

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**  
**FACULTAD DE QUIMICA**

---



**Recuperación Comercial de Platino a  
través de sus Desechos**

354

**M O N O G R A F I A**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERO QUIMICO METALURGICO**

**P R E S E N T A :**

**Francisco Javier Tovar Carrascosa**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

1974  
~~336~~  
FECHA *Fests*  
PROG. \_\_\_\_\_  
313



QUIMICA

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA

Presidente	Prof.	MANUEL GAVIÑO RIVERA
Vocal	"	ALBERTO OBREGON PEREZ
Secretario	"	KURT. H. NADLER GUNDEISHEIMER
1er. Suplente	"	DARIO RENAN PEREZ PRIEGO
2o. Suplente	"	JOSE CAMPOS CAUDILLO

Sustentante: FRANCISCO JAVIER TOVAR CARRASCOSA \_\_\_\_\_

Asesor del Tema: ALBERTO OBREGON PEREZ \_\_\_\_\_

CON CARINO Y RESPETO PARA:

MIS PADRES:

EMILIO TOVAR ARMENDARIZ Y

CONSUELO CARRASCOSA DE TOVAR

CON CARIÑO A MIS HERMANOS

A MIS AMIGOS Y COMPAÑEROS

AL ING. ALBERTO OBREGON PEREZ  
POR SU DIRECCION Y COLABORACION  
INAPRECIABLES.

CON SINCERO AGRADECIMIENTO:  
AL ING. MANUEL GAVIÑO RIVERA  
AL ING. KURT NADLER GUNDEISHEIMER

## INTRODUCCION

### CAPITULO I. - GENERALIDADES SOBRE EL PLATINO Y SU METALURGIA

- A) Historia
- B) Estado Natural
- C) Minerales
- D) Compuestos Principales
- E) Propiedades Físicas y Químicas
- F) Mercado del Platino en México

### CAPITULO II. - USOS DEL PLATINO EN LA CIENCIA Y LA TECNOLOGIA

### CAPITULO III.- QUIMICA ANALITICA DEL PLATINO

- A) Materiales Platinoferos que son usualmente analizados
- B) Comportamiento del Platino en trabajos analíticos
- C) Ataque de minerales y aleaciones
- D) Separación de los metales del platino y oro unos de otros
- E) Separación del oro de los metales del grupo del platino
- F) Separación sistemática de los metales del grupo del platino
  - 1. Separación de osmio
  - 2. Separación de rutenio
  - 3. Separación de paladio, rodio e iridio del Platino
  - 4. Separación de paladio, rodio e iridio, unos de otros
- G). Otros métodos de separación de los metales del platino unos de otros

## CAPITULO IV. - METODOS DE DETERMINACION DE LOS METALES DEL PLATINO Y ORO.

A) Generalidades

B) Procedimientos

1). - Oro

a) Precipitación con  $\text{SO}_2$

b) Precipitación con ácido oxálico

c) Precipitación con nitrito de sodio

2). - Platino

3). - Iridio, cuando está presente en aleaciones de platino

4). - Otros metales del grupo del platino

## CAPITULO V. - PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION SISTEMATICA Y RECUPERACION DEL PLATINO Y LOS OTROS ELEMENTOS DEL GRUPO.

A) Aparato de destilación

B) Separación de osmio por destilación como tetróxido de osmio

C) Recuperación de osmio por precipitación como dióxido hidratado

D) Recuperación de osmio como metal

E) Separación y recuperación de rutenio

1. - Preparación de la solución

2. - Separación de rutenio por destilación como tetróxido de rutenio

3. - Recuperación de rutenio por precipitación como óxido hidratado

4. - Recuperación de rutenio como metal

F). - Separación y Recuperación de Platino

1. - Preparación de la solución y tratamiento de la solución del frasco de destilación.
2. - Tratamiento de una solución la cual no contiene osmio o rutenio
3. - Separación de platino por precipitación colectiva de paladio, rodio e iridio como dióxidos hidratados.

G). - Recuperación de platino por precipitación con sulfuro de hidrógeno

H). - Recuperación de platino como metal.

I). - Separación y recuperación de paladio

1. - Separación de paladio por precipitación con dimetilglioxima
2. - Recuperación de paladio como dimetilglioxima de paladio
3. - Recuperación de paladio como metal

J). - Separación y recuperación de rodio

1. - Preparación de la solución
2. - Separación de rodio por precipitación con cloruro de titanio
3. - Recuperación de rodio por precipitación con sulfuro de hidrógeno
4. - Recuperación de rodio como metal

K). - Determinación y recuperación de iridio

1. - Eliminación de titanio por precipitación con cupferron
2. - Recuperación de iridio por precipitación como dióxido hidratado
3. - Recuperación de iridio como metal

## I N T R O D U C C I O N

=====

Las razones que motivaron el tema de este trabajo fueron:

- 1o. La creciente demanda por parte de la Industria Mexicana de este metal y sus derivados.
- 2o. Que no existen yacimientos de platino en nuestro país, y todo el metal empleado se importa del extranjero, causando con ésto una fuga de divisas, que es perjudicial a la economía mexicana.

Con este trabajo no se pretende crear ni diseñar un método para la recuperación del platino, sino contribuir modestamente, a recopilar la mayor información posible sobre el tema, que permita en lo futuro continuar el estudio y hacerlo prácticamente. Debido a la falta de la materia prima -- fundamental para el ensayo analítico (recuperación del platino), no se incluyeron dichas pruebas en el presente trabajo.

## CAPITULO I

## GENERALIDADES SOBRE EL PLATINO Y SU METALURGIA

## A). - HISTORIA.

Puesto que se presenta libre en la naturaleza, el platino se conoció en algunas partes del mundo en tiempos muy remotos. Antes del descubrimiento de América, los indios sudamericanos especialmente en Ecuador, hacían dijes de platino labrado con oro. En depósitos aluviales del río Chocó, en Colombia, se halló platino nativo juntamente con oro. Sin embargo el reconocimiento del platino como metal distinto de los demás no se verificó hasta mucho después. Es posible que este metal fuera ya reconocido por el italiano Scalígero hacia el año 1557. Los primeros trabajos constructivos fueron realizados por Wood y Brownrigg, que estudiaron el platino de Colombia. Brownrigg y Watson dieron una descripción detallada del metal ante la Sociedad Real de Londres en 1750. El español Antonio de Ulloa, en una descripción de sus viajes por sudamérica, mencionó al platino como un nuevo metal y dijo que en algunos yacimientos del Chocó estorbaba la extracción del oro. En suecia en 1752, Scheffer hizo una buena descripción del platino y descubrió que se disolvía en agua regia. Marggraff averiguó que era precipitado de la solución añadiendo cloruro de amonio. Las dos reacciones se usan todavía normalmente en la industria del platino.

El hecho de que el platino nativo es una mezcla compleja de metales del grupo del platino y de otros metales, no se reconoció inmediatamente, y la complejidad y variabilidad de esa mezcla, y su elevado punto de fusión, provocaron muchas dificultades en su uso. Hasta después de los experimentos de Wollaston, que condujeron a la producción de platino puro en

polvo y a la compresión y aglomeración de este material en una masa homogénea, no resultó razonablemente fácil el trabajo del platino. En realidad, el platino obtenido por el método de Wollaston era tan puro que - - Berzelius se quejaba de que sus crisoles eran demasiado blandos, y quería un material algo menos puro que contuviera paladio y rodio.

El paladio fué aislado del platino por Wollaston en 1803; poco después se extraían cantidades sustanciales de paladio de algunos minerales del Brasil. Esta separación fué posible gracias a la insolubilidad del cianuro paladioso. En el mismo año, Wollaston aisló el rodio, dió al primero de -- los metales el nombre de paladio, tomándolo del asteroide Pallas, descubierto en 1802, y al segundo lo llamó rodio, por el color rosa de las soluciones de algunas de sus sales.

En 1803, un inglés del Yorkshire, Smithson Tennant, estudió el residuo - insoluble que quedaba de tratar platino impuro con agua regia. Este residuo se había tomado como grafito, pero en 1804 demostró Tennant que el polvo contenía dos metales nuevos: iridio y osmio. Por esa misma época, Vauquelin averiguó que el tratamiento de ese residuo con un álcali producía un óxido volátil. El platino contaminado con uno de esos metales daba un precipitado de color con cloruro de amonio, de algunas de las otras sales estaban también coloreadas intensamente, y por esta razón dió - - Tennant el nombre de iridio al metal al que se debía la coloración, y llamó osmio al metal que producía el óxido volátil, por el color del óxido. Durante algún tiempo pareció que el platino natural había sido completamente separado en sus metales componentes; pero el rutenio fué descu-

bierto por Klaus, trabajando con los residuos insolubles de platino, dándole el nombre de osmiridio. Su informe fué publicado en Rusia en 1844.

Simultáneamente con las investigaciones químicas antes indicadas, se hicieron diversas tentativas para producir el platino en forma maciza. Durante algún tiempo, el método que obtuvo más éxito fué el de Wollaston: se obtenía platino puro en polvo por descomposición del cloroplatinato de amonio por medio del calor y se aglutinaba el polvo a temperaturas elevadas, lo que producía un metal muy dúctil. Un método menos conveniente fué empleado por Achard, el cual en 1874, preparó el primer crisol de platino aleándolo con arsénico y calentándolo después por largo tiempo a temperatura elevada para oxidar y volatilizar el arsénico.

En 1802 Robert Hare, de Filadelfia, inventó el soplete oxhídrico, con el que consiguió fundir varias onzas de platino. Sin embargo, el procedimiento no tuvo éxito, porque no se disponía de un material refractario adecuado. El año de 1856, Deville y Debray descubrieron que la cal era apropiada para este fin. Además idearon hornos excelentes combinando este refractario con el soplete oxhídrico de Hare. Este procedimiento de fusión se generalizó en la industria y siguió empleándose hasta hace poco, siendo reemplazado por el horno eléctrico de inducción de alta frecuencia.

#### B).- ESTADO NATURAL.

El platino se encuentra en la naturaleza asociado con los otros metales de su grupo principalmente en estado metálico, en un número de aleaciones, la mayoría de las cuales contienen varios elementos, sino es que los seis elementos del grupo, junto con oro, fierro, cobre y algunas veces --

otros metales como son níquel y cobalto. Las diversas aleaciones están generalmente asociadas con oro natural. Las aleaciones en las cuales el platino es el constituyente principal son las más abundantes. Aquellas que contienen fundamentalmente osmio e iridio, se denominan osmiridium e iridosmina y son las siguientes en orden de abundancia.

El platino y los elementos de su grupo se encuentran en la naturaleza como compuestos, con arsénico, azufre, antimonio y posiblemente selenio. Hasta hace poco las fuentes principales de los metales del platino eran -- las aleaciones naturales encontradas principalmente en forma de pequeños granos, con algunas partículas más grandes y ocasionalmente en pepitas y depósitos secundarios producidos por la desintegración de rocas ígneas. Estas formas en que se encuentran están ampliamente distribuidas, pero sólo algunas tienen importancia económica. Los depósitos más ricos son los que están situados en los Montes Urales y en Colombia. Recientemente Alaska se sumó a la lista de países productores de platino. Sudáfrica tiene depósitos grandes que incluyen o contienen sulfuros y arseniuros; en este lugar algunos de los depósitos son lo suficientemente ricos como para poder trabajar directamente el contenido de platino metálico.

Durante los últimos años, Canadá ha sido el mayor productor debido a la presencia del grupo del platino en los sulfuros metálicos de níquel y cobre, de los cuales se recuperan los metales con el proceso de refinación electrolítica.

## C). - MINERALES.

Mineral	Fórmula	Aspecto, Textura y Propiedades Mecánicas	Forma Cristalina	Densidad	Contenido Metálico %
Sperrilita	Pt As <sub>2</sub>	Blanco de estaño, Frágil	Cúbico, - a = 5.96	10.58	Pt, 52-57
Cooperita	Pt S	Gris de acero, Lustre metálico	Tetragonal, a = 4.91 c = 6.10, c/a = 1.76	9.5	Pt, 80-86
Braggita	(Pt, Pd, Ni)S	Gris de acero, Lustre metálico	Tetragonal, a = 6.37 c = 6.58, c/a = 1.03	10.0	Pt, 58-60; Pd, 18-20; Ni, 2-4
Platino - nativo	Pt	Blanco brillante, Lustre metálico	Cúbico	14-19	Pt, 70-90, Pequeñas cantidades de otros metales del grupo del Platino y Hierro
Osmiridio (Siserkita) e iridosmina		Duro, tenaz, - pero dúctil; insol. en agua regia; blanco de - estaño, lustre metálico (contenido elevado de Ir) a gris de - - acero claro (contenido elevado - de osmio)	Hexagonal	19-21	Ir, hasta 77 (iridosmina); Os, hasta 80 (osmiridio); Ru

#### D).- COMPUESTOS PRINCIPALES.

Tetracloruro de platino, peso mol. 337.06.

Es un sólido pardo, muy soluble en agua. Se forma calentando ácido hexacloroplatínico en cloro a 360°C; o menos cómodamente calentando platino finamente dividido en cloro a esta temperatura. El tetracloruro de platino con ácido clorhídrico en solución acuosa forma una solución de ácido hexacloroplatínico, pero el ácido puro no ha sido aislado.

El método usual para producir ácido hexacloroplatínico es disolver platino en agua regia y hacer varias evaporaciones con ácido clorhídrico para expulsar los compuestos de nitrosilo. El ácido cloroplatínico y su sal de amonio son los compuestos más importantes del platino.

Hexacloroplatinato de amonio (cloroplatinato de amonio), peso mol. 444.05. Contiene 43.96% de platino, forma cubos amarillos poco solubles en agua y menos solubles en solución de cloruro amónico. Se forma añadiendo cloruro de amonio al ácido cloroplatínico. La presencia de paladio e iridio tetravalentes en solución daría como resultado la contaminación y tiene -- que evitarse. En general, la formación de cloroplatinato de amonio es la fase central de la refinación del platino y es particularmente útil porque calentando al rojo el compuesto se descompone y deja esponja o polvo de platino puro.

Los cloroplatinatos de plata, potasio, rubidio y cesio son poco solubles en agua; la menos soluble es la sal de cesio.

La escasa solubilidad del cloroplatinato de potasio hace que sea útil este compuesto en la determinación del potasio.

Dióxido de Platino (óxido de platino), peso mol. 227.23. Es un sólido negro insoluble. Este compuesto, llamado catalizador Adams de óxido de platino, se prepara normalmente fundiendo ácido cloroplatínico con nitrato de sodio a 500°C; después se lava con agua para eliminar casi todas las sales de sodio. Si se lava demasiado con agua pura, el residuo se vuelve coloidal y pasa a través del filtro. El polvo seco se conserva indefinidamente y puede ser reducido a temperatura baja con hidrógeno u otros reductores y usarse como catalizador. Calentándolo al rojo en el aire, se reduce también al metal. Existe un bióxido trihidratado de platino, peso mol. 299.29, que se disuelve en los álcalis y produce sales semejantes a los estanatos.

#### E).- PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS

En las tablas I y II se dan las propiedades físicas del platino y sus aleaciones. El platino permanece brillante en el aire a todas las temperaturas; pero el oxígeno aumenta la rapidez de evaporación a temperaturas elevadas, se supone que a consecuencia de la formación de un óxido volátil.

El platino finamente dividido puede ser oxidado y convertido en monóxido de platino a 500°C en oxígeno, preferiblemente bajo presión.

El gas sulfuroso no parece ejercer ningún efecto sobre el platino a temperaturas elevadas; el metal permanece brillante a 1100°C. El platino finamente dividido se utiliza desde hace muchos años como catalizador en

las mezclas calientes de SO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub> en la fabricación de ácido sulfúrico. El ácido sulfúrico ataca muy poco al platino caliente: se observa un ligero aumento de peso después de una exposición de 12 horas a 1000°C. El azufre aleado con el platino en proporciones superiores a 0.02% reduce la ductilidad a temperaturas ordinarias y elevadas.

El hidrógeno y muchos otros gases reductores no son directamente perjudiciales para el platino, pero pueden provocar la reducción de compuestos de fósforo, silicio, arsénico, estaño, bismuto y otros elementos indeseables de los materiales que rodean al platino. Estos elementos se alean con el platino y lo deterioran; especialmente perjudicial es la presencia simultánea de azufre y silicio en condiciones reductoras. Debe evitarse la exposición del platino a llamas de gases fuertemente reductoras. Al fundir el platino, la atmósfera ligeramente oxidante simplifica el problema del refractario; se usan como crisoles: la cal, el óxido de circonio y el circonio, y aún la sílice se emplea en la fusión al soplete de pequeños lotes. El platino no es atacado por el mercurio y es insoluble en él, aunque es mojado por el mismo, cualidad que se aprovecha en reveladores eléctricos especiales. Casi todos los demás metales se alean con el platino, pero son pocas las aleaciones importantes.

El platino resiste al vidrio fundido a las temperaturas de los crisoles para fundir el vidrio, y se usa, con ligeras adiciones endurecedoras, para producir las fibras de vidrio y los vidrios ópticos, incluso los basedos en compuestos de las tierras raras, como los vidrios introducidos por la Eastman Kodak Company.

Los álcalis fundidos son algo corrosivos para el platino, especialmente en presencia de oxígeno o de agentes oxidantes; los más corrosivos son los hidróxidos de bario y potasio. Los sulfatos, carbonatos, cloruros y algunos fluoruros son bien tolerados, pero los cianuros y los sulfuros alcalinos fundidos son corrosivos.

A la temperatura ordinaria, el platino resiste a casi todos los reactivos, salvo el agua regia y tal vez el bromo. A 100°C, el ácido bromhídrico, el ácido yodhídrico, el bromo, el cloruro férrico y los cianuros (en presencia de oxígeno) son ligeramente corrosivos; el agua regia es muy activa a 100°C.

Los ánodos de platino muestran poca corrosión a la temperatura ordinaria en soluciones que contienen cloruros y sulfatos, y esos ánodos se utilizan para producir el ácido peroxidisulfúrico y los percloratos por oxidación anódica. También se usan ánodos de platino en celdas para la producción de cloro, en operaciones de niquelado y estañado por galvanoplastia y en numerosos electroanálisis de laboratorio. -- Cuando se hace pasar una corriente alterna por electrodos de platino, se altera radicalmente el comportamiento y se produce la disolución en ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y varios otros electrólitos con una rapidez que resulta útil para el grabado y a veces es suficiente para disolver el platino.

El platino es atacado por el cloro a temperaturas elevadas. La velocidad de corrosión máxima en cloro circulante es aproximadamente --

20g/dm<sup>2</sup>/día a 570°C. Después disminuye la rapidez hasta aproximadamente 2% de este valor a 650°C. y aumenta con rapidez moderada por encima de esta temperatura. Contrastando con esta acción del cloro, el ataque por el ácido clorhídrico en condiciones reductoras es insignificante a 1000°C. Equipo comercial grande revestido de platino ha estado funcionando durante varios años en contacto con ácido clorhídrico y materiales carbonosos a 750°C.

Se ha estudiado la corrosión en halógenos a presiones bajas. Con bromo y yodo no se producía ningún ataque entre 600°C. y 800°C.; pero a temperaturas superiores a 1200°C., la velocidad del ataque por el cloro, el bromo, y el yodo era aproximadamente la misma.

El comportamiento de las aleaciones a temperaturas elevadas desde el punto de vista de la corrosión es complicado.

Los compuestos de platino son fácilmente reducidos a platino metálico. Por ejemplo: casi todo el platino refinado es convertido en esponja calentando al rojo cloroplatinato de amonio. El platino puede ser reducido de una solución a la temperatura ordinaria por medio de hidrógeno a presión; la hidrazina y las sales titanosas reducen las sales de platino al estado metálico. En soluciones alcalinas, el alcohol da negro de platino. Esas reducciones a baja temperatura dan catalizadores muy activos de la hidrogenación y la deshidrogenación.

TABLA I. Propiedades físicas del platino puro

Estructura cristalina	Cúbica de caras centradas; a = 3.916 Å. a 20°C.
$d_4^{20}$	21.4
Coefficiente lineal de dilatación térmica a 20°C., por °C.	$9.0 \times 10^{-6}$
Calor específico a 0°C., cal./gramo	0.032
Conductividad térmica a 20°C., cal./(seg.) (cm <sup>2</sup> ) (°C./cm.)	0.17
Presión de vapor a la temperatura de fusión, micras	0.16
Resistividad eléctrica, microhmios-cm:	
A 0°C.	9.8
A 20°C.	10.6
Coefficiente de temperatura de la resistividad eléctrica, 0-100°C., por °C.	0.003927
Susceptibilidad de masa, unidades c.g.s.	$9.0 \times 10^{-6}$
Función de trabajo, electrón-voltios	5.32
Resistencia a la tracción (recocido), Kg/cm <sup>2</sup>	1 400
Módulo Young de elasticidad, Kg/cm <sup>2</sup>	$1 546 \times 10^{-3}$
Alargamiento, %	25-40
Dureza Vickers (recocido)	38-40

TABLA II. Propiedades físicas de las aleaciones comerciales de platino

Aleación	Densidad	Resistividad eléctrica, microhmios-cm		Coefficiente de temperatura de la resistividad eléctrica, 20-100° C.	Dureza Brinell <sup>a</sup>	Resistencia a la tracción (recocido) Kg/cm <sup>2</sup>	Alargamiento, %
		A 0° C.	A 20° C.				
Calidad criosol (99.5 + % pura)	21.4	10.6	11.4	0.0038	50 <sup>b</sup>	1 680	30
0.3% Ir-Pt	21.4	—	12.7	—	50	2 390	24
0.8% Ni-Pt	21.1	11.9	12.2	0.0034	75	2 100	23
3.5% Rh-Pt	20.8	15.7	16.6	0.0025	75	2 460	28
10% Rh-Pt	19.97	18.5	19.2	0.0018	90	3 160	35
20% Rh-Pt	18.74	20.2	20.8	0.0015	120	4 920	40
10% Ir-Pt	21.53	24.4	25	0.0013	130	3 860	25
25% Ir-Pt	21.66	32.5	33	0.00065	240	8 780	20
5% Ru-Pt	20.67	31	31.5	0.0009	130	4 210	34
10% Ru-Pt	19.94	42.4	43	0.0008	190	5 970	31
4% W-Pt	21.3	34.5	35.1	0.0008	150 <sup>b</sup>	5 270	25

a Baby Brinell, bola de 2 mm, carga 120 Kg.

b Dureza Vickers.

## F).- MERCADO DEL PLATINO EN MEXICO.

En nuestro país no se produce este metal, en cambio, existe un consumo que se cubre con importaciones. Estas fueron del orden de 38 kilos en el año de 1968 con una erogación de 3.5 millones de pesos. Las adquisiciones, son en forma de alambre, lingotes, y laminillas. Estados Unidos y Alemania Occidental son los principales países abastecedores.

En el ámbito internacional muy pocos son los países que figuran como productores de platino; en efecto, de la producción lograda en 1968, que fué de 99,920Kg. correspondió a Rusia 60%, a la República de Africa del Sur 25.6%; a Canadá 12% y con el 2.4% restante contribuyeron Colombia y Estados Unidos.

Como principales países consumidores de platino, se pueden citar a Estados Unidos que absorbe alrededor de la tercera parte de la producción mundial y en menor proporción figuran Inglaterra, Alemania Occidental, Japón y países bajos.

En 1968 el platino se cotizaba en el mercado mundial a razón de \$45,815.00Kg en contraste a 1964 en que el precio era de \$35,365.00Kg. En el presente año de 1974 el precio del platino en el mercado internacional oscila entre \$80,000.00 y \$100,000.00 el kilogramo.

IMPORTACION DEL PLATINO EN EL AÑO 1971 (MEXICO)  
BARRAS, LINGOTES Y PEDACERIA

PAIS	GRAMOS NETOS	VALOR EN PESOS
Estados Unidos	1681	140,509
Países Bajos	53	41,637
T o t a l	1734	182,146

## TUBOS DE PLATINO

PAIS	GRAMOS NETOS	VALOR EN PESOS
Estados Unidos	92	8,154
T o t a l	92	8,154

## ALAMBRE DE PLATINO

PAIS	GRAMOS NETOS	VALOR EN PESOS
Alemania Rep. Federal	4,595	378,538
Estados Unidos	12,711	730,674
Reino Unido	1,614	111,011
T o t a l	18,920	1,220,223

## MALLAS O REJILLAS DE PLATINO SIN ALEAR

PAIS	GRAMOS NETOS	VALOR EN PESOS
Alemania Rep. Federal	1,783	5,912
Estados Unidos	6,095	348,297
T o t a l	7,878	354,209

## CRISOLES O CAPSULAS DE PLATINO

PAIS	KG. BRUTO	VALOR EN PESOS
Alemania Rep. Federal	6	52,616
Canadá	1	5,898
Estados Unidos	18	267,912
Reino Unido	2	24,020
Suiza	5	5,295
T o t a l	32	355,741

## ESPATULAS DE PLATINO

PAIS	KG. BRUTO	VALOR EN PESOS
Estados Unidos	7	1,468
T o t a l	7	1,468

## V A S O S

PAIS	KG. BRUTO	VALOR EN PESOS
Estados Unidos	1	294
T o t a l	1	294

## A P L I C A D O R E S

PAIS	KG. LEGAL	VALOR PESOS
Estados Unidos	11	7,742
T o t a l	11	7,742

## ELECTRODOS (ANODOS O CATODOS)

PAIS	KG. LEGAL	VALOR PESOS
Alemania Rep. Federal	129	15,404
Canadá	1	798
Estados Unidos	173	100,042
Japón	12	350
Países Bajos	2	1,710
Reino Unido	36	32,234
Suiza	31	23,836
T o t a l	384	174,374

PULSERAS PARA RELOJ CON ORO, PLATINO O AMBOS  
METALES

PAIS	KGS. NETOS	VALOR PESOS
Estados Unidos	500	55,000
Canadá	3	330
T o t a l	503	55,330

## USOS DEL PLATINO EN LA CIENCIA Y LA TECNOLOGIA

El platino y sus aleaciones tienen una extensa aplicación industrial por su actividad catalítica, inercia química y elevado punto de fusión. Como catalizador, el platino se emplea en reacciones de hidrogenación, deshidrogenación, isomerización, ciclación, deshidratación, deshalogenación y oxidación. El platino finamente dividido, soportado por óxido de aluminio se emplea para mejorar el número de octano de la gasolina, pues acelera catalíticamente una compleja serie de reacciones de deshidrogenación, hidrogenación, isomerización y ciclación.

Para la oxidación catalítica del amoníaco, ácido nítrico u óxidos de nitrógeno se utilizan redes de una aleación de platino y rodio.

El platino es un catalizador del antiguo proceso de contacto para obtener ácido sulfúrico, de la conversión del monóxido de carbono por combinación con oxígeno, de la recombinación del hidrógeno y oxígeno para formar agua, de la reducción de los grupos nitro y de la eliminación del óxido de nitrógeno de las corrientes gaseosas, por reacción con el hidrógeno, formando nitrógeno y agua.

El platino y sus aleaciones tienen muchas aplicaciones en productos especializados, ánodos insolubles, joyería, hileras para la extrusión de fibras sintéticas, equipos para fusión, agitación y extrusión del vidrio fundido, pares térmicos, termómetros de resistencia, contactos eléctricos, dispositivos para odontología y medicina, equipos de laboratorio resistentes a

la corrosión, encendedores de gas catalíticos, discos de ruptura de - - presión, resistencias para hornos eléctricos y tubos de vacío para fines especiales. Es muy apreciado en la fabricación de instrumentos de comunicación (teléfonos y radio), en aparatos de rayos X, y en algunas piezas de máquinas de tejer fibras sintéticas.

En la industria química uno de los mayores usos del platino (aleado con - un 10% de rodio) es como catalizador en la producción de ácido nítrico, el cual se usa en fertilizantes y explosivos. En 1970, Engelhard Minerals -- anunció un nuevo sistema catalizador de metal precioso para la producción de ácido nítrico por oxidación del amoníaco.

El énfasis que se ha puesto en el control de la contaminación del medio - ambiente, ha ocasionado muchos nuevos desarrollos en el uso del platino por la industria petrolera. La mayoría de dispositivos catalíticos propuestos para el control de las emisiones de los tubos de escape de los automóviles, requieren gasolinas sin plomo. Porque logrando altos niveles de octano sin el uso de plomo requieren gran tratamiento de los sistemas alimentadores de petróleo. El uso del platino en la refinación de petróleo se incrementó en 1970.

El Marcapaso desarrollado por Medtronic, Inc., usa electrodos de platino para estimular el músculo cardíaco. Se han continuado pruebas en la previamente no conocida habilidad de los compuestos del platino para inhibir la leucemia y sarcoma en ratones.

## QUIMICA ANALITICA DEL PLATINO

## A). - MATERIALES PLATINIFEROS QUE SON USUALMENTE ANALIZADOS

Los dos tipos más comunes de minerales de platino con los que se encuentra el analista son: Granos de platino y osmiridio. Estos son concentrados mecánicamente, quedando una pequeña cantidad de minerales asociados, tales como cuarzo, ilmenita, cromita y magnetita. Estos constituyentes no metálicos se denominan como "arena". Tales materiales se pueden analizar directamente. Los minerales primarios que contienen pequeñas cantidades de metales del platino deben de concentrarse por fusión en un crisol, como se hace comúnmente con los materiales que contienen oro y plata.

Entre los productos de refinación y manufactura que necesitan análisis están los metales más o menos puros, particularmente el platino y paladio ya sea en forma de esponja o de metal compacto. Hay también aleaciones de platino-iridio y platino-rodio que se utilizan en las industrias, eléctrica, de joyería, en instrumentos científicos y en material de laboratorio; los dentistas utilizan aleaciones de oro con platino o paladio o ambos, y en joyería se utiliza una gran variedad de aleaciones, en las cuales predomina el platino (algunas veces el paladio), pero pueden contener algunos de los otros metales.

Hay también piezas bimetálicas formadas por aleaciones de platino y artículos que han sido electroplateados con rodio u otros metales del platino, además hay subproductos y residuos de la refinación y manufactura, así como la recuperación del platino de los catalizadores y residuos de osmiridio

natural y de aleaciones sintéticas utilizadas en la industria de puntos para pluma de escribir.

#### B).- COMPORTAMIENTO DEL PLATINO EN TRABAJOS ANALITICOS.

El porqué del uso común del platino en trabajos analíticos es una importante consideración acerca del comportamiento de este elemento en grupos separados. Para el propósito de esta discusión, las pequeñas cantidades de otros metales del platino presentes en los materiales de platino, pueden considerarse como insignificantes o que tienen comportamiento similar al del platino.

El platino se precipita en solución ácida como sulfuro con ácido sulfhídrico, en un intervalo grande de acidez. El tratamiento del sulfuro con sulfuro de amonio, produce una solución incompleta. Esta reacción con sulfuro de amonio, se complica por la presencia de hidróxido de amonio, o hablando más estrictamente con el amoníaco, el cual reacciona con el platino produciendo cierto número de compuestos con amoníaco, de manera semejante a los compuestos aminocobálticos, los cuales tienen varios grados de solubilidad. Estos compuestos son tan estables como sus soluciones, tanto en medio ácido como básico presentan propiedades marcadamente diferentes de aquellas soluciones en las que el platino se encuentra como cloruro o mejor dicho como cloroplatinato.

Por ejemplo, los aminoplatinatos reaccionan tan lentamente con el sulfuro de hidrógeno que es prácticamente imposible precipitar el platino completamente en las soluciones de estos compuestos. También se puede precipitar

el platino de tales soluciones por medio de hidrógeno o de agentes reductores orgánicos. Sin embargo puede suceder también que la reacción, sea lenta con estos reactivos. Los resultados prácticos en trabajos analíticos, en los cuales el platino está en solución, se trata con hidróxido de amonio y precipita fraccionadamente en un número subsecuente de operaciones para obtener un análisis completo. Los problemas se originan con el tratamiento con el hidróxido de amonio, en el cual la mayor parte del platino queda en la solución; si se agrega un ligero exceso de hidróxido de amonio durante un tiempo razonable, pero algo de platino permanecerá con los precipitados de otros metales. Una vez que los aminoplatinatos están en solución se necesita hacer un tratamiento drástico para transformarlos a otros tipos de compuestos de platino. Una manera de transformarlos, consiste en adicionar ácido sulfúrico y un poco de ácido nítrico a la solución y evaporar hasta la aparición de humos. La temperatura de ebullición del ácido sulfúrico deberá mantenerse más o menos 15 minutos. Si el exceso de ácido sulfúrico es indeseable, se puede eliminar por evaporación. Después de este tratamiento, se necesita adicionar un poco de agua regia para redissolver el platino metálico, el cual estaba precipitado. Una alternativa es la de evaporar a sequedad (sin adicionar  $H_2SO_4$ ) y quemar el residuo lentamente y después añadir un poco de agua regia para redissolver el platino. En presencia de algunos cloruros de álcali del platino, no puede ser reducido a metal, pero se puede convertir directamente en cloroplatinato.

El hidróxido de amonio puede precipitar parcialmente al platino de las soluciones de cloruro como cloroplatinato de amonio relativamente insoluble.

luble. Sin embargo en el análisis de otros materiales platiníferos, raramente existe platino suficiente en la solución que exceda la solubilidad del cloroplatinato de amonio.

El platino reacciona con un exceso de hidróxido de sodio formando platinitos solubles, pero esta reacción pasa a través de varios pasos intermedios, algunos de los cuales producen sustancias insolubles, las cuales pueden redisolverse posteriormente si se encuentra presente algún otro precipitado.

Se debe tomar en consideración la posible precipitación del platino como metal, en el caso de agregar ciertos reactivos orgánicos o sustancias reductoras a la solución en la cual se encuentra el platino. Sin embargo, estas reacciones son menos favorecidas que el efecto de ciertos agentes reductores los cuales simplemente reducen el platino de cuadrivalente a divalente. En soluciones diluidas esta reacción no sucede rápidamente y puede causar errores en trabajos volumétricos, debido al consumo excesivo de agente reductor, cuando éste es medido, o del agente oxidante usado posteriormente; el platino se reoxida y pasa al estado cuadrivalente. Esto se presenta por ejemplo, en el uso de bióxido de azufre para reducir algunos elementos que son determinados por titulación con un agente oxidante. Este caso en particular se complica por una reacción secundaria del platino bivalente con bióxido de azufre, ocasionando la formación de sulfuros complejos. Estos compuestos son muy estables y sólo son ligeramente convertidos a cloruros cuando un exceso de bióxido de azufre es eliminado de la solución. Errores adicionales son introducidos en una titulación oxidimétrica, debido al lento desprendimiento del bióxido de azufre o la oxidación directa del radical sulfito en los compuestos complejos de platino.

Lo dicho anteriormente ilustra la tendencia tan marcada que tiene el platino para formar complejos cuando está en solución. Muchos de éstos son estables pero pueden presentar una ligera semejanza con las propiedades químicas normales del "platino", las cuales son realmente las propiedades del ión platino o del ión cloroplatinato. Aunque algunos de estos complejos pueden ser nuevamente convertidos a cloroplatinatos o a algún otro compuesto deseado, estas conversiones son reacciones frecuentemente lentas, en contraste con la mayoría de las reacciones de química analítica que son instantáneas. Para el analista, lo anterior significa que, cuando hay alguna duda acerca de el comportamiento de pequeñas cantidades de platino en soluciones resultantes de las fusiones o de otros tratamientos en materiales de platino, es recomendable precipitar el metal con ácido sulfhídrico de las soluciones de ácido clorhídrico o ácido sulfúrico antes de proceder a otras operaciones.

Debido a la reducción del costo del platino en los años recientes, el uso del oro o aleaciones de oro con paladio o platino, como substitutos del platino en materiales de laboratorio no son muy comunes. Cuando se van a utilizar estos materiales se debe tomar en cuenta el comportamiento de los metales debido a que éstos van a ser introducidos en las soluciones por analizar. El oro se precipita más fácilmente que el platino por la acción de agentes reductores y puede precipitarse parcialmente cuando sus soluciones son evaporadas a sequedad en un baño de vapor. El oro se precipita con hidróxido de amonio (para formar oro fulminante). Un exceso de hidróxido de sodio no produce precipitado, pero si se encuentran otros compuestos insolubles pueden atraparlo.

En trabajos analíticos el paladio tiene un comportamiento muy parecido - al del platino pero tiene una tendencia menos pronunciada para formar complejos estables. Un exceso de hidróxido de amonio producirá una amina soluble, pero si se precipitan otros compuestos al mismo tiempo, estos pueden atrapar algo de paladio. El hidróxido de sodio produce un precipitado de hidróxido de paladio. El paladio reacciona con el bióxido de azufre formando sulfitos solubles o sulfitos dobles de la misma forma que el platino. El paladio precipita con yoduros y con dimetilglioxima en soluciones ácidas y alcalinas. El oro precipita con dimetilglioxima.

#### C). - ATAQUE DE MINERALES Y ALEACIONES

De los seis metales del grupo del platino y oro, solo el paladio y el osmio son atacados apreciablemente por cualquier ácido solo. El ácido nítrico - disuelve lentamente al paladio y ataca al osmio, si está finamente dividido. En esta forma el osmio también es atacado con ácido sulfúrico concentrado y agua regia y menos atacado con ácido nítrico fumante. El paladio y el -- oro se disuelven rápidamente en agua regia y el platino un poco menos. El agua regia ataca menos al rodio, iridio, o rutenio (a osmio en forma compacta), pero cuando estos metales están presentes como constituyentes menores en una aleación de platino, toda la aleación se disolverá. La velocidad de ataque del platino disminuye notablemente con la presencia de esos metales. Por ejemplo una aleación con treinta por ciento de iridio es prácticamente insoluble en agua regia. Cuando no es muy soluble, el mejor método de ataque de la aleación donde predomine el platino, es digerirla con - agua regia en caliente tomando en consideración que cualquier cantidad - de osmio presente se perderá como tetróxido de osmio volátil, a menos --

que el aparato esté provisto de un matraz colector en el cual se absorba o se condense el tetróxido. Cuatro volúmenes de ácido clorhídrico, un volumen de ácido nítrico y un volumen de agua hacen una mezcla adecuada de agua regia. El ataque de aleaciones de platino con agua regia es a menudo tan lento que es conveniente aumentar la superficie de la muestra mediante martilleo o estiramiento. El agua regia diluída deberá ser usada para disolver el oro, platino, esponja de paladio o paladio negro. Cuando se utiliza agua regia para atacar minerales de platino, efectuando una separación de estas aleaciones en las cuales predomina el platino, junto con algo de oro o paladio nativos, de las aleaciones de osmiridio.

4  
Materiales como el osmiridio, y otros que contengan rutenio, osmio, rodio y osmiridio no se alean con un exceso de platino o paladio, generalmente son atacados por fundentes de oxidación alcalina. Si el material metálico no está finamente dividido, lo mejor es atacarlo lentamente mediante fundentes. Los materiales en grano como el osmiridio nativo, se pueden pulverizar por fusión con 10 partes de zinc, seguida de un tratamiento del lingote con ácido clorhídrico diluído para disolver el exceso de zinc. Mediante este proceso los granos metálicos se convierten en una mezcla finamente pulverizada de aleaciones de zinc con metales de platino.

La fusión se efectúa en un crisol de cuarzo bajo una cubierta de cloruro de zinc al rojo vivo durante una hora por lo menos. Se recomienda agitar la mezcla fundida con una varilla de grafito, teniendo cuidado de recuperar el metal que se quede adherido a la varilla. Se necesita utili-

zar zinc prácticamente libre de plomo, debido a que la mayoría del plomo se queda en el residuo insoluble en ácido clorhídrico. El residuo finamente dividido se debe lavar y secar, pero no quemarlo, antes de fundirlo con álcalis.

Los fundentes que se utilizan más frecuentemente son: peróxido de sodio, una mezcla de hidróxido de sodio con 25% de peróxido de sodio o nitrato de sodio, y peróxido de bario. Las fusiones con peróxido o hidróxido de sodio se pueden llevar a cabo en platos de fierro, níquel y preferentemente plata. Si se utiliza una mezcla de álcali cáustico y nitrato, se recomienda usar platos de oro, ya que el oro es menos atacado que la plata por estos reactivos y la masa fundida no tiende a deslizarse como con la plata. Cuando se emplea el método de explosión con peróxido de sodio, como lo describe Muehlberg<sup>(1)</sup> se deben utilizar crisoles de níquel o plata. La ventaja de este método es que no se introduce ningún material extraño en el crisol, pero se necesita usar cantidades mayores de reactivo. Cuando la fusión se hace de una manera ordinaria, se aconseja usar una parte de material por cuatro de reactivo por lo menos.

Quando la masa obtenida de la fusión con álcali cáustico o peróxido de sodio se enfría, se lixivia con agua. Los compuestos metálicos se disolverán en parte y otra parte permanecerá como residuo insoluble en agua. El osmio y rutenio tienden a formar más compuestos solubles en agua que el iridio, aunque ésto depende de la temperatura de fusión y probablemente de otras causas. Antiguamente se utilizaba la tendencia a formar compuestos solubles en agua para separar osmio e iridio de rutenio. Con los actuales métodos de análisis no se necesita hacer esta separación. Después de que la masa fundida se ha desintegrado completamente, la so-

lución se calienta para descomponer el peróxido de hidrógeno (si se usó - peróxido de sodio) y después se acidifica fuertemente con ácido clorhídrico o ácido bromhídrico y se digiere para convertir los óxidos hidratados o sales de oxiácidos a los compuestos halogenados. Si el osmio está presente, el ácido se añade después de que la mezcla fundida se ha desintegrado y se coloca en un matraz de destilación, y el tetróxido de osmio se absorbe en un recipiente adecuado. Esto es necesario, si en la fusión se utilizó nitrato.

El uso del peróxido de bario tiene ciertas ventajas sobre el hidróxido de sodio o peróxido de sodio, una de ellas es que las masas mezcladas sinterizan mejor que las fundidas. Esto disminuye el ataque a las paredes del crisol, pero se necesita hacer un mezclado íntimo y completo entre el reactivo y la muestra para asegurar un grado máximo de conversión a compuestos solubles. Otra ventaja es que el tratamiento con agua de la masa sinterizada produce el que no se solubilizan los compuestos metálicos de platino, pero convierte el exceso de peróxido de bario en una solución de hidróxido de bario que se filtra del residuo y se desecha.

Hay que asegurarse primero de que esta solución esté libre de metales de platino antes de desecharla (mediante acidificación y digestión con ácido clorhídrico y tratándola con ácido sulfhídrico). Cuando el residuo insoluble en agua se digiere con ácido clorhídrico o ácido bromhídrico, los metales de platino que están en parte como sales de bario de sus oxiácidos, se convierten en compuestos solubles de cloro o bromo. Después de este tratamiento queda un pequeño residuo de metal no atacado y algo de -

sulfato de bario ( $BaSO_4$ ). El peróxido de bario disponible en el mercado está contaminado con sulfato de bario y se puede contaminar con compuestos de azufre si para calentar se usa una flama de gas. Realmente el azufre se puede introducir en hornos calentados eléctricamente los cuales han sido usados anteriormente para tratar materiales que contenían azufre. El residuo insoluble se puede quemar y tratar otra vez con peróxido de bario. Si se desea se puede separar primero el sulfato de bario de un metal no atacado quemando la mezcla en un crisol de porcelana en atmósfera de hidrógeno, después el sulfuro de bario (o sulfito) se lixivia con ácido clorhídrico diluído.

El material insoluble en agua después de ser lixiviado de la masa sinterizada obtenida cuando se usa peróxido de bario como "fundente" se trata de la misma manera como la solución y el precipitado que se obtiene de una fusión con álcalis. Se debe recordar que una considerable cantidad de bario permanece en combinación con los metales de platino después de ser lixiviado y puede tomar parte en reacciones posteriores. Si se desea, se puede eliminar el bario de la solución ácida precipitando con una cantidad determinada de ácido sulfúrico. Un exceso de ácido sulfúrico es indeseable debido a los efectos que produciría posteriormente.

Cualquier fundente se utiliza para atacar los metales, o comúnmente no se obtienen conversiones completas a compuestos solubles en un tratamiento. El grado de conversión depende del estado de subdivisión y la naturaleza del material metálico, y de la temperatura y duración del tratamiento. En general, a mayor temperatura y tiempo de fusión más prolongado, se realizará un ataque más completo del material. Cuando

se usa peróxido de bario no es necesario estar cuidando la operación, ya que el crisol se puede dejar en la mufla a 750-800 °C durante unas horas. Las fusiones cáusticas o con peróxido cáustico no pueden dejarse sin estarlas cuidando con atención. En algunos casos, el ataque completo se realiza en una hora al rojo vivo. Beamish y Scott<sup>(2)</sup> informan un ataque completo de residuos de rodio e iridio partiendo de cuentas de ensaye en una fusión de 10 minutos con peróxido de sodio al rojo vivo con calentamiento.

Los compuestos oxo en los cuales los metales son convertidos por fundentes de oxidación alcalina, no siempre son solubles en ácido clorhídrico, especialmente si predomina el iridio. El ácido bromhídrico ataca más fácilmente estos compuestos y se utiliza en algunos casos con ciertas ventajas.

Los materiales ricos en rodio son muy resistentes al ataque de fundentes alcalinos, en estas circunstancias se debe seguir el tratamiento descrito a continuación.

Los metales del platino se pueden disolver moliendo la esponja íntimamente con cloruro de sodio y calentando la mezcla a una fusión incipiente en una atmósfera de cloro. Esta reacción produce sales de cloro de los metales con sodio, los cuales son solubles en todos los casos. Este tratamiento es muy útil para materiales ricos en rodio y se puede alternar con ventaja con la fusión alcalina de los residuos de rodio e iridio. Se usa un exceso de cloruro de sodio aproximadamente de 100% de la cantidad requerida

para formar las sales dobles. El ataque raramente es completo, y el mé todo no se recomienda para trabajo analítico en materiales crudos porque casi siempre hay cierta volatilización de algunos componentes, traducién dose esto en pérdidas de material; en estos casos se necesita tener la pre caución de poner un recipiente de absorción para absorber las sustancias volatilizadas.

El rutenio y el osmio se disuelven en soluciones alcalinas de hipoclorito. - Howe y Mercer<sup>(3)</sup> proponen este método de ataque para metales pulveriza- dos que contienen rutenio. La solución debe contener álcali libre para po- der oxidar el metal a tetróxido volátil. El rutenio puro se disuelve fácil- mente, pero la extracción del metal de las muestras es lenta e incompleta en los metales insolubles, por ejemplo, el iridio está íntimamente unido - con el rutenio. Esto ocurre en la mezcla de esponjas obtenidas por preci- pitación simultánea de dos o más metales en su solución o de la mezcla de sales obtenidas por ignición.

El método desarrollado por Wichers, Schlecht, y Gordon<sup>(4)</sup> soluciona uno de los problemas más difíciles en el análisis del platino. Ellos encontra- ron que el material platinífero refractario puede disolverse completamen- te por calentamiento en contacto con ácido clorhídrico que contenga una - pequeña cantidad de un agente oxidante adecuado, dentro de un tubo sella- do de vidrio a temperatura elevada. La velocidad del ataque varía de -- acuerdo con la composición de la mezcla ácida así como con la tempera- tura. Una mezcla de 20 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado con un volumen de ácido nítrico fumante, o una cantidad equivalente de clora- to de sodio, ácido perclórico o cloro, es muy utilizada también. Una --

mezcla de este tipo a 300°C disolverá al osmiridio y al iridio metálico rápidamente. Si los granos metálicos de osmiridio tienen un tamaño adecuado se pueden dejar dentro de los tubos en un horno con temperatura controlada durante 24 horas, pero si los granos son mayores se dejan más tiempo los tubos en el horno.

Para la mayoría de los materiales, es satisfactorio el uso de ácido clorhídrico concentrado (alrededor de 36% de ácido clorhídrico en peso), pero en particular\* más grandes o para materiales excepcionalmente refractarios se recomienda el uso de un ácido más fuerte. Concentraciones de ácido clorhídrico mayores de 50% en peso se preparan destilando y usando un condensador enfriado con agua muy fría y un receptor enfriado con hielo. Las relaciones de ácido clorhídrico - agua mayores de 1:1 se preparan por condensación de cloruro de hidrógeno (seco) utilizando un enfriador de agua sobre la parte superior del recipiente de destilación. La cantidad de ácido empleada debe ser adecuada para producir la mejor relación de ácido a oxidante; la cual es 20 gramos de cloruro de hidrógeno a 1 gramo de cloro. No se deben usar cantidades menores de 4.2 gramos de cloruro de hidrógeno por cada gramo de muestra. Si se utiliza ácido clorhídrico concentrado (36%) se utilizarán por lo menos 10 ml. de ácido por cada gramo de muestra. Con cantidades mayores de 20 ml. se acelerará la disolución de la muestra.

La mejor cantidad de agente oxidante para la disolución del iridio a 250°-300°C es 0.025 gramos de cloro por cada ml. del volumen interno del tubo, o por la acción de cualquier oxidante productor de cloro.

El ácido perclórico de 70% en peso de ácido perclórico, es el oxidante más conveniente si las reacciones se realizan a temperaturas superiores a 250°C. A menores temperaturas reacciona tan lentamente con el ácido clorhídrico que se recomienda usar ácido nítrico o clorato de sodio en lugar de ácido clorhídrico. El clorato de sodio se usa para evitar la formación de compuestos nitrosos como es el caso del  $H_2(RuCl_5NO)$ . Por cada gramo de muestra donde predomine el iridio, osmio, o platino, la cantidad estequiométrica requerida del ácido perclórico (70% en peso) es de 0.22 ml. Si se usa ácido nítrico como oxidante se deben usar 0.27 ml. de ácido concentrado (70% de ácido nítrico en peso) ó 0.19 ml. de ácido fumante (91% de ácido nítrico en peso) que corresponden a 0.22 ml. de ácido perclórico. El peso correspondiente del clorato de sodio es 0.37 gramos y 0.74 gramos de cloro. Si la muestra contiene cantidades apreciables de rodio, rutenio o paladio se necesita mayor cantidad de oxidante en proporción al peso equivalente de estos metales. Para rodio puro, la cantidad de cloro es de 1.05 gramos por un gramo de metal.

Se debe notar que si se usa ácido perclórico a temperaturas menores de 300°C, algo del ácido perclórico permanece si el período de calentamiento es menor de 24 horas, y puede ser indeseable su presencia en posteriores operaciones analíticas; por ejemplo, el tetróxido de osmio o rutenio se pueden desprender si la solución es evaporada por calentamiento. Para aleaciones de platino-iridio, las cuales se disuelven a temperaturas tan bajas como 100 a 150°C, no se recomienda usar ácido perclórico. Para este tipo de aleaciones se recomienda el uso de 0.27 ml. de ácido nítrico concentrado por cada gramo de metal o también 0.37 gramos de clorato de sodio.

En general, la temperatura en la cual se lleva a cabo la reacción, no debe de ser mayor que la necesaria para obtener una solución completa en un determinado intervalo de tiempo, por ejemplo de 18 a 24 horas. Son necesarias temperaturas tan altas como 300°C para la mayoría de materiales refractarios, a no ser que las partículas de muestra sean excepcionalmente grandes. La inspección de los tubos después de un período de prueba indica si es necesario aumentar la temperatura para tener una completa disolución en el tiempo deseado. En las aleaciones menos refractarias que contienen principalmente platino, es suficiente calentar a 110°C durante la noche. En este caso no es necesaria una presión protectora externa en el tubo.

El tubo no deberá ser más grande de lo necesario para acomodarlo cuando la cantidad de ácido que se use, llegue a la mitad o a las dos terceras partes del tubo. Para las cantidades necesarias de ácido para 1 a 1.5 gramos de muestra, es muy satisfactorio utilizar un tubo Pyrex de pared gruesa (2.5mm) y de 15mm de diámetro interior y alrededor de 20 cm de largo, provisto de una rama de 4mm de diámetro interior y de 2mm de grueso en la pared. Si se van a tratar grandes muestras, será necesario aumentar la longitud de los tubos en lugar de su diámetro o dividir el material en varios tubos. Si las muestras son del orden de 100 mg, se recomienda utilizar tubos de vidrio Pyrex de pared gruesa de 4mm de diámetro interior y 20cm de largo, que se llenan hasta la mitad con ácido. Para operaciones en escala microanalítica, se usan tubos capilares de vidrio Pyrex o cuarzo de 1 mm de diámetro interior y 1 mm de grueso de pared.

A 300°C las presiones dentro de los tubos cuando están llenos a la mitad, se calcula que son de 3500 a 4000 lb/pg<sup>2</sup>. Los tubos de vidrio de pared gruesa de 4mm de diámetro interior y 20 cm de largo llenados a la mitad con ácido pueden calentarse con seguridad a 300°C sin mucho peligro de que estallen. Los tubos grandes deberán colocarse en una bomba de acero, dentro de la cual se pone una cantidad pesada de hielo seco con objeto de proporcionar una presión adecuada de compensación. El tubo sellado con su contenido, se coloca en un casco de acero con tapa y empaque, dentro del cual, previamente se ha puesto suficiente cantidad de carbonato de calcio para neutralizar todo el ácido del tubo en caso de romperse. En seguida se adiciona la cantidad de hielo seco calculada para dar la presión deseada a la temperatura de operación. La presión aproximada que se espera obtener al calentar la mezcla de ácido puede predecirse con bastante aproximación, la relación de ácido clorhídrico a oxidante es por lo menos de 10 a 1. Por lo tanto, el uso de ácido clorhídrico de 23, 37 y 48 por ciento en peso de ácido clorhídrico en cantidades menores de la mitad de un tubo sellado de 1ml. de capacidad interna y calentado a 300°C la presión desarrollada es de por lo menos 2000, 3630 y 4730 lb / pg<sup>2</sup> respectivamente. Las cantidades de hielo seco que producen estas presiones a 300°C son 0.14, 0.24 y 0.31 gr. de bióxido de carbono por mililitro de espacio libre alrededor del tubo sellado. Después de introducir el bióxido, la tapa se atornilla rápidamente y el casco es sumergido en agua para probar si no hay fugas por el empaque. El casco se ladea ligeramente para distribuir la muestra en el tubo, el casco se coloca horizontalmente en un horno y se calienta a la temperatura deseada. Cuando ha terminado la reacción, el casco se enfría hasta la temperatura ambiente y se saca el tubo.

Para cargar el tubo, primero se introduce la muestra pesada por el extremo abierto del tubo. Si el tubo va a ser cargado con ácido clorhídrico o cualquier otro ácido, es conveniente enfriarlo con hielo. El agente oxidante será añadido después. Si el agente es clorato de sodio, debe enfriarse el tubo lo suficiente hasta congelar el ácido clorhídrico, y -- mantenerlo congelado hasta que el tubo ha sido sellado completamente. El enfriamiento puede hacerse por medio del hielo seco o por una mezcla de hielo seco y cloroformo y tetracloruro de carbono ( 1 + 1 ). Sellar el tubo, constriñendo y estirando el tubo en una parte muy pequeña; esta se puede hacer por calentamiento con un soplete con oxígeno-gas - de manera semejante para cualquier trabajo de soplado de vidrio. Estos sellos son buenos, seguros y fáciles de preparar; se debe tener cuidado de que no quede ningún orificio por pequeño que sea, de otra forma el gas utilizado proporciona la presión de compensación para entrar al tubo durante el calentamiento, pero se debe prevenir si el pequeño orificio se tapa con los productos de reacción. Esto originará un aumento de presión que puede ser peligroso en el tubo cuando la presión de compensación se libera, la cual es parecida a romper el tubo cuando este se abre. Cualquier tipo de sello puede ser probado para fuga capilar- por medio de la limpieza del tubo de arriba hacia abajo con un poco de papel tornasol.

Cuando el período de reacción termina, el tubo puede ser colocado con su soporte en un vaso con agua caliente. Los vapores que se condensan en la parte superior rápidamente se lavan con la solución del vaso. Después se abre el tubo, generalmente se enfría con una mezcla de enfríamiento o en hielo seco. Esto condensa el cloro residual disminuyendo

la presión del nitrógeno, dicho gas puede estar presente si se utiliza ácido nítrico como agente oxidante. Si se forman productos volátiles en la reacción es conveniente enfriar el tubo antes de abrirlo para evitar fugas. Cuando el tubo está completamente congelado, se abre el tubo y se invierte para vaciarlo en un vaso que contenga agua o cualquier líquido adecuado para diluir la solución concentrada de la muestra, la cual está congelada y al fundirse se escurre por las paredes del tubo.

En los tubos abiertos que contengan un exceso de oxidante, especialmente en la forma de cloro, el cual ha sido congelado, la velocidad de descongelación se debe de controlar. Si el sello superior del tubo (antes el fondo del tubo, ya que ahora está invertido) se empieza a calentar antes de que la parte final lo haga, los vapores de cloro pueden producir una explosión, expulsando la solución todavía congelada. Este peligro se puede evitar si una corriente de agua caliente se dirige al fondo de la masa congelada por medio de un capilar en forma de U a la salida del frasco de lavado. Las fusiones se producirán en el fondo de la columna congelada, la vaporización de cloro se lleva a cabo a una velocidad determinada, para que el residuo no obstruya y la presión se aumente.

Si no hay productos finales volátiles, sino únicamente los reactantes, el tubo se abrirá calentando el fondo con una flama fina hasta que en una área pequeña se forme un pequeño orificio, para que por éste se permita la salida del exceso de presión interna. Un calentamiento continuo provocará que el vidrio fluya al mismo tiempo, y el fenómeno se repetirá. Por lo tanto mientras que el final del tubo está suave,

la flama se mantiene momentáneamente contra el vidrio abajo del sello, causando con eso un bulbo delgado para fundirse. El calentamiento de la parte superior de este bulbo produce su ruptura y se funde en una copa en forma de embudo alrededor del final del tubo, sin partículas de vidrio roto para no contaminar la muestra. Esta técnica es especialmente adecuada para preparar soluciones de materiales en los cuales los residuos sólidos de sílice, titanio, etc., se van a determinar.

Si la muestra contiene osmio o rutenio, el tubo abierto se sumerge en una solución 6 N de ácido clorhídrico la cual se satura con bióxido de azufre, y el contenido del tubo se drena para que el tetróxido volátil no escape.

#### D).- SEPARACION DE LOS METALES DEL PLATINO Y ORO UNOS DE OTROS.

En las siguientes discusiones de separaciones y métodos de análisis se dará por entendido que los metales del platino y oro están en solución como cloruros o más bien como cloro ácidos. Preparado por vía húmeda, el platino por ejemplo forma ácido cloroplatínico, e interviene en las reacciones como parte de un complejo aniónico. La química analítica del grupo del platino y oro considera los metales en esta condición. En ciertas circunstancias, sin embargo, en las reacciones se utilizan otros tipos de compuestos distintos de los radicales cloro. Por ejemplo en el aislamiento de rutenio por destilación, y en la separación de rodio e iridio por reducción con sales titanosas, es mejor operar con soluciones que contengan los metales como sulfatos, y en la separación de mu

chos de los metales base de los metales del platino por precipitación hidrolítica, estos hechos dependerán de una primer conversión de los metales del platino a nitritos complejos. Nosotros consideraremos la ausencia de los metales base.

#### E).- SEPARACION DEL ORO DE LOS METALES DEL GRUPO DEL PLATINO

El oro se puede separar de los metales del platino por medio de una variedad de reactivos, el escoger cual reactivo utilizar depende de las circunstancias, y especialmente del hecho de cuales metales distintos van a estar en solución. El sulfato ferroso y el bióxido de azufre (o sales de sulfito) producen precipitación completa en un intervalo grande de acidez y no requieren la eliminación completa de ácido nítrico. Sin embargo, el uso del sulfato ferroso es a menudo objetable por la introducción de fierro en la solución. El bióxido de azufre no permanece constante en la solución, y los precipitados de oro por medio del bióxido de azufre llevan pequeñas cantidades de metales de platino, y debe ser reprecipitado para obtener resultados más exactos. El ácido oxálico también se ha utilizado comúnmente, pero se necesita la eliminación del ácido nítrico y se necesita -- ajustar la acidez con más exactitud que con los métodos anteriores. -- Beamish, Russell, y Seath<sup>(5)</sup> recomiendan el uso de hidroquinona en una solución fría de aproximadamente 1.2 N con respecto al ácido clorhídrico, para separar el oro del platino y paladio. Maynard<sup>(6)</sup> utiliza cloruro de tetraetilamonio para separar el oro de pequeñas cantidades de paladio y platino.

(7)  
Recientemente se ha encontrado que el nitrito de sodio tiene numerosas

ventajas para la separación del oro de los metales del platino. Una simple precipitación es suficiente, con resultados de bastante exactitud. El metal separado se puede reunir fácilmente por filtración y se debe lavar, y los metales del platino quedan en forma de nitritos complejos solubles, los cuales se pueden convertir en sales de cloro por digestión con ácido clorhídrico. Si se utiliza nitrito de sodio, la reducción se lleva a cabo con mejores resultados en solución fuertemente ácida, pero la solución se debe neutralizar muy cuidadosamente a un pH 8 para asegurar la completa precipitación del oro. El reactivo así mismo se puede usar para llevar a la solución cerca de la neutralidad deseada.

Cualquier agente reductor se usa excepto la hidroquinona; es recomendable calentar la solución a ebullición unos minutos para completar la reacción y favorecer la coagulación del precipitado. El oro obtenido con algunos reactivos, como el ácido oxálico, está finamente dividido. Siempre se debe usar un papel filtro de poro cerrado para evitar pérdidas de metal durante la filtración.

El oro se puede separar de las soluciones de ácido clorhídrico de los metales del platino extrayendo con éter<sup>(8)</sup> o con acetato de etilo<sup>(9)</sup>. Sin embargo estos métodos no ofrecen ventajas en comparación con los de reducción del metal, excepto en casos especiales.

#### F).- SEPARACION SISTEMATICA DE LOS METALES DEL GRUPO DEL PLATINO

Si una solución que contenga los seis metales del platino como cloro-ácidos se neutraliza por adición de ciertos reactivos como hidróxidos,

carbonatos o bicarbonatos y la solución se hierve unos pocos minutos, todos los metales excepto el platino forman óxidos hidratados insolubles. - Los intervalos de concentración del ión oxidrilo, sobre los cuales estos metales se precipitan completamente varían un poco, y no todos los reactivos pueden establecer la concentración necesaria de iones hidroxilo convenientemente, porque algunos de ellos como por ejemplo: los nitritos, fosfatos o hidróxido de amonio convierten los compuestos cloro en otros tipos de compuestos, en vez de producir los óxidos hidratados insolubles. En algunos casos la precipitación hidrolítica de soluciones que contienen complejos de sulfatos, en vez de complejos de cloro, se puede utilizar con ciertas ventajas.

El osmio y rutenio se pueden incluir en esta separación colectiva de los metales del platino y estas ventajas se deben a las propiedades de estos elementos para formar tetróxidos volátiles, los cuales se pueden separar por destilación. El hecho de eliminar dos metales del grupo simplifica el trabajo de separación del paladio, rodio, e iridio unos de otros -- después de su separación colectiva del platino por precipitación hidrolítica.

La discusión acerca de las reacciones involucradas en la determinación de los metales después de su separación sistemática, se encuentra en el capítulo IV. El Capítulo V contiene indicaciones detalladas para los procedimientos de separación y determinación convenientes para el uso general. Estos procedimientos han sido adaptados por Beamish<sup>(10)</sup> y colaboradores en la separación y derminación de los metales.

### 1). - Separación de osmio.

La destilación del tetróxido de osmio, usualmente de una solución acidificada con ácido nítrico ha sido universalmente adoptada para separar este elemento del resto de los metales del platino. El osmio se puede eliminar completamente casi en una hora por ebullición de la solución de ácido nítrico de una fusión alcalina de material de osmio. Esto mismo sucede si el osmio está presente como bromo-osmiato, pero si está en forma de cloro-osmiato, se necesitan cerca de 8 horas para que la destilación sea completa. En último caso es mejor, si es posible destilar de la solución de ácido sulfúrico. En contraste a la rápida eliminación de osmio de la solución de ácido sulfúrico, el cloro-osmiato destila más lentamente que cuando el osmio está presente como bromo-osmiato. En el último caso - mucho del osmio se separa de la solución como un depósito negro en el fondo. Sin embargo esto no deberá de hacerse si el rutenio está presente, ya que el tetróxido de rutenio se forma lentamente en estas condiciones. En ausencia del ácido nítrico, no se forma el tetróxido de rutenio en el ácido sulfúrico hirviendo y la separación de osmio y rutenio de los otros metales del platino es completa. La separación de osmio del rutenio es completa cuando se destila el tetróxido de osmio de una solución de ácido nítrico (conteniendo un poco de ácido sulfúrico), si la concentración de ácido nítrico no excede del 40% en volumen.

### 2). - Separación de rutenio.

El método tradicional para separar el rutenio de los otros metales del platino, excepto del osmio, consiste en saturar en frío una solución alcalina con cloro y destilar para eliminar el tetróxido de rutenio formado.

No se encuentran dificultades con este método si la solución contiene solo rutenio (o rutenio y osmio), pero la situación cambia si se encuentra presente el iridio, y normalmente así sucede. Cuando la solución alcalina es es tá saturada con cloro y se calienta, y gradualmente se neutraliza con algún ácido. El hipoclorito que se formó primeramente, se transforma en clorato en este paso. Las condiciones obtenidas producen la precipitación del iridio en forma de óxido hidratado, el cual tiene la propiedad catalítica de disociar el clorato (y el hipoclorito) en cloro y oxígeno libre. En la solución permanece cualquier tetróxido de osmio que no se elimine por destilación tendiendo a reducirse al estado cuadrivalente. Entonces es necesario enfriar la solución y repetir las operaciones anteriores añadiendo nuevamente álcali, saturando con cloro y destilando. Se necesita repetir este procedimiento varias veces para obtener una separación cuantitativa del rutenio.

Si por otro lado el rutenio es oxidado en una solución moderadamente ácida, entonces el iridio tiene menor tendencia a precipitar y la destilación del tetróxido de rutenio se puede realizar sin interferencias. Una solución 2N con respecto al ácido sulfúrico es satisfactoria para este propósito; si los metales del platino han sido convertidos antes a sulfatos, por calentamiento de esta solución con ácido sulfúrico a la temperatura de humos de este ácido. El platino no interfiere en la destilación del rutenio y se redissuelve en las condiciones de oxidación que existen. Un agente oxidante muy satisfactorio es ácido brómico introducido como bromato de sodio. El ácido brómico el cual es comparativamente estable en ácido sulfúrico diluido permite la eliminación del tetróxido de rutenio por destilación en un período de dos horas.

El tetróxido de rutenio se puede también destilar de una solución de ácido nítrico al 10%; esta operación se puede hacer inmediatamente después de la eliminación del osmio, adicionando simplemente bromato de sodio. Este procedimiento tiene la desventaja que se destila una gran cantidad de ácido nítrico y produciendo el recipiente recolector una gran cantidad de ácido sulfúrico, indeseable en las siguientes operaciones para recuperar el rutenio.

La destilación de soluciones de ácido clorhídrico o ácido bromhídrico no solo es indebida, sino que tiene serias objeciones. No obstante cuando es tán presente en pequeñas cantidades, estos ácidos producen la descomposición del ión bromato y la evolución de cantidades excesivas de bromo. Además su presencia produce una película de dióxido de rutenio en las -- paredes del aparato a menos que se tenga cuidado en controlar la tempera tura de destilación. Esta película no se elimina fácilmente y se debe evi tar su formación.

3). - Separación de paladio, rodio, e iridio del platino.

Controlando la precipitación hidrolítica en presencia de bromatos, es un medio conveniente para separar paladio, rodio, e iridio solos, o colectivamente del platino. Aunque los hidróxidos de paladio divalente, rodio - trivalente e iridio trivalente precipitan cuantitativamente y no se fijan tan rápidamente al papel filtro como lo hacen los precipitados formados en presencia de bromatos.

La adición de bromato tiene la ventaja de retardar la reacción del radical

cloroplatinato con los iones oxidrilo, aunque no se necesita agregar para este propósito ya que la hidrólisis del radical cloroplatinato procede a concentrar tan lentamente el platino que se utiliza en trabajos analíticos, que no interfiere con este método. De cualquier manera el primer paso de la hidrólisis del cloroplatinato no produce la formación de compuestos insolubles. Esta reacción lenta del cloroplatinato no se debe confundir con la reacción del platino cuando se combina con otro tipo de compuestos como el caso de sulfatos. Cuando las soluciones de platino son tratadas con ácido sulfúrico fumante, el platino debe depositarse como metal, pero una porción se convierte a sulfato, el cual precipita al neutralizarse.

En la separación de paladio, rodio, e iridio del platino por la hidrólisis de sus complejos de cloro, en presencia de bromato, la neutralización a una alcalinidad de pH 8 no interfiere con la precipitación completa del iridio y se recomienda particularmente para asegurar la precipitación completa de paladio y rodio. Si los óxidos hidratados se precipitan por una neutralización aproximada, se pueden hacer lavados para eliminar las sales alcalinas, sin llegar a formar coloides. Los precipitados son filtrados rápidamente y se encuentra menos platino que el obtenido en una precipitación sencilla, se utiliza este método según los usos y necesidades y solo puede repetirse una vez para alcanzar una exactitud estrictamente cuantitativa.

4).- Separación de paladio, rodio e iridio unos de otros.

El paladio se separa rápida y completamente del rodio e iridio, en solución ácida por medio de una simple precipitación con dimetilgloxima.

La separación de rodio del iridio se realiza por medio de la acción reductora del ión titanoso, de preferencia de una solución en ebullición conteniendo los dos metales como sulfatos. El rodio metálico que precipita se encuentra ligeramente contaminado por el iridio, pero se puede redissolver en ácido sulfúrico en ebullición y se reprecipita ya libre del iridio.

En esta separación de rodio del iridio, el titanio que se introdujo debe eliminarse, si se desea recuperar y determinar la cantidad de iridio. Afortunadamente el titanio precipita totalmente con cupferron, quedando el titanio un poco contaminado con iridio, pero se puede recuperar haciendo una reprecipitación del titanio.

#### G). - OTROS METODOS DE SEPARACION DE LOS METALES DEL PLATINO UNOS DE OTROS.

Probablemente la reacción más comúnmente utilizada en el análisis de materiales platiníferos es la precipitación del cloroplatinato de amonio como un medio de separar el platino de los otros metales del grupo (así como del oro y metales base). La separación depende del hecho de que el rodio y el paladio en sus estados comunes de valencia no forman sales dobles relativamente insolubles con cloruro de amonio. El osmio, rutenio e iridio en sus formas cuadrivalentes forman tales sales, isomorfas con la sal del platino y del mismo orden de solubilidad. La separación se ha usado comúnmente solo para mezclas en las cuales el osmio y el rutenio están presentes solo en pequeña cantidad, pero que pueden tener cantidades significativas de iridio. Algunas veces es necesario un esfuerzo para evitar la precipitación conjunta del iridio y paladio, para primero reducir el iridio a su forma trivalente. Algunas veces se precipitan juntas

las dos sales, para después separar el paladio del rodio ya que estos quedaron juntos. Aunque el rodio es invariablemente trivalente en solución clorada, y el paladio divalente no producen sales dobles insolubles con el cloruro de amonio, los dos elementos son mantenidos abajo por la sal del platino, de manera persistente. Por otro lado, prácticamente es imposible obtener una precipitación completa del platino con esta reacción.

Una digestión prolongada con un gran exceso de cloruro de amonio producirá precipitación casi completa de cloroplatinato de amonio, pero estas condiciones también favorecen la precipitación de los otros metales. Las consecuencias de estos dos defectos de la reacción son que una separación completa del platino de los otros metales del grupo es imposible por este medio, aunque los resultados analíticos obtenidos al usar la reacción para determinar platino algunas veces pueden acercarse a la verdad, debido a los errores de compensación.

Cuando se usa la reacción anterior para la precipitación conjunta de platino e iridio, la mezcla de sales se quema a esponja, la cual se trata después con agua regia diluída con el propósito de separar el platino (soluble) del iridio (insoluble). Aunque la esponja de iridio puro es inerte al agua regia diluída, el iridio y el platino en gran parte existen juntos en cristales mezclados cuya solubilidad en el agua regia depende de las proporciones relativas de los dos elementos. Solamente una separación imperfecta del platino del iridio se puede obtener por este método.

El paladio se precipita cuantitativamente de su solución clorada, en forma de yoduro, por adición de un yoduro soluble. La precipitación es com

pleta solo cuando se usa un exceso de reactivo<sup>(11)</sup>. Los otros metales - excepto el rodio<sup>(12)</sup>, no precipitan en estas condiciones.

El paladio puede precipitarse como cianuro de paladio, por la adición de una solución de cianuro mercuríco. Sin embargo, se sabe que esta reacción así como la del yoduro, rara vez se prefieren a la reacción con dimetilgloxima.

Ogburn y Brastow<sup>(13)</sup> descubrieron una separación de paladio del platino por precipitación con etileno, pero su publicación no permite una valoración de la exactitud del método. Una separación adecuada de iridio cuando está aleado con platino, del rodio y paladio los cuales pueden encontrarse en tales aleaciones, se obtiene fundiendo la aleación con 10 o más partes de plomo a 900-1000°C. Después de este tratamiento, el exceso de plomo y las aleaciones de plomo con platino, rodio y paladio se disuelven por tratamientos sucesivos con ácido nítrico y agua regia diluída. El iridio no se alea con plomo y no se disuelve con el agua regia. Sin embargo, puede estar contaminado con rutenio, fierro y posiblemente osmio, si estos elementos están en la aleación. Se dan detalles para la adecuada separación en el capítulo IV. El método se puede aplicar a mezclas de platino e iridio en forma de esponja, pero la presencia de zinc, resultante por ejemplo, de su uso para precipitar los metales del platino de la solución, provocando que algo de iridio se disuelva.

## CAPITULO IV

## METODOS DE DETERMINACION DE LOS METALES DEL PLATINO Y ORO.

## A). - GENERALIDADES.

Con pocas excepciones, los métodos usados para la determinación del oro, y los elementos del grupo del platino son únicamente gravimétricos, basados en la pesada de los metales. En años recientes, pocos métodos volumétricos han aparecido, pero en general la mayor exactitud puede ser obtenida por operaciones gravimétricas. Desde entonces son usualmente aplicables únicamente después que el elemento a ser determinado, ha sido separado de los otros metales del grupo; es dudoso si cualquiera de ellos se recomienda aún sobre las bases de simplicidad y conveniencia.

Los métodos que han sido descritos para la separación del oro, también son usados para la determinación del plomo. El oro separado debe tener un lavado libre de la solución de la cual fué precipitado y entonces se calcina a una temperatura moderada. Es deseable el uso de un electrolito diluido, tal como ácido clorhídrico diluido (1+ 99), como solución de lavado para asegurar la dispersión del precipitado. Se debe prestar atención, para el uso de un papel filtro de poro cerrado, tratado con cenizas de pulpa de papel. El color del metal calcinado nos da una indicación útil de su pureza. Pequeñas cantidades de platino o de paladio causan una marcada decoloración.

El platino puede ser precipitado como metal por varios agentes reductores, uno de los cuales es el ácido fórmico, y se colecta en un filtro, se calcina

y se pesa directamente. La precipitación con ácido fórmico es preferible para el desplazamiento de metales, excepto en casos especiales. Si se usa un metal, el magnesio es preferible al zinc o al aluminio. Estos metales, especialmente el zinc, causan resultados altos, así como la contaminación del precipitado con el metal reactivo. Algunas veces es preferible precipitar el sulfuro, el cual debe ser calcinado a metal y pesado como tal. En la reducción a metal, hay una tendencia del platino y de otros metales a adherirse a las paredes del vaso. Esto puede también ocurrir en el caso de los sulfuros de los metales, pero esos compuestos tienen la ventaja de que pequeñas cantidades no pueden ser removidas de la superficie del vidrio por frotación con papel filtro; puede ser redissuelto por calentamiento con una pequeña cantidad de agua regia en el vaso. Esto puede hacerse también con el paladio metálico y platino, pero no exitosamente con el rodio e iridio. Cuando el sulfuro de platino es calcinado a metal, pequeñas cantidades de azufre son retenidas y la primera parte de la calcinación se lleva a cabo muy lentamente, con acceso libre de aire. Esto no es usualmente deseable para la calcinación del cloroplatinato de amonio directamente, para el propósito de la determinación del platino. Sin embargo esto se hace en una atmósfera reductora, donde alguna pérdida de platino se debe probablemente a la volatilización del cloruro platinoso. Parece ser una tendencia a esponjarse, para retener pequeñas cantidades de constituyentes volátiles. Por otra parte el cloroplatinato de amonio es probable que esté contaminado con sales alcalinas, si están posteriormente presentes en la solución. El platino puede ser depositado electrolíticamente, pero presenta dificultades para una estabilización en condiciones enteramente satisfactorias. También cuando los sulfuros y

los óxidos hidratados de rutenio, rodio, e iridio se calcinan en aire, los óxidos anhidros que se forman, los cuales no tienen una composición de finida suficiente para ser útiles a los propósitos de la determinación. El óxido hidratado de paladio es así mismo convertido por calcinación en aire, a un óxido indefinido. Cuando el sulfuro de paladio es calcinado, los residuos retienen azufre muy tenazmente. La calcinación de cloruro de paladio, se podría evitar a no ser que la cantidad sea muy pequeña. Aún cuando estos metales en sí mismos deben ser calcinados. Ellos se oxidan parcialmente, de modo que es necesario calcinar los residuos oxidados en hidrógeno para obtenerlos en el estado metálico para la determinación. Los compuestos de osmio no deben calcinarse en aire, porque el osmio se oxida a tetróxido volátil. Por esta razón los compuestos de osmio deben ser convertidos a metal en una atmósfera reductora.

La cantidad de hidrógeno absorbido por la esponja metálica de rutenio, rodio e iridio no afecta a la determinación de estos metales. Frecuentemente un brillo o resplandor momentáneo puede ser observado cuando la corriente (flujo) de hidrógeno se remueve y el aire es admitido en contacto con el metal reducido. El resplandor o brillo es debido a la oxidación catalítica del hidrógeno. El calor generado por la reacción es suficiente, sin embargo, para vaporizar algo de agua que se forma en el metal. En el caso del osmio, por otro lado la oxidación catalítica causa pérdidas considerables de metal como tetróxido, y es necesario desplazar la atmósfera de hidrógeno con un gas inerte, tal como el bióxido de carbono o nitrógeno, antes de que el metal entre en contacto con el aire. Puesto que el paladio absorbe cantidades considerables de hidrógeno, --

los resultados de la determinación serán erráticos, a no ser que el hidrógeno se elimine por una breve calcinación en un gas inerte. Los óxidos de paladio no son muy estables, y los residuos oxidados parcialmente, -- los cuales se obtienen de la calcinación de los compuestos de paladio en aire, también pueden ser convertidos a metal por calcinación y enfriamiento en una atmósfera de bióxido de carbono, así se evita la reducción de los residuos oxidados con hidrógeno.

El paladio puede ser determinado calcinando cualquiera de los compuestos utilizados para su separación, excepto los sulfuros. El compuesto con di metilgloxima es de composición definida y puede secarse y pesarse bajo las mismas condiciones usadas en los compuestos de níquel. Es más conveniente pesar el compuesto que quemarlo, ya que la ignición debe hacerse lentamente y con mucho cuidado para evitar pérdida de metal.

Para propósitos de la determinación es más satisfactorio precipitar como sulfuros el rodio e iridio o como óxidos hidratados, que como metales. -- Tanto los sulfuros como los óxidos hidratados pueden quemarse directamente para pasarlos a óxidos (de composición no definida); los cuales se reducen a metales por una breve ignición en hidrógeno. Se recomienda la adición de una pequeña cantidad de solución concentrada de cloruro de amonio a los óxidos hidratados, para prevenir una deflagración. Las -- condiciones adecuadas para la precipitación de los sulfuros y óxidos hidratados han sido discutidos en el capítulo anterior.

El osmio<sup>(15)</sup> y rutenio es conveniente determinarlos por precipitación de

sus óxidos hidratados, seguido por calcinación a los metales. Los compuestos son precipitados por la neutralización de una solución ácida de sus cloruros, exactamente como con el rodio, paladio e iridio, excepto que no se deben añadir bromatos u otro agente oxidante para evitar que se formen tetróxidos volátiles en lugar de óxidos hidratados trivalentes o tetravalentes. Es adecuada una neutralización a un pH 4 para el osmio, y pH 6 para el rutenio.

Los óxidos hidratados de rutenio y osmio se precipitan mejor de las soluciones de ácido clorhídrico en las cuales los tetróxidos de estos elementos han sido absorbidos durante la separación descrita en el capítulo III. También se pueden precipitar por neutralización alcalina de soluciones absorbentes, pero en estas condiciones los precipitados son más difícilmente manejables y además se contaminan con las sales de álcalis. Cuando se usan soluciones alcalinas, es correcto acidificarlas con ácido clorhídrico, en presencia de suficiente bióxido de azufre para reducir cualquier nitrato, para digerir con ácido clorhídrico y eliminar el bióxido de azufre, descomponer los compuestos de sulfato, y finalmente proceder con la precipitación.

La precipitación completa del rutenio como el óxido hidratado no se produce si el rutenio está como cloruro nitroso. Este complejo estable del rutenio se forma fácilmente si la solución ha sido tratada con ácido nítrico o con nitrito de sodio.

El precipitado de rutenio se puede filtrar en papel y calcinar en aire.

Así como el compuesto de osmio debe ser secado y calcinado en hidrógeno, y se debe filtrar en un crisol Munroe o similar en vez de papel. Ambos compuestos mientras están mojados, se tratan con una pequeña cantidad de cloruro de amonio para prevenir una deflagración durante la calcinación. El compuesto de osmio es secado, calcinado y enfriado en hidrógeno, pero el hidrógeno debe ser desplazado con bióxido de carbono antes de que el aire se admita.

B). - PROCEDIMIENTOS.

1). - Oro

- a). - Precipitación con bióxido de azufre. - A cada 100 ml. de la solución de ácido clorhídrico del oro que no contenga más de 5 ml. de ácido clorhídrico y no más de 0.5 a 1 gr. de oro, pero que pueda contener todos los otros elementos menos selenio, telurio, plomo y las tierras alcalinas, añadir 25 ml. de una solución saturada de bióxido de azufre. Se digiere en un baño de vapor durante 1 hora. Añadir 5 a 10 ml. más de la solución de bióxido de azufre, y póngase a enfriar. Si la solución fría tiene un fuerte olor a bióxido de azufre, la precipitación del oro fué completa. Pasar el líquido sobrenadante a través de un papel de poro cerrado, el cual ha sido tratado con pulpa de papel filtro, transfiriendo tan poco como sea posible del precipitado al papel, a menos de que se piense que la precipitación ha sido suficiente. Lavar por decantación con ácido clorhídrico diluido en caliente (1+99). Examine cuidadosamente el filtrado, para partículas de oro que hayan pasado a través del papel.

Si los metales del grupo del platino acompañan al oro, es preferible usar el método de precipitación de nitrito de sodio. Si se usa bióxido de azufre en presencia de platino y paladio, se necesitará una segunda precipitación para tener un resultado exacto. Para la segunda precipitación se puede usar nitrito de sodio o el siguiente método de precipitación con oxálico.

- b).- Precipitación con ácido oxálico.- Si el precipitado obtenido con el bióxido de azufre se va a volver a usar, hay que regresarlo juntamente con el papel al vaso, disolver el oro con 8 ml. de ácido clorhídrico, 2 ml. de ácido nítrico, y 10 ml. de agua para cada gramo o menos de oro. Se filtra del papel con pulpa y se lava cuidadosamente con ácido clorhídrico caliente (1,99). Evaporar el filtrado a sequedad en un baño de vapor, añadir 2 ó 3 ml. de ácido clorhídrico, evaporar otra vez a sequedad y repetir ésto dos veces más para estar seguros de eliminar todo el ácido nítrico. Recupere el residuo con 3 ml. de ácido clorhídrico, 5 gotas de ácido sulfúrico y 75 ml. de agua por cada gramo o menos de oro. Disgregar la presencia de pequeña cantidad de oro metálico que se haya separado. Por cada 75 ml. de esta solución, añadir 25 ml. de una solución saturada de ácido oxálico y hervir por no más de 15 minutos. Agregar 5 a 10 ml. más de la solución de oxálico y hervir 1 ó 2 minutos. Si no hay una precipitación visible adicional, digerir la solución en un baño de vapor por 4 horas o más. Filtrar el oro, y limpiar el interior del vaso-

con pedazos de papel filtro y repetir esta operación hasta que se transfiera todo el oro del vaso. Calcinar en cápsula de porcelana a 900°C y pesar como oro metálico.

- c).- Precipitación con nitrito de sodio. <sup>(16)</sup> <sup>(17)</sup> Este procedimiento se usa para la precipitación y determinación de oro, si la solución contiene solamente oro, oro y metales del platino u oro, metales del platino, y ciertas bases metálicas como cobre, zinc, y níquel. Para la solución de ácido clorhídrico que contenga no más de 1 gramo de oro en 100 ml. agregar suficiente solución de hidróxido de sodio para neutralizar la mayoría del ácido, suspendiendo en el punto final rojo anaranjado del azul de timol -- (pH cerca de 1.5). Calentar a ebullición, y agregar 10 ml. de una solución al 10% de nitrito de sodio. Hervir 2 ó 3 minutos para coagular el metal precipitado. Neutralizar otra vez como en el paso anterior, agregar 20 ml. de una solución de nitrito, y neutralizar en caliente agitando y añadiendo gota a gota una solución diluida de hidróxido de sodio hasta obtener un color azul como el azul de xilenol o un color rosado con el rojo de cresol (pH de 8 para cada indicador). Hervir 5 minutos y guardar en reposo. Filtrar el precipitado de oro, y lavar con agua caliente, luego con ácido nítrico diluido en caliente (1 + 99), y otra vez con agua caliente. Calcinar el filtro y el precipitado en un crisol de porcelana a 900°C y pesar el residuo como oro metálico.

## 2).- Platino

El procedimiento para determinar el platino por precipitación con -

sulfuro de hidrógeno y ácido fórmico se describirá en el capítulo V.

En algunos casos puede desearse la precipitación del platino con magnesio. El procedimiento se simplifica al añadir bolitas de magnesio a la solución no muy ácida (conteniendo otros metales que sean desplazados por el magnesio) hasta que ya no ocurra precipitación. La solución debe estar suficientemente ácida para prevenir la precipitación hidrolítica de los metales base, los cuales pueden estar presentes, digerir en un baño de vapor hasta que la solución sea clara y coagular el metal precipitado, filtrar, lavar con ácido clorhídrico diluido (1+99) y calcinar en un crisol de porcelana.

3).- Iridio cuando está presente en aleaciones de platino.<sup>(18)</sup>

Fundir la aleación con 10 veces de ensayo de plomo del peso de la aleación en un crisol de grafito durante una hora a 1000°C. Dejar que la masa solidifique en el crisol. Quitar el lingote frío y con un cepillo quitar el carbón adherido y después en un vaso con tapa y calentando en un baño de vapor, añadir ácido nítrico diluido (1+4), utilizando 5 ml. de ácido nítrico por cada gramo de plomo. Cuando el lingote está completamente desintegrado diluir la solución en un volumen igual de agua y decantar a través de papel filtro de poro cerrado, el cual contiene también pulpa de papel. Lavar el residuo del vaso con agua caliente y vaciar el lavado a través del filtro. Poner el papel filtro y el residuo en un vaso y añadir 15 ml. de agua, 5 ml. de ácido clorhídrico y 0.8 ml. de ácido nítrico por cada gramo o menos de platino utilizado. Digerir en baño de vapor, hasta que la parte ligera de color negro se disuelva (poco menos de media hora) y solo permanezca un residuo gris de iridio metálico. Diluir la solución con un volumen igual de -

agua y filtrar a través de papel filtro doble de poro cerrado. Lavar el filtro con ácido clorhídrico diluído (1+99) en caliente y ver que el filtrado y los lavados no tengan residuos que hayan pasado a través del papel. Secar el papel y calcinarlo en un crisol de porcelana. - Después de que el papel se ha quemado, calcinar el iridio fuertemente en presencia de aire. Finalmente, calcinarlo en atmósfera reductora y dejar que se enfríe en la misma atmósfera y pesar como iridio metálico. Probablemente se encuentre rutenio, osmio y parte de fierro de la aleación original. Para corregir esto, el iridio se debe poner en solución y seguir los métodos de separación que se -- verán más adelante.

#### 4).- Otros metales del platino.

Los procedimientos recomendados para determinar el paladio por precipitación con dimetilgloxima, la precipitación de iridio, rodio, osmio y rutenio como óxidos hidratados, y la precipitación de rodio como sulfuro se describen más adelante.

En algunos casos es recomendable determinar el iridio por precipitacion y calcinando su sulfuro. Para este propósito, añadir 0.5 gramos de cloruro de aluminio como un reactivo coagulante por cada - 100 ml. y suficiente ácido clorhídrico para hacer una solución 3 N, mantener la solución calentándola mientras se pasa una corriente - lenta de sulfuro de hidrógeno durante 2 o 3 horas, enfriar y seguir pasando un poco más de sulfuro de hidrógeno, filtrar y lavar con - ácido clorhídrico diluído (1+99), calcinar en porcelana, reducir el residuo oxidado en hidrógeno, y pesar como iridio metálico. Tratar el filtrado en la misma forma para asegurar una completa precipitación.

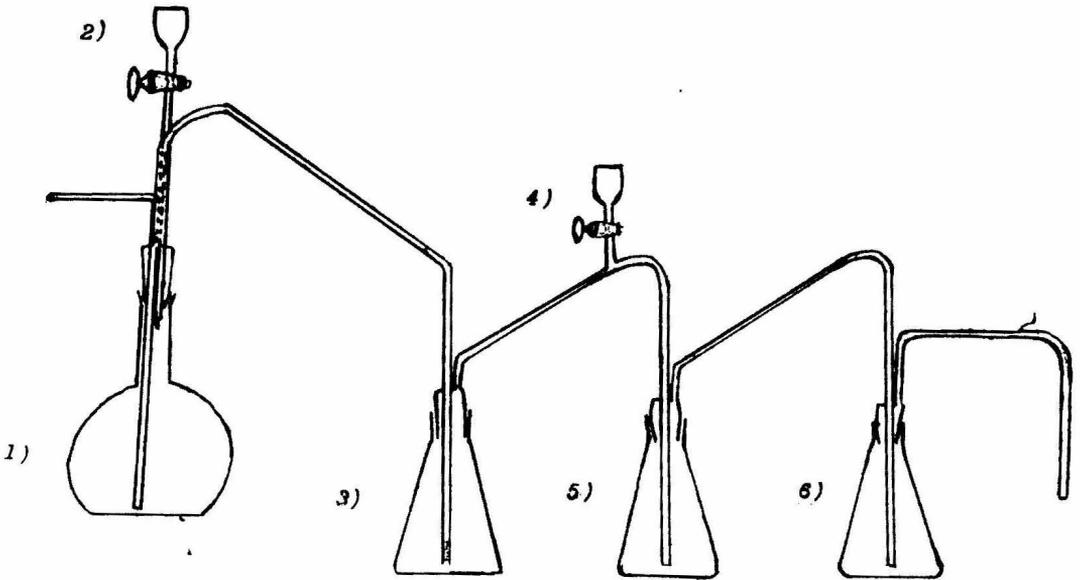
## CAPITULO V.

## PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION SISTEMATICA Y RECUPERACION DEL PLATINO Y LOS OTROS ELEMENTOS DEL GRUPO.

En este capítulo se incluye la separación sistemática de los metales del platino unos de otros, no estando presente el oro y otros metales y también se incluye la recuperación de los 6 elementos del grupo. Las reacciones involucradas en los métodos de separación se discuten en el capítulo III, y las reacciones usadas para propósitos de determinación se mencionan en el Capítulo IV.

## A).- APARATO DE DESTILACION

El aparato de destilación fig. 1, consiste de 3 partes principales: Un frasco de destilación de 700 ml., 3 frascos de absorción de 300 ml. y un tubo con entrada y salida de una sola pieza. El embudo de adición cerrado por una llave de paso y que está colocado entre el primero y segundo matraz-absorbedor, sirve para llenar la solución de absorción con ácido sulfuroso, si se destila una cantidad no acostumbrada de ácido nítrico y también para lavar el tubo que conecta los dos matraces. El aparato completo es de vidrio Pyrex. Las juntas son esmeriladas, es importante que el sello esté formado por una película de agua y no de grasa, ya que el tetróxido de osmio formado no se podría recuperar fácilmente. Durante la destilación en este tubo de reparto debe dejarse fluir agua para eliminar el tetróxido de osmio, el cual puede estar difundido en la columna de agua. - Se usan 3 matraces de absorción aunque la absorción del tetróxido de osmio es prácticamente completa en el primero.



*Fig. (1). Aparato de destilación.*

- 1).- *Matraz de destilación*
- 2).- *Embudo de adición con llave de paso.*
- 3).- *Matraz de absorción.*
- 4).- *Embudo de adición con llave de paso.*
- 5).- *Matraz de absorción.*
- 6).- *Matraz de absorción.*

B).- SEPARACION DEL OSMIO POR DESTILACION COMO TETROXIDO DE OSMIO.

Colocar 150 ml. de ácido clorhídrico diluído (1+1), el cual ha sido saturado con bióxido de azufre, en el primer matraz de absorción, y 50 ml. del mismo reactivo en cada uno de los otros matraces. Colocar la solución - conteniendo los metales del platino en el matraz de destilación, y asegurarse que las conexiones del aparato están bien conectadas. Es necesario diluir la solución del matraz de destilación aproximadamente con 100 ml. de agua, y añadir a través del embudo de adición 40 ml. de ácido nítrico diluído (1+1). Nivelar el tubo ramificado y la llave de paso con 10 ml. de agua. Pasar lentamente una corriente de aire a través del aparato y calentar la solución en el matraz de destilación hasta ebullición. Continuar la destilación durante una hora. Este tiempo deberá ser suficiente para asegurar una eliminación completa del osmio, el cual estaba presente como osmiato alcalino o bromo-osmiato. Sin embargo el osmio está presente como -- cloro-osmiato; se necesitarán de 7 a 8 horas. En este caso se prefiere -- destilar de la solución concentrada de ácido sulfúrico, de tal modo reduciéndose con esto el tiempo de destilación requerido; o si se sabe que no está presente el rutenio, añadir unos pocos mililitros de ácido nítrico, y guardar la solución residual en el matraz de destilación para la separación del rutenio.

C).- RECUPERACION DE OSMIO POR PRECIPITACION COMO BIOXIDO HIDRATADO.

Reunir las porciones de la solución absorbente, y evaporar tanto como sea posible en un baño de vapor en un vaso limpio no grabado. Es importante, en la precipitación hidrolítica de los metales del platino, que los vasos -

usados no tengan una superficie morroñosa. Un vaso morroñoso a menudo se mancha con el precipitado, y esta mancha no siempre se puede remover fácilmente. Digerir el residuo con 10 ml. de ácido clorhídrico durante 15 minutos, y evaporar el residuo una segunda vez. Repetir la digestión con ácido clorhídrico, y la evaporación tres veces más. Con ésto se puede asegurar la descomposición completa de cualquier sulfito de osmio. Disolver el residuo de la última evaporación en 150 ml. de agua. Calentar la solución resultante a ebullición, y agregarle una solución filtrada al 10% de bicarbonato de sodio hasta que aparezca un precipitado y repentinamente se coagule. Añadir unas pocas gotas de solución 0.04% de azul de bromofenol a la solución caliente; este indicador cambia de amarillo a azul a un pH de 4. Agregar la solución de bicarbonato gota a gota, hasta que la solución tome color azul. Finalmente hervir la solución 5 ó 10 minutos para asegurar la completa precipitación del bióxido de osmio hidratado.

#### D). - RECUPERACION DE OSMIO COMO METAL

Filtrar la solución a través de un crisol de platino Monroe cuidadosamente, procurando pasar primero el líquido sobrenadante. Transferir el precipitado, y limpiar las paredes internas del vaso y también el agitador de varilla de vidrio con un paño de hule, el cual debe de estar perfectamente limpio para que el precipitado no se le adhiera. Se debe tener cuidado de no usar el papel filtro para frotar las paredes del vaso, aunque se usa cuando se manejan los precipitados de los otros cinco metales. Lavar el precipitado con una solución caliente al 1% de cloruro de amonio, y en seguida cubrirlo con cloruro de amonio sólido. Humedecer el cloruro de amonio con unas gotas de la solución de lavado y saturar el precipitado apli

cando vacío. Si se desea, se puede usar una solución de cloruro de amonio saturada para impregnar el precipitado. Continuar la succión hasta que el fondo del crisol esté revestido con cloruro de amonio sólido. Limpiar este revestimiento de sal, y colocar la cápsula de platino en el fondo del crisol.

Cubrir el crisol con una tapa rosa, preferiblemente de cuarzo. Calcinar en una corriente reductora de hidrógeno de un tubo rosa de distribución, igualmente de cuarzo, regular el flujo de hidrógeno hasta producir una pequeña flama. Entonces conectar el tubo a través de la -- abertura en la tapa. La flama de hidrógeno se apagará en esta operación y se deberá volver a calcinar. La ignición con hidrógeno genera la cantidad requerida de calor para deshidratar los compuestos de osmio sin producir deflagración. Después de 5 minutos calentar el crisol lentamente con la flama de un mechero, hasta expeler el cloruro de amonio. Calcinar fuertemente el residuo de osmio en atmósfera de hidrógeno por 10 minutos; quitar el mechero, y enfriar el crisol. Apagar la flama de hidrógeno cerrando la corriente de hidrógeno y - dejar enfriar el crisol a la temperatura ambiente. Finalmente reemplazar el hidrógeno con una corriente de bióxido de carbono procurando que no haya acceso de aire para evitar la exposición del metal reducido, lo cual significaría una pérdida de osmio. Pesar el residuo como osmio metálico.

#### E).- SEPARACION Y RECUPERACION DE RUTENIO.

##### 1).- Preparación de la solución.

Evaporar a sequedad sobre un baño de vapor la solución residual

en el matraz de destilación después de haber eliminado el osmio. Añadir de 5 a 10 ml. de ácido clorhídrico y evaporar otra vez. Repetir la evaporación con ácido clorhídrico hasta que los óxidos de nitrógeno no se produzcan. Disolver el residuo de la última evaporación en 20 ó 30 ml. de agua. Agregar 10 ml. de ácido sulfúrico, y evaporar la solución resultante cuidadosamente hasta que se produzcan humos de ácido sulfúrico. Transferir la solución y cualquier residuo de platino que se haya separado a el matraz de destilación que se utilizó para separar el tetróxido de osmio. Diluir la solución en el frasco de destilación con 100 ml. de agua.

2). - Separación de rutenio por destilación como tetróxido de rutenio.

Colocar 150 ml. de ácido clorhídrico diluido (1 + 1), recién saturado con bióxido de azufre en el primer matraz receptor, y 50 ml. del mismo reactivo en cada uno de los otros matraces. Agregar 100 ml. de una solución filtrada al 10% de bromato de sodio mediante el embudo de adición del matraz de destilación. Este embudo debe de estar nivelado ocasionalmente con agua para remover cualquier tetróxido de rutenio que se disuelva en la columna del líquido contenido en el tubo. A fin de mantener un exceso de bióxido de azufre en la solución absorbente, se debe agregar una solución saturada de bióxido de azufre en agua, a través del embudo de adición situado entre el primero y el segundo matraces receptores. Pasar una corriente de aire a través del aparato y calentar la solución en el matraz de destilación hasta ebullición. Destilar durante una hora y media. Agregar 25 ml. de solución de bromato, y continuar la destilación una hora más.

3).- Recuperación de rutenio por precipitación como óxido hidratado.

Combinar las porciones de las soluciones absorbentes, hasta dejar un residuo al evaporar en un baño de vapor. Añadir 10 ml. de ácido clorhídrico y digerir la solución en vaso tapado, en un baño de vapor durante hora y media. Añadir 50 ml. de agua, y calentar a ebullición para disolver completamente el rutenio soluble formado en la evaporación. Cuando el compuesto de rutenio se ha disuelto completamente, filtrar la solución y lavar el filtro con ácido clorhídrico diluído (1 + 99). La filtración asegura la eliminación de pequeñas cantidades de sílice que pudieran estar presentes. Diluir la solución de rutenio hasta 200 ml. y adicionar una solución de bicarbonato de sodio hasta que se empiece a formar un precipitado. Añadir 3 ó 4 gotas de una solución (0.04%) de rojo de bromocresol. Continuar la neutralización del ácido excedente añadiendo la solución de bicarbonato gota a gota, hasta que el indicador cambie de amarillo a azul. Hervir la solución 5 ó 6 minutos para coagular el precipitado.

El precipitado formado es un óxido hidratado de rutenio, probablemente de rutenio trivalente. Este método no ofrece dificultad para encontrar cuantitativamente el precipitado.

4).- Recuperación de rutenio como metal.

Filtrar la solución y lavar las paredes internas del vaso y también la varilla de vidrio utilizada para agitar con papel filtro de cenizas conocidas. Lavar el filtro y el precipitado con una solución calienu

te de sulfato de amonio al 1%. Finalmente lavar tres o cuatro veces con una solución al 2.5% de sulfato de amonio a temperatura ambiente.

Colocar el filtro y el precipitado en un crisol de porcelana, secarlos y calcinar el filtro lentamente. Esta operación se debe hacer cuidadosamente para prevenir pérdidas de rutenio por deflagración. Calcinarse el residuo fuertemente en aire y después en hidrógeno. La calcinación en hidrógeno se hace de una manera semejante a la descrita para la determinación de osmio; calcinar el filtro y la esponja de metal en aire y en hidrógeno. Enfriar el residuo en hidrógeno, y pesarlo como rutenio metálico.

#### F).- SEPARACION Y RECUPERACION DE PLATINO.

La solución residual en el matraz de destilación después de la eliminación de rutenio contiene platino, paladio, rodio e iridio junto con ácido sulfúrico, sulfato de sodio o sulfato ácido, bromo, y bromato sin descomponer.

1).- Preparación de la solución y tratamiento de la solución del matraz de destilación.

Para preparar la solución para subsecuentes operaciones, transferir el contenido del matraz de destilación a un vaso de un litro de capacidad. Cuidadosamente descomponer el bromato remanente con ácido clorhídrico. A menos que se tomen precauciones en este tratamiento, pueden ocurrir pérdidas mecánicas debido a la evolución vigorosa del gas. Cuando se esté seguro de que cualquier bromato remanente se ha descompuesto con ácido clorhídrico por evaporación, es bueno -

limpiar el matraz con 5 ó 10 ml. de agua regia, los cuales se deben evaporar con ácido clorhídrico para descomponer los óxidos nitrosos. Antes de que se agregue a la solución principal, finalmente -- evaporar la solución tanto como sea posible en un baño de vapor, y entonces diluir a 200 ml. con agua.

2).- Tratamiento de una solución la cual no ha contenido rutenio u osmio.

Si la solución analizada no contiene osmio o rutenio y no se han seguido las partes referentes al procedimiento general de estos metales, evaporar el residuo en un baño de vapor. Si la solución contiene ácido nítrico, agregar 5 ml. de ácido clorhídrico y evaporar nuevamente, repetir ésta operación para asegurar la descomposición de los compuestos nitrosos. Añadir 2 gramos de cloruro de sodio y 5 ml de ácido clorhídrico y evaporar esta vez a sequedad sobre un baño de vapor. Agregar 2 ml. de ácido clorhídrico y disminuir la solución a 300 ml. con agua.

3).- Separación de platino por precipitación colectiva de paladio, rodio, e iridio como dióxidos hidratados.

Calentar a ebullición la solución que contiene platino, paladio, rodio e iridio y agregar 20 ml. de una solución al 10% de bromato de sodio. Cuidadosamente agregar una solución filtrada a 10% de bicarbonato de sodio hasta que la solución verde oscura muestre evidencia de la formación de un precipitado permanente. Probar la acidez de la solución caliente goteando de vez en vez una gota de una solución 0.01% de rojo de bromocresol. Añadir bicarbonato

hasta que el color del indicador cambie de amarillo a azul. En esta etapa añadir 10 ml. de bromato y hervir la solución 5 minutos. Aumentar el pH de la solución por adición cuidadosa (gota a gota) de una solución de bicarbonato hasta que se produzca un color rosa en el ensayo de la gota, por una gota de una solución 0.01% de rojo de cresol, o un color azul para el azul de xilenol. Otra vez añadir 10 ml. de bromato y hervir la solución 15 minutos.

Cuando el vaso se quita de la fuente de calor, la mezcla precipitará dejando un licor madre conteniendo el platino. Filtrar la solución por succión utilizando un crisol de porcelana.

Es muy recomendable el uso de papel filtro cuando se han hecho precipitaciones continuas. El material del papel contiene cantidades de compuestos orgánicos los cuales no hidrolizan fácilmente los metales del platino. El dióxido de iridio, el cual se disuelve mucho menos fácilmente que los dióxidos de paladio y rodio, tiende a manchar la pulpa de papel. La mancha no puede siempre ser removida por lavado. Estas dificultades se pueden evitar si el crisol de filtración de porcelana es usado. Además, tales crisoles tienen la ventaja que se puede usar ácido clorhídrico concentrado para disolver los dióxidos hidratados, y se ahorra un tiempo considerable en la preparación de la solución para un tratamiento subsecuente.

Transferir primer el líquido sobrenadante y después el precipitado; enjuagar el vaso, y lavar el precipitado con una solución caliente de cloruro de sodio al 1%, neutralizar usando rojo de cresol o azul de

xilenol (pH cerca de 8). Guardar el filtrado y los lavados, los cuales contienen platino. Colocar el crisol con el precipitado y la varilla de agitación en el vaso usado para la precipitación y tapar con un vidrio de reloj, pero antes de esto añadir 10 ó 20 ml. de ácido clorhídrico. Colocar el vaso tapado sobre un baño de vapor. Los compuestos de rodio y paladio se disolverán rápidamente, el bióxido de iridio mucho más lentamente. Cuidadosamente levantar el crisol con el agitador, lavarlo con agua y colocarlo en un vaso de 250 ml. Verter 5 ml. de ácido clorhídrico en el crisol, cubrir el vaso con un vidrio de reloj y colocarlo en un baño de vapor. Esta operación deberá repetirse con ácido fresco para asegurar una eliminación completa. Reunir estos precipitados con el precipitado principal, añadir 2 gramos de cloruro de sodio y evaporar a sequedad en un baño de vapor. Añadir 2 ml. de ácido clorhídrico, diluir la solución a 300 ml. con agua y repetir la precipitación de los bióxidos hidratados. Dos precipitaciones son ordinariamente suficientes para efectuar la separación completa del platino, paladio, rodio e iridio. Redisolver el precipitado como anteriormente se ha dicho y guardar la solución para la separación de paladio.

G).- RECUPERACION DE PLATINO POR PRECIPITACION CON SULFURO DE HIDROGENO.

Añadir 20 ml. de ácido clorhídrico a cada uno de los filtrados obtenidos de la precipitación hidrolítica de los bióxidos de paladio, rodio, e iridio. Concentrar parcialmente los filtrados, reunirlos y entonces evaporar a sequedad. Asegurarse de la destrucción del bromato, por evaporación con ácido clorhídrico. Diluir la solución amarillenta de platino y filtrarla. Lavar el filtro con ácido clorhídrico diluido (1 + 99). Diluir la solu-

ción filtrada y aforar a 400 ml. con agua que contenga 5 ml. de ácido clorhídrico por cada 100 ml. de volumen.

Precipitar el platino en una solución caliente con sulfuro de hidrógeno, utilizando una corriente rápida. Continuar el paso de sulfuro de hidrógeno hasta que la solución se enfríe un poco, para asegurar una precipitación completa.

#### H).- RECUPERACION DE PLATINO COMO METAL.

Filtrar la solución y lavar el precipitado con ácido clorhídrico diluido (1 + 99). Secar el filtro y el precipitado, y calcinarlos en un crisol de porcelana. Lixiviar el metal residual con ácido clorhídrico diluido, transferirlo a un filtro, y lavarlo con agua caliente. Calcinar el filtro y el metal fuertemente en aire; pesar el residuo como platino metálico. El metal obtenido normalmente, tiene pequeñas pero muy significativas cantidades de azufre, el cual no se puede eliminar por calcinación en aire ó hidrógeno. Si se desea una exactitud mayor, disolver el platino obtenido por calcinación del sulfuro en agua regia. Destruir los compuestos nitrosos por evaporación con ácido clorhídrico. Filtrar la solución en un vaso limpio no atacado. Lavar el filtro con ácido clorhídrico diluido (1 + 99). Diluir la solución a 100 ml., calentarla a ebullición y adicionar una solución que contenga 3 gr. de acetato de sodio y 1 ml. de ácido fórmico por cada 0.25 gr. de platino. Hervir la solución resultante hasta que el precipitado de platino metálico coagule y el líquido sobrenadante sea incoloro. Filtrar la solución y lavar el depósito metálico con una solución caliente al 1% de cloruro de amonio. Colocar el filtro y la esponja metálica en un cri

sol de porcelana, y calcinarlos fuertemente en aire. Lixiviar y lavar el metal calcinado como se indicó anteriormente. Se toma esta precaución para asegurar la remoción de las sales solubles. Finalmente, calcinar el platino nuevamente en aire. Pesar el residuo como platino metálico, el cual estafá ahora libre de azufre.

#### I). - SEPARACION Y RECUPERACION DE PALADIO.

##### 1). - Separación de paladio por precipitación con dimetil-glioxima.

Filtrar la solución obtenida al disolver los precipitados hidrolíticos de paladio, rodio e iridio y diluir a 400 ml. Precipitar el paladio añadiendo una solución al 1 % de dimetil-glioxima en 95% de alcohol etílico. - Aproximadamente se necesitan 2.3 gr. de reactivo sólido para precipitar 1 gr. de paladio. Se debe añadir un exceso de reactivo para estar seguro de una precipitación completa, utilizar 25 ml. de solución - - alcohólica por cada 100 mg. de paladio. Dejar la solución en reposo por una hora a temperatura ambiente, y entonces filtrarla. Probar el filtrado con más glioxima para estar seguro de que una cantidad suficiente de reactivo se ha agregado. La forma de filtración dependerá de la forma de como se quiera determinar el paladio. Lavar el precipitado con ácido clorhídrico diluido (1 + 99), y finalmente con agua a una temperatura que no exceda de 85°C. Una simple precipitación del paladio es suficiente para separarlo completamente del rodio e iridio; guardar el filtrado y lavados para la separación del rodio.

##### 2). - Determinación de paladio como dimetil-glioxima de paladio.

La dimetil-glioxima de paladio es suficientemente estable y constan-

te en su composición al ser secada y pesada. Si la determinación se hace en esta forma, recoger el precipitado en un crisol de porcelana o crisol de vidrio, utilizando succión. Lavar el precipitado como se ha dicho anteriormente, y secarlo a 110°C durante una hora. Calcular la cantidad de paladio, utilizando el factor teórico 0,3167.

### 3).- Recuperación de paladio como metal.

Si el paladio se quiere recuperar como metal, colocar el precipitado en un filtro de cenizas conocidas. Limpiar las paredes internas del vaso y también la varilla de vidrio utilizada como agitador con un papel de cenizas conocidas.

Envolver el filtro y el precipitado en otro papel filtro y colocarlo en un crisol de porcelana. Secarlo y calcinarlo cuidadosamente en aire. Calcinar fuertemente el residuo carbonizado en aire, y después en hidrógeno. Calcinar el paladio metálico en bióxido de carbono durante dos minutos y enfriar en bióxido de carbono. Pesarse el residuo como paladio metálico.

### J).- SEPARACION Y RECUPERACION DE RODIO.

#### 1).- Preparación de la solución.

Evaporar la solución que contiene al rodio e iridio como cloruros, junto con el exceso de dimetil-glioxima remanente de la precipitación de paladio, a un pequeño volumen y transferirlo a un matraz Erlenmeyer de 500 ml. Colocar un embudo de adición en la boca del matraz, adicionar 10 ml. de ácido sulfúrico y 2 ó 3 ml. de ácido nítrico y evaporar hasta que aparezcan humos de ácido sulfúrico. Para ase-

gurar la destrucción completa de la materia orgánica agregar una pequeña cantidad de ácido nítrico y continuar el calentamiento en un mechero, manteniendo la solución en movimiento constante; -- diluir y enfriar la solución con 20 ml. de agua, y evaporar otra vez hasta que aparezcan humos de sulfúrico. Esto se hace para -- destruir compuestos nitrosos los cuales pueden interferir en la -- precipitación de rodio por cloruro de titanio.

2).- Separación de rodio por precipitación con cloruro titanoso.

Transferir la solución de sulfato a un vaso limpio sin atacar, diluir a 200 ml. y calentar a ebullición. Agregar gota a gota una solución de cloruro titanoso al 20%, hasta que el líquido sobrenadante aparezca ligeramente rojo.<sup>(19)</sup> Si la solución se coloca a una luz de 100 watt y se agita, la observación del punto final se facilitará bastante. El rodio metálico precipitará rápidamente coagulándose en una masa esponjosa. Si hay mucho iridio presente, el punto final se puede determinar por la formación de cualquier precipitado y la aparición de -- un color naranja en la solución. Hervir la solución por 2 minutos y filtrarla; lavar las paredes del vaso y también el agitador con un papel de cenizas conocidas. Lavar el filtro y el metal precipitado con ácido sulfúrico diluido (2.5 + 97.5), mantener el filtrado y los lavados, los cuales contienen iridio.

Colocar el filtro con su contenido en un matraz Erlenmeyer de 500 ml. y añadir 10 ml. de ácido sulfúrico, carbonizarlo suavemente y agregar 5 ml. de ácido nítrico, digerir la solución en un plato ca-

liente. Completar la solución de rodio calentando el matraz en un mechero, manteniendo el contenido en constante agitación. Asegurar la destrucción de la materia orgánica y descomposición de los compuestos nitrosos. Si se observan remanentes negros, diluir la solución y filtrarla, y volver el filtro al matraz. Limpiar las paredes del matraz con un papel filtro de cenizas conocidas. Añadir 5 ml. de ácido sulfúrico y destruir toda la materia orgánica con ácido nítrico. Calentar la solución hasta aparición de humos de ácido sulfúrico. Este tratamiento disolverá cualquier remanente metálico y dejará solo un ligero depósito de sílice incolora.

Precipitar el rodio por segunda vez de la manera descrita anteriormente. Guardar el filtrado y los lavados, los cuales contienen una pequeña cantidad de iridio. Redisolver el rodio metálico como antes, diluir la solución de ácido sulfúrico con 20 ml. de agua y 10 ml. de ácido clorhídrico y hervir la solución 15 minutos. Este tratamiento es necesario para convertir al rodio a la forma que permita su completa precipitación con sulfuro de hidrógeno. Durante este tratamiento el color de la solución cambiará de amarillo a rosa. Filtrar la solución y lavar el filtro con ácido clorhídrico diluido (1 + 99). Finalmente diluir la solución a un volumen de 400 a 500 ml.

3).- Recuperación de rodio por precipitación con sulfuro de hidrógeno.

Precipitar el rodio como sulfuro de una solución mantenida en ebullición haciendo pasar una corriente de sulfuro de hidrógeno a través de ella, seguir pasando sulfuro de hidrógeno mientras la solución se enfría.

## 4).- Recuperación de rodio como metal

Filtrar la solución y lavar el precipitado con ácido sulfúrico diluido (2.5+97.5), finalmente con ácido clorhídrico diluido (1 + 99). Colocar el filtro con el sulfuro precipitado en un crisol de porcelana y secarlo. Calcinar el precipitado seco cuidadosamente en aire. Finalmente calcinar el residuo oxidado en hidrógeno, enfriar el metal resultante en hidrógeno y pesarlo como rodio metálico.

## K).- RECUPERACION Y DETERMINACION DE IRIDIO.

El iridio puede ser determinado en dos pasos: Si la solución contiene rodio e iridio se puede diluir convenientemente en partes alícuotas, la determinación de iridio es más simple y se pueden evitar los precipitados de titanio por cupferron. El rodio y el iridio en una porción de la solución se pueden recuperar por precipitación hidrolítica como se ha descrito en el procedimiento para la separación de platino. Si se ha hecho así, lavar la mezcla de precipitados de bióxidos de iridio y rodio con una solución caliente de cloruro de amonio al 1%, neutralizar usando azul de bromotimol neutral (pH 7). Secar el filtro y el precipitado en un crisol de porcelana e impregnarlos con una solución de cloruro de amonio para prevenir una deflagración. Calcinar cuidadosamente una mezcla de óxidos anhídros. Calcinar los residuos oxidados en hidrógeno, enfriarlos en el mismo gas y pesarlos como una mezcla de rodio metálico e iridio metálico. Para calcular la cantidad de iridio es necesario además determinar el rodio en una porción separada de la solución como se ha descrito anteriormente.

Si el iridio no se puede determinar por este camino, es necesario recuperar

lo de los filtrados resultantes de la precipitación de rodio por cloruro -- titanoso.

1). - Eliminación de titanio por precipitación con cupferron.

Diluir la combinación de filtrados de la precipitación de rodio por cloruro titanoso a 800 ml. Enfriar la solución y colocar el vaso en hielo picado. Agregar una solución recién hecha de cupferron al 6% en -- frío (sal amónica de nitrofenilhidroxilamina,  $(C_6H_5N(NO)ONH_4)$  en -- gran exceso. Filtrar la solución y lavar el precipitado de titanio con ácido sulfúrico diluido (2.5 + 97.5) conteniendo algo de cupferron. -- Guardar el filtrado y lavados, los cuales contienen iridio. El cupfe-- rron precipitado está normalmente contaminado con iridio, pero normalmente la cantidad es muy baja. Cambiar el filtro y el precipitado a un vaso, agregar 20 ml. de ácido nítrico, y calentarlo hasta que el precipitado esté casi descompuesto. Agregar 20 ml. de ácido sulfúrico, calentar la solución hasta que aparezcan humos de sulfúrico. -- Destruir la materia orgánica remanente añadiendo ácido nítrico y calentando posteriormente. Diluir la solución resultante a 800 ml. y -- repetir la precipitación de titanio. Unir el filtrado y lavados de esta precipitación con los que se guardaron anteriormente y evaporar hasta aproximadamente 10 ml. de ácido sulfúrico remanente. Asegurar la destrucción de la materia orgánica como se describió anteriormente. Diluir la solución un poco más y filtrarla.

2). - Recuperación de iridio por precipitación como dióxido hidratado.

Diluir la solución que contiene iridio a 200 ml. con agua y neutrali-

zar la mayoría del ácido con solución de hidróxido de sodio preparada recientemente. Calentar la solución a ebullición con más hidróxido de sodio o bicarbonato de sodio al punto final del rojo de bromocresol como se describió en el procedimiento para la separación del platino. Agregar 20 ml. de una solución al 10% de bromato de sodio y hervir la solución por 20 ó 25 minutos. Se debe estar seguro de que hay suficiente bromato para oxidar todo el iridio al estado de tetravalente. Filtrar la solución y lavar el precipitado con una solución de cloruro de amonio al 1%.

### 3). - Recuperación de iridio como metal.

Colocar el filtro y el precipitado en un crisol de porcelana secarlo y agregar unas pocas gotas de una solución saturada de cloruro de amonio. Calcinar el filtro y el precipitado cuidadosamente en aire y luego en hidrógeno. Lixiviar el residuo metálico con ácido clorhídrico diluido y transferirlo a un filtro, lavarlo con agua caliente. Calcinar el filtro y residuo metálico en aire. Finalmente calcinar el metal oxidado resultante en hidrógeno, enfriarlo en hidrógeno y pesarlo como iridio metálico. Este procedimiento ha sido diseñado para un alto grado de exactitud. Sin embargo si uno no se interesa en tal exactitud, el procedimiento se puede acortar en varios pasos. Por ejemplo algunas de las reprecipitaciones recomendadas se pueden omitir. Se puede ahorrar tiempo realizando solamente la precipitación hidrolítica del paladio, rodio e iridio separándolos del platino y determinando el platino por una calcinación simple de su sulfuro. La segunda reducción con cloruro titanoso puede dispen-

sarse y también las precipitaciones con cupferron se pueden evitar al determinar rodio e iridio juntos en partes alícuotas en éste paso. Se debe recordar sin embargo, que estos errores varían en magnitud dependiendo de las proporciones relativas de los metales presentes.

B I B L I O G R A F I A  
=====

LOS RECURSOS MINERALES DE MEXICO  
Consejo de Recursos Naturales no Renovables  
México, D. F., 1969

NEW FORMS OF PLATINUM FLOW FROM RESEARCHERS  
American Metal Market  
V. 77, No. 171, Sept. 8, 1970, p. 14A.

MOUNTING THE ATTACK ON AUTO EXHAUST  
Metals Week  
V. 41, No. 39, Sept. 28, 1970, p. 22.

NEW FORMS OF PLATINUM FLOW FROM RESEARCHERS  
American Metal Market  
V. 77, No. 39, Sept. 28, 1970, pp. 5A, 7A.

SOME BIOLOGIC EFFECTS OF PLATINUM COMPOUNDS  
Platinum Metals Review  
V 15, No. 2, Apr. 7, 1971, p. 42.

DANA'S TEXBOOK OF MINERALOGY  
W. E. Ford  
John Wiley and Sons. Fourth Edition. 1966.

MATERIALS HANDBOOK  
George Stuart Brady  
Mc Graw-Hill. Book Company Inc.  
V. III, 1950.

ANALYTICA CHIMICA ACTA  
V. 53 (1971)

(1) IND. ENG. CHEM.,  
W. F. Muehlberg,  
V. 17, 690, 1925

(2) IND. ENG. CHEM. ANAL. ED.  
F. E. Beamish and M. Scott  
V. 9, p. 460, 1937

(3) J. AM. CHEM. SOC.  
J. L. Howe and F. N. Mercer  
V. 47, p. 2926, 1925

(4) J. RESEARCH NBS  
Charles L. Gordon  
V. 30, p. 107, 1943

- (5) IND. ENG. CHEM. ANAL  
F. E. Beamish, J. J. Russell, and J. Seath  
V. 9, p. 174, 1937
- (6) J. L. MAYNARD,  
ibid., 8, 368 (1936)
- (7) J. RESEARCH NBS  
R. Gilchrist  
V. 20, p. 745, 1938
- (8) ANORG. CHEM  
F. Mylius  
V. 70, p. 203, 1911
- (9) QUALITATIVE ANALYSIS FOR THE RARE ELEMENTS  
A. A. Noyes and W. C. Bray  
p. 111
- (10) IND. ENG. CHEM. ANAL  
F. E. Beamish and J. J. Russell  
V. 8, p. 141, 1936
- (11) F. E. BEAMISH AND J. DALE, loc. cit.
- (12) ANN. INST. PLAT  
V. V. Lebedinskif  
V. 5, p. 364, 1927
- (13) J. AM. CHEM. SOC.  
S. C. Ogburn, Jr., and W. C. Brastow  
V. 55, p. 1307, 1933
- (14) J. R. HAYES AND G. C. CHANDLEE  
ibid., 14, 491 (1942)
- (15) IND. ENG. CHEM. ANAL  
V. 16, p. 342, 1944
- (16) J. RESEARCH NBS  
R. Gilchrist  
V. 20, p. 745, 1938
- (17) Z. ANAL. CHEM  
H. Holzer and E. Zaussinger  
V. 111, p. 321, 1938
- (18) J. AM. CHEM. SOC.  
R. Gilchrist  
Bur. Sci. Papers, 19, 325 (1924)  
V. 45, p. 2820, 1923
- (19) Z. ANAL. CHEM  
H. Holzer and E. Zaussinger  
V. 111, p. 321, 1938