

*Influencia que Ejercen Gérmenes
de Cristalización
en una Prueba Catalítica del Oro.*



--1949--



QUIMICA

Carlos A. González Fernández.



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.

Universidad Nacional Autónoma de México.

Facultad de Química Berzelius

*Influencia que Ejercen Gérmenes
de Cristalización
en una Prueba Catalítica del Oro.*



QUÍMICA

Tesis

que para obtener el título de

Químico

presenta

Carlos A. González Fernández.

A MIS PADRES Y HERMANA.

con cariño y agradecimiento.

SUMARIO.

PROEMIO.

- 1.—REACCIONES CATALITICAS Y SU UTILIDAD EN QUIMICA ANALITICA..**
- 2.—LA ACCION CATALITICA DEL ORO EN LA OXIDO-REDUCCION DE SULFATO FERROSO Y NITRATO DE PLATA.**
- 3.—INCREMENTO DE LA SENSIBILIDAD DE ESTA REACCION POR LA PRESENCIA DE GERMENES INDIFERENTES.**
- 4.—CONCLUSIONES.**
- 5.—REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFIA.**

PROEMIO

Fué mi intención al iniciar este trabajo, que como podrá verse es puramente de investigación, cooperar en la medida de mis fuerzas al desarrollo de la Química Analítica, que como es sabido es una de las ramas que tiene mayor importancia teórica e industrial y al mismo tiempo cubre un vasto campo dentro de la Química.

En los capítulos I y II he tratado de ser breve y la persona que quiera documentarse sobre estos puntos no tiene sino consultar alguna de las muchas obras que en la actualidad existen sobre estos temas.

Quiero en esta parte hacer patente mi agradecimiento al Dr. F. L. Hahn, eminente maestro y gran amigo, sin cuyo concurso la realización de este trabajo hubiera sido imposible. En la misma forma agradezco su ayuda a todas las personas que en alguna forma me prestaron su colaboración y especialmente a los Ingenieros Alberto Frohmader y Rodolfo Arnstein, quienes me orientaron y ayudaron en mi Práctica Industrial.

REACCIONES CATALITICAS Y SU UTILIDAD EN QUIMICA ANALITICA.

La palabra catalisis que en griego significa —disolver, desar-
tar— y ésta de otra que significa —disuelvo— ha sido usada desde
los primeros tiempos, y apareció por primera vez en los escritos
de Livabius (1). Sin embargo el primero que la empleó en un sen-
tido bastante correcto y, parecido aún al que se emplea todavía
en la actualidad, fué Berzelius (2), quien atribuye a la presencia
de estos reactivos, que a temperatura ordinaria no se manifestaban.
Daba por consiguiente a éstos el mismo valor que al calor. Desde
luego Berzelius hizo cuanto fué factible en su tiempo por llegar
al conocimiento exacto de los fenómenos catalíticos, ésta es la opi-
nión que de él manifiesta Ostwald gloria de la Química Moderna
(3), y quien también ha dado gran contribución a esta rama de
la Química.

Posteriormente el que contribuyó también en buena parte al
desarrollo de la catálisis fué Sabatier, y últimamente nuevas inves-
tigaciones han permitido encontrar un amplio número de catali-
zadores orgánicos e inorgánicos que, hacen de la catálisis, una de
las más extensas y bien estudiadas ramas de la Química.

Se han llamado catalizadores a aquellos cuerpos que alteran
la velocidad de reacción, sin que ellos adquieran una modificación
permanente, y tienen las siguientes propiedades:

(1) Hacen variar la velocidad de reacción ya sea positiva o
negativamente según sean aceleradores o retardadores.

(2) Una pequeña parte de ellos hace reaccionar grandes can-
tidades de reactivos.

(3) Al finalizar la reacción se encuentran teóricamente en el
mismo estado que al empezar; sin embargo prácticamente pueden
sufrir un pequeño desgaste.

(4) La velocidad de reacción es proporcional a la cantidad

de catalizador dentro de ciertos límites, llegando finalmente a un valor máximo, que ya no se altera aumentando más la cantidad de catalizador.

5) No alteran el estado final en las reacciones de equilibrio. Únicamente aceleran la reacción si ésta tarda en producirse.

Sobre su actuación en las reacciones químicas hay varias teorías, pero ninguna de ellas explica satisfactoriamente todas sus propiedades, ni conoce exactamente su mecanismo. Se ha dicho que si se conocieran exactamente los fenómenos catalíticos la ciencia química estaría llegando a su límite. Enunciáramos aquí brevemente las teorías más usuales:

TEORIA QUIMICA: Supone que el catalizador se combina con uno de los reactivos y después ya juntos, reaccionan con el otro reactivo, efectuando la reacción con mayor velocidad de la que se efectuaría con sólo los dos reactivos.

TEORIA FISICO-QUIMICA: Parece ser la más satisfactoria y explica el fenómeno diciendo que la superficie del catalizador orienta las moléculas de los reactivos, de manera que, presenten libre la parte activa; con esto los choques son más frecuentes y la reacción más rápida. Explica satisfactoriamente las reacciones de Química Orgánica y Bioquímica.

TEORIA FISICA: a) Las superficies libres del catalizador absorben los reactivos y acercan las moléculas de uno y otro, facilitando la reacción.

b) El catalizador absorbe calor, producido en la reacción, y lo cede a los átomos que necesitan mayor activación y en esta forma aumenta la velocidad de reacción.

Hay otros cuerpos que aunque no son catalizadores, si ayudan al catalizador a efectuar rápidamente la reacción. Se llaman gérmenes activadores y son promotores de la reacción, pues aceleran notablemente la velocidad de la misma. En el campo de los promotores los primeros investigadores fueron Bosch y Mittasch (4) y también Ipatieff (5). El que el promotor puede tener acción catalítica diferente de la del catalizador, fué demostrado por Ipatieff y Matov (6).

Al contrario que los anteriores, existen otros cuerpos que en cantidades muy pequeñas, paralizan total o parcialmente la acción de los catalizadores; a éstos cuerpos se les llama comúnmente VENENOS y se supone que se adhieren íntimamente a la superficie del catalizador e impiden con esto su contacto con los cuerpos reaccionantes.

Existe un tipo especial de catalizadores llamados Autocatalizadores. Consisten en que la reacción puede ser catalizada por uno de los productos de la misma. En este caso no hay catalizador al principio de la reacción (7).

En la actualidad el campo de la catálisis se ha extendido a toda la industria y así tenemos industrias de la talla de la del H_2SO_4 , del NH_3 y del HNO_3 , que son básicamente catalíticas; igual puede decirse de las industrias derivadas de las enzimas (8) y como se verá adelante, la catálisis ha llegado a invadir la Química Analítica, pues muchas reacciones específicas se basan en ella.

REACCIONES CATALITICAS Y SU APLICACION A LA QUIMICA ANALITICA.

Se llaman reacciones catalíticas aquellas que se verifican con el concurso de un catalizador. Pueden ser de dos tipos:

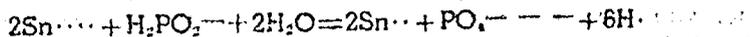
REACCIONES CATALITICAS HOMOGENEAS.—Se dice que una reacción es homogénea, el catalizador y las sustancias reaccionantes y resultantes están físicamente en el mismo estado o fase. Prácticamente sólo tienen lugar en los gases y líquidos, pues en cosa conocida que en el caso de sólidos, cada uno constituye una fase. Entre éstas tenemos: a) Reacciones Homogéneas Catalíticas en cadena, b) Reacciones Homogéneas de Gas y Vapor, c) Reacciones Homogéneas en fase líquida, d) Reacciones Hidrolíticas, etc.

REACCIONES CATALITICAS HETEROGENEAS.—En estas reacciones, el catalizador y las sustancias reaccionantes y resultantes están en diversas fases, como ejemplo de éstas tenemos la Hidrogenación de Grasas con Pd y Rh a baja temperatura en lugar del catalizador común de Niquel. En ésta el hidrógeno está en fase gaseosa y los demás reactivos en fase líquida o fases líquidas. (9).

Hay reacciones que usan un número bastante grande de elementos para catalizar y otras únicamente pueden llevarse a cabo con los elementos de un cierto grupo o con uno en particular y éstas son las que presentan utilidad en la Química Analítica ya que puede identificarse el elemento catalizador por la velocidad de reacción. Como dato de orientación veremos algunas de ellas:

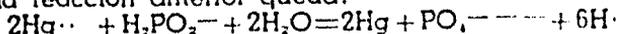
RECONOCIMIENTO DEL Hg POR REDUCCION CATALITICAMENTE APERADA DE LAS SALES DE Sn... (10).

Las sales de Sn^{++} son reducidas a sales Sn^{+} por los hipofosfitos:



Sin embargo esta reacción se verifica muy lentamente. En cambio si agregamos sales de Hg⁺⁺ la reacción se acelera notablemente (11), porque las sales de Hg⁺⁺ que también reaccionan con el ácido hipofosfórico, activan la reducción del Sn⁺⁺⁺⁺ a divalente.

Así la reacción anterior queda:

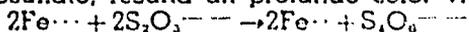


Este efecto de aceleración es causado por cantidades muy pequeñas de Hg y por consiguiente su presencia puede ser determinada por la existencia de sales de Sn⁺⁺ después de la reacción, éstas a su vez se reconocen por la reacción de la cacotolina (13)

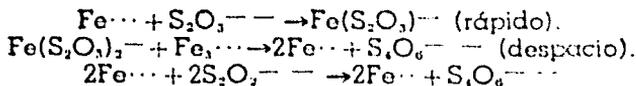
Esta reacción la interfieren Pb, Au y Cu, y su límite de identificación es de 0.1γ de Hg en 1 ml de solución problema.

RECONOCIMIENTO DEL CU POR ACELERACION CATALITICA ENTRE Fe⁺⁺⁺ Y TIOSULFATO. (20).

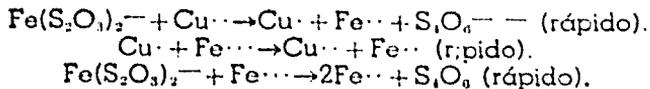
Cuando una solución de una sal férrica reacciona con una solución de un tiosulfato, resulta un profundo color violeta no estable



El color intermedio es el formado por un complejo violeta Fe(S₂O₃)₂⁻, ya que la reacción tiene lugar en dos pasos (14). En el primero se consumen los reactivos dando el complejo y en el segundo con más iones Fe⁺⁺⁺ se completa la reacción:



Las sales de Cu aceleran la segunda reacción parcial y por lo mismo suben la velocidad de la total (15). Debido a esto, el color violeta formado desaparece más rápidamente en presencia de Cu⁺⁺, y la reacción se supone que tendría la forma:

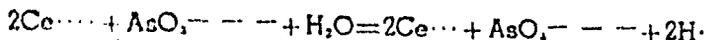


Esta reacción se controla usando CNS⁻ que produce un color rojo con Fe⁺⁺⁺ y que desaparecerá cuando la reacción sea total.

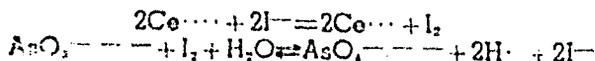
El límite de identificación es de 0.02γ de Cu en 100 ml de la solución problema. Si se nota que el agua y los reactivos contienen Cu, la reacción será siempre positiva y para evitarlo se remueven las trazas de Cu con CaF₂ (16).

RECONOCIMIENTO DEL ION I⁻ POR MEDIO DE LA ACELERACION CATALITICA DE LA REDUCCION DE LAS SALES DE Ce⁺⁺⁺ (17).

La reducción de las sales de $Ce\cdots$ por el ión arsenito en solución ácida:

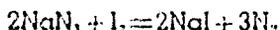


es una reacción muy lenta. Se sabe que la reacción ha terminado porque desaparece el color amarillo de la solución de sal Cérica. Los Yoduros aceleran la reacción y se pueden determinar por reacción catalítica, pequeñas cantidades de los mismos (10). Las reacciones son entonces:



Interfieren Cloruros, Bromuros y Sulfatos alcalinos cuando van a ser determinados los yoduros en cantidades muy pequeñas. Interfieren también otras sustancias por dar color similar al de la solución de la sal de $Ce\cdots$. El límite de identificación es de 0.05γ de KI en 10 ml.

RECONOCIMIENTO DE COMPUESTOS AZUFRADOS POR CATALISIS DE LA REACCION: YODO-AZIDA (19). La reacción:



es catalizada por sulfuros insolubles o solubles y por tiosulfatos y tiocianatos, etc. La presencia de pequeñísimas cantidades de compuestos que contienen azufre en esta forma activa, se revela por la evolución de burbujas de nitrógeno. Se aplica a los tiosulfatos únicamente en ausencia de sulfuros y tiocianatos. El límite de identificación de esta reacción es de 0.15γ de Tiosulfato de sodio por ml.

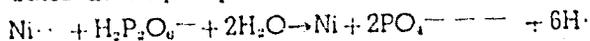
PRUEBAS CATALITICAS PARA LOS METALES DEL GRUPO DEL PLATINO:

a)—Por condensación de Hidrógeno en metal finamente dividido (20).

El Iridio, el Paladio, el Platino y el Rodio condensan hidrógeno en su superficie por adsorción y catalizando su combinación con el oxígeno del aire. Bajo condiciones propias, el calor producido es suficiente para producir la inflamación (21).

b)—Por reducción inducida de las sales de Niquel (22).

El hipofosfito de sodio actúa muy despacio con las soluciones acuosas de sales de Niquel para dar Niquel metálico:

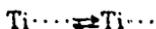


esta reacción se acelera notablemente por la presencia de Pd ó algún otro metal de este grupo (23). La reacción puede dar Pd coloidal y desprende hidrógeno. El límite de identificación es de 0.0025γ de Pd en un ml.

CATALISIS DE LA REDUCCION DE LOS MOLIBDATOS CON EL CO (24).

El CO y el H reducen soluciones ácidas de Molibdato y Fosfomolibdato pero muy despacio. En presencia de Pt o Pd se acelera la reacción (25), especialmente en el caso de los fosfomolibdatos y resulta un óxido de molibdeno o "azul de molibdeno" En contraste al H, el CO puede reducir únicamente soluciones ácidas de Pd, a Pd metálico, probablemente el Pd adsorbe al CO y lo hace más reactivo por la mayor superficie de contacto. Así se pueden determinar cantidades muy pequeñas de Pt. El límite de la reacción es de 0.025 γ de Pd por ml.

RECONOCIMIENTO DEL TITANIO POR CATALISIS.—Una gota de la solución problema se trata con Azul de Metileno y Zn metálico (26). La decoloración del Azul de Metileno es catalíticamente acelerada por el Titanio.



Una comparación con otra prueba en blanco hace el efecto evidentemente diferente. Límite de identificación: 0.05 γ de Ti por ml. y puede hacerse en presencia de Hierro, Cromo, Uranio y Manganeso.

Podemos mencionar también la acción del Bi en la reducción del Pb en solución alcalina por Estannito de Sodio (27).

Hay otras reacciones que también tienen como base la catálisis aún cuando el elemento buscado es otro. Así tenemos por ejemplo: la oxidación catalizada de la fenoltaleína básica (28) por H₂O₂. Límite de identificación: 0.04 γ de Peróxido de Hidrógeno en 0.04 ml. de solución problema.

Vistos los ejemplos anteriores es fácil ver el papel tan importante de la catálisis en la Química Analítica.

CAPITULO II.

LA ACCION CATALITICA DEL ORO EN LA OXIDO-REDUCCION DE SULFATO FERROSO Y NITRATO DE PLATA.

En 1937 Krumholz y Watzek (29), publicaron haber encontrado una reacción enormemente sensible para comprobar la presencia de huellas de Oro en solución acuosa, basada en la influencia catalítica del Oro en la reacción que se produce entre una sal de Plata disuelta y Sulfato Ferroso, reacción que conduce a la formación de Plata metálica.

Se conocían, en ese entonces, varias reacciones en las que la presencia de un metal ejerce una acción catalítica en una reacción de óxido-reducción (ver Cap. I), pero esta reacción catalítica del Oro merece un interés especial porque se diferenció de las antes conocidas por dos fenómenos especiales:

1o.—La sensibilidad de la reacción de Oro, según las indicaciones de los mencionados autores es, en cifras redondas, mil veces mayor que la sensibilidad de las otras reacciones conocidas; mientras que en éstas el límite se halla a 10^{-3} hasta 10^{-9} molar (reacción fuerte y absolutamente segura o reacción todavía reconocible pero ya no muy definida). En el caso del Oro los mismos límites se hallan a 10^{-11} y 10^{-12} molar respectivamente.

2o.—En las reacciones anteriores la acción catalítica se manifiesta en una aceleración de la reacción fundamental, mientras que, en el caso del Oro, la diferencia está en la forma que presenta la Plata reducida: Sin presencia de Oro se forman laminillas relativamente grandes de Plata, las cuales por sus dimensiones tienen el brillo característico del metal, en tanto que, en presencia de Oro, se forma un gran número de partículas sumamente finas, que, en esta forma, presentan el aspecto de una suspensión negra.

Los mismos autores mencionan la dificultad que han tenido para resolver un serio problema, cuya importancia es evidente para todos los que tengan alguna experiencia en trabajos microquímicos: no les ha sido posible excluir la posibilidad de que la misma

scl de Plata, el nitrato, que ellos usaron, haya contenido Oro en una proporción aproximadamente igual al límite de sensibilidad encontrado. Para "purificar" la solución de Plata usada, la agitaron con Carbón activo, esperando que de este modo, se reduciría preferentemente el Oro, metal más noble; al mismo tiempo se redujo, en los ensayos que ellos practicaron, una cantidad determinada de Plata, de modo que, la solución de Plata perdió algo como un 10% de su contenido; y los autores calculan a base de los potenciales electrolíticos conocidos de los metales (el potencial del Oro no se conoce sino aproximadamente) que la relación entre Plata y Oro en la solución final debería hallarse, en los ensayos llamados "en blanco" muy cerca de la concentración límite de Oro.

Por esta razón F. L. Hahn, en un trabajo que se halla en impresión en *Mikrochimica Acta*, usó otro procedimiento de purificar las soluciones; agregando pequeñas cantidades de Solución Ferrosa a la de Plata y viceversa, se precipitaron en ambas soluciones cantidades algo mayores de Plata metálica, y en este caso en forma de cristallitos relativamente grandes, fáciles de eliminar por una filtración ordinaria. Era de esperar que con este método se lograra la eliminación no solamente del Oro disuelto en las soluciones Reactivo, porque el exceso importante de plata metálica debía englobar y envolver el Oro metálico formado por reducción, de modo que ya no se llegaba al equilibrio entre los dos metales y sus sales disueltas, sino a la eliminación completa del Oro, porque, progresando la precipitación, las capas exteriores del precipitado deben consistir de Plata cada vez más exenta de Oro, y, finalmente, libres del metal más noble por completo; era de esperar además que al mismo tiempo se precipitasen, también englobados por Plata metálica pura, todos los gérmenes de cristalización, de cualquier naturaleza que sean, en tanto que en los ensayos de Krumholz y Watzek que filtraron sus soluciones para eliminar el Carbón activo a través de una placa porosa de cristal, existía evidentemente la posibilidad de que partículas sólidas, microscópicas o submicroscópicas, pasaron los poros de ésta.

Efectivamente en estos ensayos, practicados por Hahn, la sensibilidad de la reacción bajó a los límites acostumbrados para tales reacciones, de 10^{-3} a 10^{-11} molar. Para explicar este fenómeno, Hahn sugirió, a título de hipótesis directiva de futuros trabajos, la explicación de que, lo que es activo en la catálisis de referencia, no es el Oro disuelto, sino el Oro metálico que se halla en repartición finísima sobre la superficie de gérmenes de por sí inactivos, microscópicos o ultramicroscópicos, es decir, suspendidos o coloidales.

Para comprobar la exactitud de esta hipótesis, que efectiva-

mente se comprobó en los ensayos, tema de este estudio, se observaron, los efectos que produce una precipitación mínima, prácticamente invisible, de Sulfato de Bario en la mezcla reaccionante. Es decir, se estudiaron los fenómenos observables y el límite de sensibilización de la reacción que se produce entre Sulfato Ferroso y Nitrato de Plata en ausencia y en presencia de Oro y, en ambos casos, en presencia y en ausencia de gérmenes de Sulfato de Bario con el efecto ya mencionado de que se comprobó la acción de estos últimos gérmenes. La sensibilidad de la reacción subió nuevamente a 10^{11} a 10^{12} molar, a pesar de que ahora se usaron soluciones de reactivos exentos con toda seguridad de Oro.

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

PHYSICS DEPARTMENT

PHYSICS 311

LECTURE 1

MECHANICS

1.1 Kinematics

1.2 Dynamics

1.3 Energy

PARTE EXPERIMENTAL

CAPITULO III

INCREMENTO DE LA SENSIBILIDAD DE ESTA REACCION POR LA PRESENCIA DE GERMESES INDIFERENTES.

Se ha visto en las páginas anteriores la reacción que se lleva a cabo entre el Sulfato Ferroso y el Nitrato de Plata, actuando como catalizador el oro. Ahora se verá la acción del $BaSO_4$, (que se forma al añadir a los activos $Ba(NO_3)_2$) y que como se sabe es un germen indiferente en dicha reacción. En la presente tesis se trata de demostrar que el $BaSO_4$, actúa como promotor de reacción y aumenta la sensibilidad de la misma, haciendo con ello más fácil la identificación del oro y cuando éste está presente en cantidades ínfimas.

Para mayor claridad de este capítulo se hará una división del mismo en:

- 1) Preparación y purificación de las soluciones.
- 2) Ensayos para encontrar el punto óptimo en Bario.
- 3) Ensayos Cualitativos.
- 4) Ensayos Cuantitativos.

PREPARACION Y PURIFICACION DE LAS SOLUCIONES.

a).—PREPARACION:

A.—Solución aproximadamente N/10 de Sulfato Ferroso.....
($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) en Acido Sulfúrico aproximadamente Normal.

Peso Molecular del Sulfato Ferroso: 278.

Solución N/10 de Sulfato Ferroso: 27.8 g/l.

Peso Molecular de Acido Sulfúrico: 98.

Solución N/10 de Sulfato Ferroso: 27.8 g/l.

Se preparó medio litro de solución y esto se hizo de la siguiente manera: 25 g. de Acido Sulfúrico (Q. P. DuPont) se agregaron lentamente a 250 ml de agua destilada; después de enfriados, se disol-

vieron en esta solución 14 g. de Sulfato Ferroso (Mallinckrodt), se pasó la disolución a un matraz aforado de 500 ml y se llenó hasta la marca.

B.—Solución aproximadamente N/10 de Nitrato de Plata... (AgNO₃).

Peso Molecular del Nitrato de Plata: 176.

Solución N/10 de Nitrato de Plata: 18 g/l.

Se preparó también medio litro de esta solución de la siguiente manera: 9 g. de Nitrato de Plata (Merck & Co. Inc.) se disolvieron en un matraz aforado de 500 ml, llenando hasta la marca con agua destilada y agitando. De esta manera la solución obtenida es aproximadamente N/10.

C.—Solución aproximadamente 1/20 molar de Nitrato de Bario (Ba(NO₃)₂).

Peso Molecular del Nitrato de Bario: 261.

Solución aproximadamente 1/20 molar de Nitrato de Bario: 13 g/l.

Se prepararon 100 ml de solución de la siguiente manera: 13 g. de Nitrato de Bario (Mallinckrodt) se colocaron en un frasco de tapón esmerilado y se agregaron 50 ml. de agua, agitando hasta su total disolución. Se pasó esta solución a una probeta de 100 ml. y se llenó hasta la marca agitando después para homogeneizar. Se regresó finalmente al frasco de tapón esmerilado de donde se tomó para su uso.

Esta solución se utiliza como solución madre, diluyendo en cada caso hasta donde sea necesario.

D.—Solución de Cloro Aurato Sódico, (NaAuCl₄·2H₂O).

Peso Molecular del Cloro Aurato Sódico: 398.

Se pesaron 64.5 mg (0.162 mol) y se pusieron en un frasquito de 10 ml. Se agregaron 8 ml de agua destilada y en esta forma se tuvo una solución:

A) $2 \cdot 10^{-3}$ molar.

Esta solución es de color amarillo bastante fuerte y quedó completamente transparente, esta solución es estable durante bastante tiempo. De ésta se tomó 0.1 ml. y se disolvió en 100 ml. de agua destilada. En esta forma se preparó una solución:

B) $2 \cdot 10^{-3}$ molar.

Esta solución presentaba un color ligeramente amarillo y era

completamente transparente. Esta solución es estable durante algunas horas y después se pierde.

De la solución anterior se tomó 1 ml. y se disolvió en 100 ml. de agua destilada, resultando así una solución de concentración:

C) 2.10^{-7} molar.

Esta solución presentaba un ligerísimo color amarillo y era transparente; se preparó siempre en el momento de usarse, pues se pierde rápidamente y es la que se usó en los ensayos.

En la preparación de todas las soluciones anteriores la pesada requiere una exactitud buena, pero sin necesidad de hacerla en la balanza analítica ni de tomar demasiadas precauciones ya que en este caso no se trata de soluciones valoradas.

OBSERVACIONES:

La temperatura a la cual se operó en todas las operaciones anteriores fué de 25°C .

La solución de Nitrato de Plata quedó incolora y transparente; la sal se disolvió totalmente.

La solución de Sulfato Ferroso tenía una coloración verde ligera y también era transparente. La sal se disolvió totalmente.

La solución de Nitrato de Bario quedó transparente e incolora y la sal se disolvió totalmente.

En los ensayos del subcapítulo 4 vamos a hacer pruebas cuantitativas que requieren la titulación de los reactivos; para hacer ésta es necesario preparar las siguientes soluciones:

E.—Solución de Tiocianato de Amonio Aproximadamente N/10.

Peso Molecular del Tiocianato de Amonio: 76.124.

Solución N/10 de Tiocianato de Amonio: 7.613 g/l.

Se colocaron 3.31 g. (pesados en balanza analítica) de Tiocianato de Amonio (NH_4SCN) (Mailinckrodt) en un matraz aforado de 500 ml., se añadieron 300 ml. de agua destilada y se agitó hasta total disolución (a la cual se llegó fácil y rápidamente), una vez disuelto se aforó hasta la marca; la solución quedó incolora.

F.—Solución de Permanganato Potásico aproximadamente N/10.

Peso Molecular del Permanganato Potásico (KMnO_4): 158.026.

Solución N/10 de Permanganato Potásico: 3.95 g/l.



Se colocaron 2 g. de Permanganato Potásico (Mallinckrodt) en un matraz aforado de 500 ml., se agregaron 300 ml. de agua destilada y se agitó hasta total disolución (lo que se logró con bastante facilidad) después se aforó a 500 ml. y se guardó en un frasco de color ámbar.

La solución quedó con su coloración violeta característica.

G.—Solución indicador para titular Plata.

Se colocaron 100 ml. de agua destilada en un Erlenmeyer de 250 ml. y se agregó alumbre de hierro ($\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) (Merck & Co. Inc.) hasta tener una solución saturada, decantando después para separar los cristales que quedaron en el fondo. La solución tomó un color café amarillento, y para decolorarla se agregó Acido Nítrico (Q. P. DuPont) hasta que se logró este objeto, quedando su color amarillo pálido.

b).—PURIFICACION DE LAS SOLUCIONES.—Hechas las soluciones anteriores se procedió a hacer su purificación, que consiste en agregar Nitrato de Plata al Sulfato Ferroso y viceversa, provocando con esto una pequeña precipitación que engloba las partículas de oro que pueden traer los reactivos. Hecho el tratamiento, las soluciones quedan totalmente exentas de oro.

Se procedió de la siguiente manera:

Las soluciones se trasladaron a sendos matraces Erlenmeyer de 1000 ml Pyrex, y que posteriormente se taparon con vasos Pyrex de 100 ml. Hecho lo anterior, se pusieron ambos matraces a Baño maría y se añadió un ml. de la solución de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a la solución de AgNO_3 , y un ml. de la mezcla ahora formada se pasó al matraz que contenía la solución de la sal de hierro.

En la solución de AgNO_3 se observó la formación de un precipitado blanco muy fino que apareció aproximadamente después de 7 minutos de digestión a Baño maría, y que, después de pasar un rato mayor de digestión, se iba al fondo y al mismo tiempo se transformaba de color hasta llegar al gris.

Una parte del precipitado anterior se adhirió a las paredes del matraz y en esta forma entorpeció la visibilidad.

En la solución de Sulfato Ferroso el precipitado formado fué aparentemente en menor cantidad y de color amarillo verdoso, de forma pulverulenta; también este precipitado después de algunos minutos de digestión sedimentaba.

Se procedió agitando frecuentemente (cada tres minutos) y transcurridos unos 30 minutos el líquido de ambas soluciones quedó completamente clarificado.

Una vez alcanzada la clarificación, se repitió la operación indicada, pasando 1 ml. de la solución de la sal de hierro a la de AgNO_3 , y viceversa. Se observó el mismo fenómeno que en el caso anterior.

Se tuvo también en este caso la formación del precipitado suspendido al principio y después de la formación de laminillas de polvo en cada caso, provocados por la digestión.

Después de 30 minutos y cuando las soluciones se habían clarificado nuevamente, se procedió a hacer el tercer canje idéntico a los anteriores. En la solución de la sal de Plata se observó la formación de capas integradas por conglomerados de laminillas y que se quedaban flotando en la superficie. También se observó un incremento en su cantidad. El precipitado que había en la sal de Hierro, quedó en la misma forma pero aumentó ligeramente de volumen.

.. Después de esperar 30 minutos y cuando ya se había clarificado nuevamente, se procedió a hacer el cuarto canje, en la misma forma que los anteriores. Se continuó también el agitamamiento.

.. Transcurrida otra media hora el líquido clarificó y se hizo el quinto canje. Los precipitados incrementaron ya poco y después de 30 minutos de reposo quedaron completamente claros, entonces se dejaron en reposo durante 43 horas.

Es de anotar, que las últimas partes de plata metálica que se formaron en la solución de Hierro, durante este tiempo de reposo, eran más gruesas que las primeras, pareciéndose a las laminillas formadas en la solución de Plata.

La pipeta de 1 ml. usada para hacer los canjes mencionados quedó con las paredes cubiertas por una ligera capa de color grisáceo, muy parecida a la que se forma en las paredes del matraz que contiene la solución de Plata.

Después de las 43 horas que las soluciones se tuvieron en reposo, el precipitado incrementó ligeramente y se formaron capas por aglomeración de laminillas, pero al mismo tiempo quedaron algunas laminillas sin modificar. Tanto las capas como las laminillas eran de un color blanco argénteo y ligeramente grisáceo.

Después de todo lo anterior, se filtraron las soluciones, recibéndolas en frascos previamente lavados a la perfección. Los frascos usados eran de color ambar y el tapón de los mismos de rosca y hecho totalmente de plástico. Para filtrar se usaron papeles filtros cualitativos W. & R. Balston Ltd. de 11 cm. de diámetro, y el filtrado se hizo en la forma corriente y usando las primeras

partes del filtrado únicamente para lavar los frascos y después despreciándolas. El resto del filtrado se recojió directamente en los frascos antes mencionados.

Hecho lo anterior se dejaron las soluciones nuevamente en reposo por si continuaba la precipitación; después de 240 horas (10 días), se pudo observar que la solución de AgNO_3 había precipitado todavía un poco con formación de laminillas.

El volumen del nuevo precipitado era pequeño en comparación con el obtenido anteriormente.

Se filtró nuevamente y para ello se usó igual papel filtro que en el caso anterior, despreciando también las primeras partes del filtrado. Una vez filtrada la solución se regresó a su frasco color ambar.

ENSAYOS PARA ENCONTRAR EL PUNTO OPTIMO EN BARIO.

Estos ensayos tienen como objeto encontrar la concentración de Bario que mejor ayuda a la actuación del oro como catalizador de la reacción, y para ello es necesario que la cantidad de BaSO_4 formado no sea en tal forma grande que entorpezca la visualidad, ni tampoco que sea tan pequeña que no alcance a cumplir su papel de promotor.

Para hacer estos ensayos se colocan los reactivos sin catalizador y se añade una cantidad variable de solución de Nitrato de Bario; el ácido sulfúrico contenido en la solución de la sal de Hierro precipita el Ba en forma de sulfato y según sea la cantidad añadida de solución de Nitrato de Bario así será el volumen del precipitado formado.

TECNICA: Se hicieron estos ensayos en tubos Pyrex con las soluciones problema y un tubo testigo; éste se preparó en la siguiente forma:

2 ml de agua destilada.

2 gotas de solución de Nitrato de Plata,

y después añadiendo rápidamente con una pipeta 1 ml de la solución de Sulfato Ferroso; en éste se formaron laminillas de tamaño bastante considerable y de brillo argénteo, éstas, después de un reposo de aproximadamente $\frac{1}{4}$ de hora, precipitan, dejando transparente el líquido. En el caso de los problemas, se prepararon éstos poniendo en el tubo:

2 ml de agua destilada.

2 gotas de la solución de Nitrato de Plata.

1 gota de la solución de Nitrato de Bario.

Esta última preparada como se indica a continuación.

Después se añadió rápidamente 1 ml de la solución de Sulfato Ferroso con una pipeta, introduciéndola rápidamente en el líquido y soplando bastante, se hizo en esta forma la agitación para dispersar convenientemente el precipitado de $BaSO_4$ que se formó.

DIFERENTES SOLUCIONES DE NITRATO DE BARIO.—A partir de la solución madre se prepararon las siguientes soluciones:

Ensayo No. 1.—

1.—	Se usó la solución madre.	1/20 molar.
2.—	1 ml de la sol. madre en 1 ml. de agua destilada.	1/40 molar.
3.—	1 ml de la sol. madre en 2 ml de agua destilada.	1/60 molar.
4.—	1 ml de la sol. madre en 3 ml de agua destilada.	1/80 molar.
5.—	1 ml de la sol. madre en 4 ml de agua destilada.	1/100 molar.
6.—	1 ml de la sol. madre en 5 ml de agua destilada.	1/120 molar.
7.—	1 ml de la sol. madre en 6 ml de agua destilada.	1/140 molar.
8.—	1 ml de la sol. madre en 7 ml de agua destilada.	1/160 molar.
9.—	1 ml de la sol. madre en 8 ml de agua destilada.	1/180 molar.
10.—	1 ml de la sol. madre en 9 ml de agua destilada.	1/200 molar.
11.—	1 ml de la sol. madre en 10 ml de agua destilada.	1/220 molar.
12.—	1 ml de la sol. madre en 11 ml de agua destilada.	1/240 molar.
13.—	1 ml de la sol. madre en 20 ml de agua destilada.	1/420 molar.
14.—	1 ml de la sol. madre en 30 ml de agua destilada.	1/620 molar.
15.—	1 ml de la sol. madre en 40 ml de agua destilada.	1/820 molar.
16.—	1 ml de la sol. madre en 50 ml de agua destilada.	1/1020 molar.
17.—	1 ml de la sol. madre en 60 ml de agua destilada.	1/1220 molar.
18.—	1 ml de la sol. madre en 70 ml de agua destilada.	1/1420 molar.

OBSERVACIONES:

- 1.—Se formaron laminillas grandes. El precipitado de $BaSO_4$ excesivo.
- 2.—Se formaron laminillas grandes. El precipitado de $BaSO_4$ excesivo.
- 3.—Se formaron laminillas grandes. Precipitado de $BaSO_4$ excesivo.
- 4.—Las laminillas eran más pequeñas. El precipitado fué muy grande.
- 5.—Las laminillas eran más pequeñas. El precipitado fué muy grande.
- 6.—Laminillas muy pequeñas. Precipitado bastante grande.
- 7.—Laminillas muy pequeñas. Precipitado bastante grande.
- 8.—Laminillas muy pequeñas. Precipitado bastante grande.
- 9.—Se formó polvo argénteo. El precipitado era ligeramente grande.
- 10.—Se formó polvo argénteo. El precipitado era ligeramente grande.
- 11.—Polvo argénteo. Precipitado ligeramente grande.
- 12.—BUEN PUNTO. El polvo argénteo muy fino y adsorbido al $BaSO_4$.
- 13.—BUEN PUNTO. El polvo muy fino y adsorbido al precipitado.

14.—BUEN PUNTO. El polvo argénteo muy fino y adsorbido al precipitado.

15.—Igual al testigo

16.—Igual al testigo.

17.—Igual al testigo.

18.—Igual al testigo.

Los mejores puntos fueron los correspondientes a los tubos: 12, 13 y 14 y por consiguiente se hizo un nuevo ensayo tomando como base estos puntos y para afinar hasta encontrar el mejor.

Ensayo No. 2.

1.—1 ml de la sol. madre en 10 ml de agua destilada.	1/220 molar.
2.—1 ml de la sol. madre en 11 ml de agua destilada.	1/240 molar.
3.—1 ml de la sol. madre en 12 ml de agua destilada.	1/260 molar.
4.—1 ml de la sol. madre en 13 ml de agua destilada.	1/280 molar.
5.—1 ml de la sol. madre en 14 ml de agua destilada.	1/300 molar.
6.—1 ml de la sol. madre en 15 ml de agua destilada.	1/320 molar.
7.—1 ml de la sol. madre en 16 ml de agua destilada.	1/340 molar.
8.—1 ml de la sol. madre en 17 ml de agua destilada.	1/360 molar.
9.—1 ml de la sol. madre en 18 ml de agua destilada.	1/380 molar.
10.—1 ml de la sol. madre en 19 ml de agua destilada.	1/400 molar.
11.—1 ml de la sol. madre en 20 ml de agua destilada.	1/420 molar.
12.—1 ml de la sol. madre en 21 ml de agua destilada.	1/440 molar.
13.—1 ml de la sol. madre en 22 ml de agua destilada.	1/460 molar.
14.—1 ml de la sol. madre en 23 ml de agua destilada.	1/480 molar.
15.—1 ml de la sol. madre en 24 ml de agua destilada.	1/500 molar.
16.—1 ml de la sol. madre en 25 ml de agua destilada.	1/520 molar.
17.—1 ml de la sol. madre en 26 ml de agua destilada.	1/540 molar.
18.—1 ml de la sol. madre en 27 ml de agua destilada.	1/560 molar.
19.—1 ml de la sol. madre en 28 ml de agua destilada.	1/580 molar.
20.—1 ml de la sol. madre en 29 ml de agua destilada.	1/600 molar.
21.—1 ml de la sol. madre en 30 ml de agua destilada.	1/620 molar.

Hecho el ensayo anterior se comprobó minuciosamente en cual se obtienen los mejores resultados, y el punto óptimo se encontró en el tubo No. 12 del presente ensayo. Por consiguiente todas las pruebas posteriores se harán calculando la cantidad de Bario de manera que sea la que aquí se indica.

ENSAYOS CUALITATIVOS PARA ENCONTRAR EL LIMITE DE REACCION.

Una vez que se ha encontrado el punto óptimo en Ba, se hicieron ensayos con el objeto de ver la sensibilidad de la reacción primeramente sin Ba y después con Ba.

Para hacer estos ensayos se pone la cantidad indicada en Ba.

se agrega agua destilada, los reactivos y el Au que actúa como catalizador.

Ensayo No. 1.

En dos tubos Pyrex se colocaron:

10 ml de agua destilada.

0.5 ml de solución de Nitrato de Plata.

5 gotas de la solución de Ba indicada.

Después se añadió: a un tubo de estos marcado como 1): 0.5 ml de la solución C de Au, para tener una concentración 10^{-8} molar; al otro marcado con 2): una gota de la solución de Au, para tener una concentración de 10^{-9} molar de Au.

En otros dos tubos Pyrex se repitió el ensayo en la misma forma pero sin añadir solución de Ba. Estos otros tubos se marcaron como 3) y 4). A los 4 tubos se les añadió rápidamente 1 ml de la solución de Sulfato Ferroso, y se agitó introduciendo la pipeta en el líquido y soplando durante algún tiempo.

OBSERVACIONES:

Tubo 1.—(Au: 10^{-8} molar y con Ba). Se formó un enturbiamiento gris bastante intenso y que se mantuvo en suspensión sin formar ningún precipitado.

Tubo 2.—Au: 10^{-9} molar y con Ba). Se formó un enturbiamiento gris bastante perceptible y que se mantuvo en suspensión.

Tubo 3.—Au: 10^{-8} molar y sin Ba). Se formó un ligero enturbiamiento de color gris y de partículas muy finas. Una parte del mismo se fué al fondo quedando precipitado.

Tubo 4.—(Au: 10^{-9} molar y sin Ba). Se formó un ligero precipitado integrado en su totalidad por laminillas de brillo argénteo.

De lo visto en este ensayo podemos concluir que la sensibilidad de la reacción cuando no está presente el Ba es MENOR, ya que cuando la concentración alcanza 10^{-8} molar la reacción es perceptible ya sea con Ba o sin él, pero a una concentración 10 veces menor o sea 10^{-9} molar la sensibilidad de la reacción sin Ba es notablemente menor casi (casi nula) mientras que con el Ba todavía puede apreciarse la reacción.

Ensayo No. 2.

Esencialmente se trata de una repetición del No. 1, que se hizo procurando afinar hasta donde sea posible la cantidad total del líquido, de modo que con las 5 gotas de solución de Ba, que se añaden, corresponda a 10 ml exactamente.

Se colocaron en dos tubos de ensayo:

- 9.25 ml de agua destilada.
- 0.5 ml de solución de Nitrato de Plata.
- 0.25 ml de solución de Nitrato de Bario (la indicada).

De éstos al 1) se le añadió: 1 gota de solución de Au $2 \cdot 10^{-6}$ molar y, al 2): 1 gota de solución de Au $2 \cdot 10^{-7}$ molar (solución C).

En otros dos tubos se pusieron:

- 9.5 ml de agua destilada.
- 0.5 ml de solución de Nitrato de Plata y se les añadió Au como en el caso anterior y marcando los tubos como 3) y 4) respectivamente.

Después se les añadió Sulfato Ferroso y se agitó fuertemente.

Las observaciones y conclusiones fueron las mismas que en el caso anterior.

Ensayo No. 3.

En este ensayo se va a hacer menor la concentración en Au que se va a poner en los tubos. Estos se prepararon como sigue:

- 9.0 ml. de agua destilada.
- 0.5 ml. de Solución de Nitrato de Plata.
- 0.5 ml. de Solución de D de Au ($2 \cdot 10^{-9}$ molar).

(Esta solución de Au "D" se preparó colocando 1 ml. de la C en 100 ml. de agua destilada.) Del tubo se pasan 2 ml. a un tubo que se marca como 1) y se le añade una gota de Nitrato de Bario y 2 ml. a otro tubo que se marca como 2) y no se le agrega Bario.

Se prepararon también otros dos tubos en la siguiente forma: Se ponen en un tubo:

- 9.5 ml. de agua destilada.
- 0.5 ml. de solución de Nitrato de Plata.
- 0.05 ml. de solución D de Au (1 gota).

Del contenido de este tubo se pasan 2 ml. a un tubo marcado como 3) y otros 2 ml. a otro tubo marcado como 4). Al 3) se le agrega Ba.

Por último se añadió rápidamente 1 ml. de la solución de Sulfato Ferroso, introduciendo la pipeta en el líquido y soplando, así las tuvimos perfectamente agitadas.

OBSERVACIONES:

Tubo 1.—(Au: 10^{-10} molar y con Ba.) Se formó un precipita-

do blanco grisáceo integrado por laminillas de brillo argénteo y cuyo volúmen era bastante considerable.

Tubo 2.—(Au: 10^{-10} molar y sin Ba). Se formó un precipitado ligero de laminillas de plata de brillo argénteo.

Tubo 3.—(Au: 10^{-11} molar y sin Ba). Se formó un precipitado blanco de laminillas de brillo argénteo y cuyo volumen era bastante considerable.

Tubo 3.—Au: 10^{-11} molar y con Ba). Se formó un precipitado de laminillas de brillo argénteo y de volumen bastante menor que el anterior.

Otra vez se nota que la presencia de gérmenes de $BaSO_4$ produce un fenómeno más perceptible e intenso en la reducción de la plata.

Ensayo No. 4.

Después de haber encontrado que, en presencia de Au, los gérmenes de $BaSO_4$ intensifican la reacción notablemente, reduciendo mayor cantidad de plata, era preciso hacer ensayos comparativos, todos con gérmenes de $BaSO_4$, pero sin Au los unos y con Au los otros.

Con objeto de tener mayor exactitud, se preparó primero globalmente la solución de todos los tubos y luego se dividió.

Este ensayo consta de dos partes: A) Con $BaSO_4$, sin y con Au.

Se preparó la siguiente solución:

- 18 ml de agua destilada.
- 2 ml de solución de Nitrato de Plata.
- 0.3 ml de solución $1/200$ molar de Nitrato de Bario.

Con esta solución se llenan 4 tubos TESTIGO poniendo 2 ml en cada uno. Al sobrante (12 ml) se le agregaron 0.6 ml de Au $2 \cdot 10^{-10}$ molar (solución recién preparada) y de esta mezcla se pasaron 2 ml a cada uno de cinco tubos PROBLEMA: Au: 10^{-11} molar.

Después se agregó rápidamente a todos los tubos 2 ml de solución de Sulfato Ferroso y se agitó como se mencionó en los anteriores ensayos.

OBSERVACIONES: (Después de 10 minutos).

TUBOS TESTIGO.—Se formó un precipitado ligero de laminillas de plata.

TUBOS PROBLEMA.—Se formó un precipitado del mismo tipo que el de los testigos, pero en cantidad considerablemente mayor.

B) Con Au y sin y con BaSO_4 .

Se hizo el ensayo con la siguiente solución:

- 17 ml. de agua destilada.
- 2 ml. de solución de Nitrato de Plata.
- 1 ml. de Solución de Au $2 \cdot 10^{-10}$ molar.

Con esta solución se llenaron 4 tubos TESTIGO poniendo 2 ml. en cada uno de ellos.

Al sobrante (12 ml.) se agregó 0.2 ml. de solución $1/200$ molar de Nitrato de Bario y se distribuyó en 5 tubos PROBLEMA, poniendo 2 ml. en cada uno.

Después se añadieron rápidamente 2 ml. de Sulfato Ferroso en la forma antes mencionada.

OBSERVACIONES: (Después de 10 minutos).

TUBOS TESTIGO.—Se formó un ligero precipitado integrado en su totalidad por laminillas de plata.

TUBOS PROBLEMA.—Se formó un precipitado similar en su forma al anterior pero cuya cantidad era considerablemente mayor.

De lo visto en este ensayo se puede deducir que la sensibilidad de la reacción cuando está el Ba presente es mayor de 10^{-11} molar, mientras que cuando no existe, a esa concentración ya no hay reacción.

Ensayo No. 5.

Este ensayo como el anterior se va a dividir en dos partes y tiene por objeto observar como se verifica la reacción con y sin Ba, cuando la concentración es de 10^{-12} molar.

A).—Se hizo exactamente igual al No. 4 A), sólo agregando, en lugar de 0.6 ml. de solución de Au $2 \cdot 10^{-10}$ molar, únicamente dos gotas.

OBSERVACIONES: (después de 10 minutos).

TUBOS TESTIGO.—Se formó un ligero precipitado formado en su totalidad por laminillas de plata.

TUBOS PROBLEMA.—Se formó un precipitado similar en su forma al anterior pero cantidad que PARECIO a simple vista un po- mayor.

B).—Se hizo exactamente igual al No. 4 B), pero agregando, en lugar de 1 ml. de solución $2 \cdot 10^{-10}$ molar, únicamente tres gotas.

OBSERVACIONES: (después de 10 minutos).

TUBOS TESTIGO.—Se formó un ligero precipitado integrado en su totalidad por laminillas de plata.

TUBOS PROBLEMA.—Se formó un precipitado similar en su forma al anterior pero a simple vista PARECIO tener mayor volumen.

De lo visto anteriormente podemos deducir que estamos llegando al límite de la reacción con Ba, ya que la reacción a esta concentración más bien que positiva puede decirse que resultó dudosa.

Ensayo No. 6.—

Este ensayo va a tener por objeto ver si realmente se está llegando al límite de la reacción para lo cual se usa una concentración menor.

A.—Preliminar al ensayo se preparó una solución de Au nueva, poniendo 1 ml de la usada en los anteriores ensayos en 100 ml de agua destilada. El ensayo se hizo exactamente igual al No. 5 A), pero poniendo esta solución de Au en lugar de la anterior.

OBSERVACIONES: Después de 30 minutos en ambos casos las soluciones testigo quedaron iguales a las soluciones problema y ambas con un precipitado ligerísimo.

De aquí se puede deducir que a esta concentración la reacción ya no se verifica.

Veámos ahora el siguiente resumen a la vuelta.

RESUMEN DE LOS ENSAYOS CUALITATIVOS

ENSAYO No.	Concentración en Au	Resultado con Ba	Resultado sin Ba
1	10^{-8} molar Aproxmdte.	Positiva	Positiva
1	10^{-9} molar Aproxmdte.	Positiva	Negativa
2	10^{-8} molar	Positiva	Positiva
2	10^{-9} molar	Positiva	Negativa
3	10^{-10} molar	Positiva	Negativa
3	10^{-11} molar	Positiva	Negativa
4	10^{-11} molar exacta	Positiva	Negativa
5	10^{-12} molar exacta	Dudosa	Negativa
6	10^{-13} molar exacta	Negativa	Negativa

ENSAYOS CUANTITATIVOS PARA ENCONTRAR EL PUNTO OPTIMO DE LOS REACTIVOS.

Después de haber encontrado en los ensayos anteriores APROXIMADAMENTE el límite de la sensibilidad de la reacción estudiada bajo condiciones, seleccionadas hasta cierto punto arbitrariamente, era preciso idear un método que permitiera medir CUANTITATIVAMENTE las diferencias que se establecen entre ENSAYOS TESTIGO (sin Au) y ENSAYOS PROBLEMA (con diferentes concentraciones de Au); era de esperar que de tal modo pudieran encontrarse tal vez condiciones más favorables todavía, modificando la concentración de la plata u otros factores de los que depende la reacción.

Con este fin pueden medirse las cantidades de plata que, en tiempos iguales de reacción, se precipitan sin y con la presencia de Au, lo que se hace prácticamente titulando las cantidades de plata que, al terminarse la reacción, se hallan todavía disueltas.

Desde luego debe conocerse la concentración inicial de plata, que existe en la mezcla de reacción antes de que ésta se produzca, para poder calcular las partes reducida y conservada.

En los primeros ensayos se controló esta determinación, titulado además el hierro divalente: es obvio que la cantidad de plata reducida debe ser equivalente a la cantidad de hierro divalente, desaparecido por su oxidación al estado trivalente.

TITULACION DE LAS SOLUCIONES.

Para hacer estas titulaciones usamos soluciones previamente tituladas de:

a) Permanganato Potásico preparado como se indicó antes y titulado con ácido oxálico. Esta solución de KMnO_4 se encontró que tenía una normalidad de: 0.0962 N.

b) Tiocianato de Amonio preparado en la forma que se indicó antes y titulado con solución valorada de Nitrato de Plata y usando como indicador la solución que se preparó para tal fin anteriormente. Esta solución se encontró que tenía una normalidad de: 0.1082 N.

TITULACION DEL REACTIVO DE PLATA.

Se colocaron en un Erlenmeyer de 150 ml del reactivo de plata y se añadieron 20 ml. de agua destilada, se añadió la solución indicador y se tituló con la solución de NH_4SCN .

Se gastaron 4.6 ml. de la solución de NH_4SCN .
(0.1082) (4.6)

y nos queda: $\frac{\quad}{5} = 0.0995$.

5

Normalidad del reactivo de plata: 0.0995 N.

TITULACION DEL REACTIVO DE HIERRO.

Se colocaron en un Erlenmeyer de 150 ml, 5 ml del reactivo de Hierro y se añadieron 50 ml de agua destilada, la mezcla se tituló con solución valorada de Permanganato Potásico.

Se gastaron 5.0 ml de la solución de KMnO_4 ,
(0.962) (5.0)

y nos queda: $\frac{\quad}{5} = 0.0962$

5

Normalidad del reactivo de Hierro: 0.0962 N.

Además de las soluciones mencionadas se hizo una dilución 1: 10 de la solución de NH_4SCN , necesaria para usos posteriores, ya que la solución de plata interviene en cantidades muy pequeñas en los ensayos.

Normalidad de la solución II de NH_4SCN : 0.01082 N.

Ensayo No. 1.

Se colocaron en un tubo:

18 ml de agua destilada.

1.7 ml de solución de Nitrato de Plata.

0.3 ml de solución de Nitrato de Bario $\frac{1}{200}$ molar.

Se mezclaron bien y se pasó la mitad de la solución a otro tubo (pipeta), teniendo ahora un tubo TESTIGO y otro PROBLEMA al cual se le agregaron 0.5 ml de Au (2.10×10^{-10} molar.).

Hecho lo anterior se añadieron rápidamente a cada tubo 10 ml de solución de Sulfato Ferroso, agitando fuertemente y observando.

Al cabo de 10 minutos el enturbiamiento formado en el tubo problema era notablemente mayor que el del tubo testigo y estaba formado por laminillas de plata de brillo argénteo.

Se dejó que la reacción progresara y al día siguiente se filtran las soluciones de ambos tubos y se recibieron en otros.

De estos últimos se tomaron 10 ml de cada uno y se titularon con solución de KMnO_4 , y después de la titulación se decoloró la solución con una gota de Peróxido de Hidrógeno 0.3% y se tituló nuevamente con NH_4SCN y solución de alumbre férrico como indicador.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

Testigo: Se gastaron: 4.8 ml de KMnO_4 0.0962 N.
 y 2.0 ml de NH_4SCN 0.01082 N.

Problema: Se gastaron: 4.7 ml de KMnO_4 0.0962 N.
 y 1.3 ml de NH_4SCN 0.01082 N

Esto quiere decir que la reacción se verificó en la forma que antes hablamos dicho como resultado de ensayos anteriores, ya que disminuye el testigo pero el problema disminuye aún más.

Con el objeto de dar una idea aproximada del % de pérdida que en cada caso hay, haremos el siguiente:

BALANCE: 10 ml de la mezcla linal contendrían si no hubiera reacción:

$$\frac{1.7}{4} (0.0995) = 42.3 \text{ microval Ag.}$$

$$\frac{10.0}{2} (0.0962) = 481.0 \text{ microval Fe.}$$

Titulando después de reaccionar se midieron:

Plata: Testigo: $2(0.01082) = 21.64$ microval Ag.

Problema: $(1.025)1.3(0.01082) = 14.42$ microval Ag.

	Testigo	Problema
Ag en la mezcla original:	42.300	42.300
Ag después de reaccionar:	21.640	14.412

Plata reducida:	20.660	27.888
-----------------	--------	--------

Que dado en % significa:	49%	66%
--------------------------	-----	-----

Relación de pérdida de testigo a problema: 1: 1.35

Fierro: Testigo: $4.8(0.962) = 461.3$ microval Fe.

Problema: $(1.025)4.7(0.0962) = 452.3$ microval Fe.

Fo en la mezcla original:	481.0	481.0
Fo después de reaccionar:	461.3	452.3

Fe oxidado:	19.7	28.7
-------------	------	------

Que dado en % significa:	4.0%	6.0%
--------------------------	------	------

Relación de pérdida de testigo a problema: 1: 1.5

Desde luego, como la titulación del Fe divalente se llevó a cabo con una solución relativamente concentrada (porque el exce-

so de Fe divalente sobre la Ag es considerable), esta determinación del Fe divalente oxidado, por diferencia del Fe inicial divalente y el Fe divalente residual, no puede ser muy exacta; la concordancia entre las determinaciones de Fe y de Ag es, por consiguiente, satisfactoria y, como la última es la más precisa, los demás ensayos se basan en la determinación de ésta:
Ensayo No. 2.—

se colocaron en un tubo:

18.7 ml de agua destilada.

1.0 ml de solución de Nitrato de Plata.

0.3 ml de solución 1/200 molar de Nitrato de Bario.

Se mezclaron bien y se pasó la mitad de la solución a un segundo tubo (pipeta), teniendo así un tubo testigo y otro problema.

Al tubo testigo se añadió 0.5 ml de agua destilada y al tubo problema se agregó 0.5 ml de solución 2.10^{-10} molar de Oro.

Hecho lo anterior se añadieron rápidamente a cada tubo 10 ml de la solución de Sulfato Ferroso, agitando fuertemente y observando:

Al cabo de 10 minutos el enturbiamiento del tubo problema era fuerte, mientras que el que había en el tubo testigo era sumamente débil; ambos estaban formados por laminillas de brillo argénteo.

Se dejó que la reacción progresara y al día siguiente se filtraron las soluciones (papel filtro W. & R. Balston Ltd.).

De las soluciones filtradas se tomaron 5 ml de cada una y se oxidaron con KMnO_4 , y después se decoloró con Peróxido de Hidrógeno 0.3%; y se tituló con Tiocianato de Amonia y solución indicador.

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Testigo: Se gastaron: 1.9 ml de NH_4SCN 0.01082 N.

Problema: Se gastaron: 1.1 ml de NH_4SCN 0.01082 N.

Lo anterior quiere decir que la reacción siguió verificándose en la forma prevista anteriormente.

BALANCE: Sin reaccionar la mezcla final titulado 10 ml contendría:

1/4 (0.0995) =

24.875 microval Ag.

Titulando después de reaccionar se obtiene:

Plata: Testigo:	(1.025)1.9(0.01082) =	21.1 microval Ag.
Problema:	(1.025)1.1(0.01082) =	12.2 microval Ag.
		Testigo Problema
Ag en la mezcla original:		24.875 24.875
Ag después de reaccionar:		21.100 12.200
		<hr/>
Plata reducida:		3.775 12.675
Que dado on % significa:		15.2% 51.0%

Relación de pérdida de testigo a problema: 1: 3.38

De aquí podemos deducir que estas condiciones son mejores que las anteriores en reactivos y por consiguiente vamos a bajar más la plata.

Ensayo No. 3.—

Para el presente ensayo se mezclaron en un tubo de ensayo:
18.95 ml de agua destilada.

0.75 ml de solución de Nitrato de Plata.

0.3 ml de solución 1/200 molar de Nitrato de Bario.

Hecha la mezcla anterior y convenientemente agitada se procedió a dividirla en dos partes exactamente iguales por medio de una pipeta.

Después de divididas se añadió al problema 0.5 ml de solución 2.10⁻¹⁰ molar de Au, y al testigo se añadieron 0.5 ml de agua destilada.

Cuando se tuvieron los tubos en la forma indicada se añadió a cada uno de ellos rápidamente y agitando 10 ml de la Solución de Sulfato Ferroso.

Después de 10 minutos en el tubo testigo se había formado un ligero precipitado que permaneció suspendido y que estaba formado por laminillas de brillo argénteo. En el tubo problema se había formado un precipitado de idénticas características pero de mayor intensidad de volumen.

Los resultados obtenidos en la titulación fueron los siguientes:

Testigo: Se gastaron: 1.5 ml de NH₄SCN 0.01082 N.

Problema: Se gastaron: 1.2 ml de NH₄SCN 0.01082 N.

Teniendo los anteriores datos y siguiendo el mismo procedimiento que en los casos anteriores se procedió a hacer el siguiente:

BALANCE: La mezcla final titulando 10 ml, conter.dría: (si no hubiera reacción):

0.75

———— (0.0995) =

18.65 microval Ag.

Titulando después de reaccionar se obtiene:

Plata: Testigo: 1.5 (1.025) (0.01082) =	16.65	microval Ag -
Problema: 1.2 (1.025) (0.01082) =	13.33	microval Ag -
	Testigo	Problema
Ag en la mezcla original:	18.65	18.65
Ag después de reaccionar:	16.65	13.33
	<hr/>	<hr/>
Plata reducida:	2.00	5.32
Que dado en % significa:	10.75%	28.5%

Relación de pérdida de Testigo a problema: 1: 2.65

De este ensayo podemos concluir que disminuyendo la cantidad de plata ya no mejoran las condiciones de reacción. En el último ensayo de este tipo veremos con una concentración intermedia de plata.

Ensayo No. 4.—

El presente ensayo se hizo colocando en un tubo:

1.4 ml de solución de Nitrato de Plata.

0.3 ml de solución de Nitrato de Bario 1/200 molar.

18.3 ml de agua destilada.

El contenido del tubo anterior se agitó fuertemente y haciendo uso de una pipeta se procedió a dividirlo en dos partes exactamente iguales. En esta forma tenemos dos tubos: testigo y problema, a este último se le añadió 0.5 ml de solución 2.10⁻¹⁰ molar de Au y al testigo se la añadió el mismo 0.5 ml pero de agua destilada.

Después de lo anterior a los dos tubos se les agregó rápidamente y agitando con bastante fuerza, 10 ml de la solución de Sulfato Ferroso.

Después de que han transcurrido 10 minutos en el tubo testigo se observó un enturbiamiento de color blanco que estaba formado por laminillas de brillo argénteo y en el tubo problema se observó el mismo precipitado y con las mismas características pero con mayor intensidad o volumen de precipitado que en el tubo testigo.

Los tubos se dejaron reposando hasta el día siguiente y se filtraron en la forma antes mencionada; de cada uno se titularon 10 ml, obteniendo los siguientes resultados:

Testigo:	Se gastaron:	1.9 ml de NH ₄ SCN 0.01082 N.
Problema:	Se gastaron:	1.3 ml de NH ₄ SCN 0.01082 N.

Teniendo en cuenta los anteriores datos y siguiendo el mismo procedimiento que en casos anteriores, se procedió a hacer el siguiente:

BALANCE: La mezcla final sin reaccionar, titulando 10 ml contendría:

$$\frac{1.4}{4} (0.0095) = 34.8 \text{ microval Ag}$$

Titulando después de reaccionar se obtiene:

Plata: Testigo: (1.025) 1.9 (0.01082) = 21.2 microval Ag
 Problema: (1.025) 1.3 (0.01082) = 14.43 microval Ag

	Testigo	Problema
Ag en la mezcla original:	34.800	34.800
Ag después de reaccionar:	21.200	14.430

Plata reducida:	13.600	20.370
Que dado en % significa:	39.0%	58.6%

Relación de pérdida de testigo a problema: 1: 1.5

ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS ENSAYOS.

Compararemos R, es decir la relación que existe entre las cantidades de Ag reducida en los problemas y en los testigos, con los volúmenes de solución de Nitrato de Plata que, se usaron en estos ensayos:

Ensayo No.	3	2	4	1
ml de sol. de AgNO ₃ ,	0.75	1.00	1.40	1.70
R obtenida	2.65	3.38	1.50	1.50

Evidentemente, cuanto mayor sea R, característico de la diferencia que hay entre un ensayo en blanco (sin Au) y una prueba con cierta cantidad de Oro, tanto más sensible y segura puede llamarse la reacción. Resulta pues que las condiciones óptimas se hallan cerca de 1 ml de solución de Nitrato de Plata en la mezcla de reacción.

Encontrado esto, era posible establecer definitivamente el límite de sensibilidad de la reacción en presencia de gérmenes de BaSO₄.

ENSAYOS CUANTITATIVOS PARA ENCONTRAR EL LIMITE DE LA REACCION CON Ba.

Ensayo No. 5.

Se pusieron en un tubo de ensayo:

1 ml de solución de Nitrato de Plata.
 0.3 ml de solución 1/200 molar de Nitrato de Bario.
 18.7 ml de agua destilada.

Se mezcló bien y se dividió en dos partes exactamente iguales por medio de una pipeta; a uno de los tubos así obtenidos y denominado problema se le añadió una gota de solución $2 \cdot 10^{-10}$ molar de Au. Al otro tubo marcado como testigo se le añadió una gota de agua destilada.

Después de hacer lo anterior se añadieron a cada uno de los tubos 10 ml de Solución de Sulfato Ferroso. Esta adición se hizo rápidamente y agitando con fuerza.

Después de 10 minutos de que se hizo el ensayo se observó que entre los dos tubos no había diferencia apreciable ya que ambos tubos contenían un precipitado de laminillas de plata en igual volumen al parecer.

Se dejaron reposar las soluciones hasta el día siguiente y nuevamente se volvió a hacer la observación notándose un pequenísimo incremento en el tubo problema. Hecho lo anterior se procedió a filtrar como en los casos anteriores y se titularon 10 ml del filtrado obteniéndose los resultados siguientes:

Testigo: Se gastaron: 1.8 ml de NH_4SCN 0.01082 N.
 Problema: Se gastaron: 1.6 ml de NH_4SCN 0.01082 N.

Teniendo estos datos se procedió a hacer el siguiente:

BALANCE: 10 ml de la mezcla final sin reaccionar contienen:
 Plata: $1/4$ (0.0995) = 24.850 microval Ag+

Titulando después de reaccionar se obtiene:

Plata: Testigo: 1.8(0.01082) = 19.500 microval Ag+
 Problema: 1.6(0.01082) = 17.300 microval Ag+

	Testigo	Problema
Ag en la muestra original:	24.850	24.850
Ag después de reaccionar:	19.500	17.300

Plata reducida:	5.350	7.550
Que dado en % significa:	21.5%	30.5%

Relación de pérdida de testigo a problema: 1:1.4.

De lo visto aquí se puede deducir que a una concentración de 10^{-12} molar, todavía la reacción resulta positiva. Ahora bien, dado que a la concentración de plata que resulta de colocar 1.4 ml de solución de Nitrato de Plata en el ensayo, también se obtienen buenos resultados, vamos a hacer otro ensayo con esta concentración:

Ensayo No. 6.

Se pusieron en un tubo de ensayo:

0.3 ml de solución 1/200 de Nitrato de Bario.
 1.4 ml de solución de Nitrato de Plata.
 18.3 ml de agua destilada.

Se mezclaron perfectamente las sustancias indicadas y por medio de una pipeta se dividió su contenido en dos partes exactamente iguales.

A una de éstas, marcada como problema se le añadió una gota de solución 1.10^{-10} molar de Au. A la otra marcada como testigo se le añadió una gota también pero de agua destilada.

Después se añadieron a cada una de ellas rápidamente y con un enérgico agitación, 10 ml de solución de Sulfato Ferroso.

Las observaciones fueron iguales a las del ensayo anterior.

Los resultados de la titulación fueron los siguientes:

Testigo: Se gastaron: 2.0 ml de NH_4SCN 0.01082 N.
 Problema: Se gastaron 1.8 ml de NH_4SCN 0.01082 N.
 Teniendo los datos anteriores se procedió a hacer el siguiente:
 BALANCE: 10 ml de la mezcla final sin reaccionar contendrían:

$$\frac{1.4}{4} (0.0995) = 34.800 \text{ microval Ag+}$$

Titulando después de reaccionar se obtiene:

Plata. Testigo:	$2.0(0.01082) =$	21.640	microval Ag +
Problema:	$1.8(0.01082) =$	19.476	microval Ag +
		Testigo	Problema
Ag en la mezcla original:		34.800	34.800
Ag después de reaccionar:		21.640	19.476
		<hr/>	<hr/>
Plata reducida:		13.160	15.324
Que dado en % significa:		37.8%	44.0%

Relación de pérdida de testigo a problema: 1:1.17.

Esta relación de 1.17 en las cantidades de plata, reducida en el ensayo en blanco y el ensayo con Oro, corresponde, como resalta de la descripción del ensayo, a una diferencia de 2.0 a 1.8 ml de solución de Tiocianato de Amonio 0.01 N en las titulaciones. Una diferencia de esta magnitud, si bien es determinable en ensayos cuidadosos, se halla ya cerca del límite de la precisión analítica accesible.

Podemos decir, por lo tanto, que con esto hemos alcanzado el límite de la sensibilidad de la reacción estudiada en la concentración de: 10^{-12} molar en Oro.

CAPITULO IV.

CONCLUSIONES.

1.—La conocida reacción catalítica, que se usa para reconocer trazas de Oro y se basa en la aceleración de la reducción de plata por Sulfato Ferroso, llega a una sensibilidad mil veces mayor, si se la practica en presencia de "gérmenes de cristalización", por ejemplo de BaSO_4 .

2.—Este sensibilizador debe usarse en una concentración tan ínfima, que se produzca un enturbiamiento apenas visible de BaSO_4 , mezclando los reactivos. Este enturbiamiento se acentúa luego por la plata reducida que se adhiere a la superficie de los gérmenes.

3.—Se han determinado las concentraciones óptimas de $\text{Ba} \cdot \cdot$ y $\text{Ag} \cdot$ que deben usarse en los ensayos; esto ha sido posible, ideando un procedimiento que permite medir cuantitativamente la acción catalizadora del Oro, que, en ensayos anteriores, sólo se ha estudiado, apreciando los efectos producidos al ojo.

4.—Se encontró, mediante estas mediciones, que, sin la presencia de gérmenes de BaSO_4 , el Oro cataliza la reacción estudiada en una concentración de 10^{-8} molar, produciendo un efecto absolutamente seguro, en tanto que la concentración de 10^{-9} molar la diferenciación entre ensayos en blanco y ensayos que contienen Oro ya es difícil y hasta cierto grado dudosa; la presencia de gérmenes de BaSO_4 , hace bajar estos límites a 10^{-11} y 10^{-12} molar, respectivamente.

REFERENCIAS:

- (1)—Alchemia, lib. II, Tr. I, Cap. 39 y 40. Frankfurt. (1611).
- (2)—Traite de Chimie. Traducción Francesa (París 1845) tomo I, página 110.
- (3)—Discurso leído en la Academia de Ciencias de Estocolmo con ocasión de recibir el Premio Nobel (12 Nov. 1909). Über Katalyse. Véase también: Grundriss der allgemeinen Chemie 6a. Aufl. Leipzig (1920). Página 327.
- (4)—Mittasch: Ber., **59**, 13 (1925).
- (5)—Ipatieff: *Ibid.*, **45**, 3205 (1912).
- (6)—Ipatieff y Matov: J. Russ. Phys-Chem Soc., **44**, 1695 (1912); Ipatieff: Catalytic Reactions at High Pressures and Temperatures, New York, The Mac Millan Company 1937, página 533.
- (7)—Rice F. O.: The Mechanism of Homogeneous Organic Reactions from the Physico-Chemical Standpoint, New York, Reinhold Publishing Corp. (1928).
- (8)—López B.: Tesis, F. Q. B., (1951).
- (9)—Gómez J. J.: Estudios no publicados.
- (10)—Feigl F. y Badian L.: Estudios no publicados.
- (11)—Evans B. S.: *Analyt.*, **56**, 117 (1931).
- (12)—Hahn F. L. y Leimbach G.: Ber., **55**, 3070 (1922).
Hahn F. L.: *Mikrochemie*, **14**, 280 (1933/34).
- (13)—Feigl F.: Spot Test, Elsevier Publishing Company Pág. 87.
- (14)—Hollata J. y Martini A.: Z. anorg. allgem Chem., **140**, 208 (1924).
Ver también: Schmidt, Z. Physik, Chem, A148, 321 (1930);
Z. Elektrochem., **36**, 769 (1930).
- (15)—Comparar también: Oudemans A. C., Z anal. Chem., **6**, 129 (1877).
- (16)—Pavel F.: *Mikrochemie*, **23**, 202 (1937).
- (17)—Kolth: I. M. y Sandell E. B., J. Am. Chem. Soc., **56**, 1426 (1934). *Mikrochimica Acta* 1, 9, (1937).
- (18)—Comparar: Willard H. H. y Young Ph., J. Am. Chem. Soc., **50**, 1372 (1938).
- (19)—Feigl F.: Z anal. Chem., **74**, 369 (1928).

- (20)—Fresenius C. R., *Qualitative Analysis* 17th ed. Traducción al inglés por Mitchell C. A., Wiley, New York 1921, pág. 314. Ver también: Curtmann y Rothberg P., *J. Am. Chem. Soc.*, **33** 718 (1911).
- (21)—Hahn F. L., *Mikrochemie* **8**, 77 (1930).
- (22)—Feigl y Frankel E., *Ber.*, **65**, 540 (1932).
- (23)—Paal C. y Friederici L., *Ber.*, **64**, 1766, 2561 (1931). Ver también: Scholder R y Haken H. L., *Ibid.*, **64**, 2870 (1931).
- (24)—Feigl y Krumholz P., *Ber.*, **63**, 1917 (1930).
- (25)—Zenghelis C., *Z. anal. Chem.*, **49**, 729 (1910).
- (26)—Dobroljubski O. K., *Chem. Abstracts*, **32**, 4465 (1938).
- (27)—Feigl F. y Krumholz P., *Ber. D. Chem. Ges.*, **62**, 1138 (1929).
- (28)—Schaler O., *Ber.*, **71**, 447 (1938).
- (29)—Krumholz P. y Watzek H., *Mikrochimica Acta*, **2**, 80 (1937).

BIBLIOGRAFIA:

CATALYTIC CHEMISTRY. Henry William Lohse.
Chemical Publishing Co. Inc.
Brooklyn, New York.
1945.

Qualitative Analysis by SPOT TEST. Fritz Feigl.
Elsevier Publishing Company.
New York, Amsterdam.
1946.

LA CATALISIS QUIMICA. 4a. Ed. E. Victoria.
Editorial "Tip. Cat. Casals".
Barcelona.
1946.

CHEMICAL ANALYSIS.

Vol. I. Specific and Special Reactions.
Elsevier Publishing Co.
1948.

Anales de la Asociación Química Argentina.
T. 30, No. 154, págs. 85 y siguientes.