moneda de 5 céntimos.

El análisis de sangre mostró una fórmula relativamente normal, con 7.100 leucocitos. Glóbulos rojos, 4.600.000; y la velocidad de sedimentación de: 16 a la primera hora, 38 a la segunda y 17,5 de índice. Wassermann, negativo. Fosfatasa ácida, 4,1 u.

Con estos datos se le practicó una biopsia de la tumaración craneal, con el siguiente resultado: Tejido obtenido de hueso craneal, de consistencia blanda, encéfaloide, alojado en una cavidad de contorno irregular que perforaba la bóveda. En los cortes se recibieron unos trozos de tejido conjuntivo denso y otros que correspondían a la zona seudo-tumoral. Este era de trama