

Tesis de Posgrado

Refinación y detección de oro por ensayos aislados

Hettman, Carlos José

1954

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Hettman, Carlos José. (1954). Refinación y detección de oro por ensayos aislados. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0800_Hettman.pdf

Cita tipo Chicago:

Hettman, Carlos José. "Refinación y detección de oro por ensayos aislados". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1954.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0800_Hettman.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS
AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES.

"REFINACIÓN Y DETECCIÓN DE ORO POR ENSAYOS AISLADOS."

R E S U M E N D E T E S I S

PARA OPTAR AL TÍTULO DE DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

CARLOS JOSÉ HETTMAN

-1954-

Res. de Tesis: 800

R 800

FOFBA

Ia. PARTE.

"UN MÉTODO DE LABORATORIO PARA PURIFICAR ORO."

Se estudió la disolución de oro por agua regia; resultó conveniente el empleo de una mezcla constituida por 2 ml. de HNO_3 y 8 ml. de HCl concentrados para el ataque de un gramo de metal.

Se estudió el uso de anhídrido sulfuroso, bisulfito de sodio, sulfato ferroso, oxalato de amonio como agentes precipitantes de oro. Siguiendo las técnicas elaboradas, la operación de precipitación con estos reactivos es cuantitativa.

La precipitación con SO_2 y NaSO_3H se hará en HCl 20%.

La precipitación con oxalato de amonio se efectuará en un medio de pH entre 3.5 y 6.5. Si el pH fuera mayor que 5, se forma "oro fulminante", cuya fórmula sería $\text{Au}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})\text{OH}$. Para evitar los inconvenientes causados por este compuesto, se lo calcinará con H_2SO_4 .

El sulfato férrico disuelve oro en caliente con cierta rapidez. En consecuencia, la precipitación de oro con sulfato ferroso debe ser efectuada en frío, y la filtración se efectuará antes de pasados los 45 minutos.

Se ha puesto a punto un método para obtener oro puro por métodos de laboratorio comunes. Este método sirve aún para muestras de contenido pobre en oro. Se lo propone para analizar oro por vía húmeda.

Técnica Resumida.

Se disuelve un gramo de metal en una cápsula de porcelana con agua regia. Cesada la reacción, se evapora la solución a sequedad a baño

FOURNA

maría, y luego se calentará sobre tela con mechero a pequeña llama hasta no más eliminación de vapores. El residuo se lavará con amoníaco y luego con ácido nítrico. En cada caso se lavará hasta que la solución pase incolora, decantando sobre un filtro de papel. Los filtros con los precipitados se calcinarán en la cápsula donde fué efectuado el ataque. Se redisuelve el residuo en agua regia, se elimina el exceso de HNO_3 por evaporación con HCl , y se diluye aproximadamente 10 veces con agua en un vaso de precipitados. Se deja reposar, y se separa el AgCl por filtración. En el filtrado se precipita el oro con oxalato de amonio. El precipitado se calina con H_2SO_4 en una cápsula de porcelana, y se redisuelve con agua regia. Luego de eliminar el exceso de HNO_3 , se precipita el oro en la solución con bisulfito de sódio.

El precipitado se calcinará a 1000°C en un crisol de porcelana, y puede considerarse oro 1000 %.

IIa. PARTE.

"UNA MODIFICACIÓN AL USO DEL CLORURO ESTAFOSO EN LA IDENTIFICACIÓN DEL ORO."

Se estudió una nueva reacción para identificar oro mediante el uso de cloruro estafoso y sales de mercurio. Esta reacción permite la identificación de 0.05 microgramos (gammas) en un ml. de solución, v.g., una Concentración Límite de 5×10^{-8} . Sería de esta manera una de las reacciones más sensibles conocidas hasta el presente para identificar oro.

Al efectuar la reacción, el cloruro estafoso desempeñaría un papel de reductor de los cationes Au^{+++} y Hg^{++} ; al estado de fina división en que dichos metales se encontrarían al formarse,

FORMA

y en un medio débilmente ácido, el segundo adsorbería fuertemente al primero para formar una amalgama. Esta sería eventualmente de la composición Hg_2Au , y de color marrón.

Reactivos: Cloruro estañoso N/1; solución A de $HgCl_2$ conteniendo 0.1 mg de Hg^{++} por ml.; solución B de $HgCl_2$, conteniendo 1 mg. de Hg^{++} por ml.

Técnicas para efectuar la Reacción.

1a. Forma.

Blanco. En un tubo de ensayos se mezclará un ml. de la solución A, y un ml. de agua.

Muestra. En un tubo de ensayos se mezclará un ml. de la solución A, y un ml. de la solución problema.

Reacción. Se agregan dos o tres gotas de la solución de cloruro estañoso a ambos tubos y se agitan. La solución con la muestra mostrará un precipitado marrón. El color del precipitado en el blanco es gris claro, oscureciéndose lentamente a gris plomo.

2a. Forma.

Blanco. En un tubo de ensayos se mezclará un ml. de agua y una gota de la solución B.

Muestra. En un tubo de ensayos se mezclará un ml. de la solución problema y una gota de la solución B.

Reacción. Se efectuará la reacción y se la interpretará de la misma forma que la indicada en la sección anterior.

Esta reacción no permite el dosaje aproximado del oro presente en la solución problema, ya que el color del precipitado no guarda proporcionalidad con la concentración del oro presente.

Este dosaje en cambio, es posible mediante el empleo de las técnicas clásicas de la "púrpura de Cassius."

IIIa. PARTE.

"EXTRACCIÓN DEL COMPLEJO AÚRICO DE SOLUCIONES ACUOSAS MEDIANTE EL EMPLEO DE SOLVENTES NO MISCIBLES, Y SU IDENTIFICACIÓN POSTERIOR CON CLORURO ESTAÑOSO Y CLORURO MERCÚRICO."

Se estudió la extracción del complejo aúrico HAuCl_4 de soluciones acuosas acidificadas por medio del éter dietílico (sulfúrico) y el acetato de etilo. El medio más adecuado para la extracción es HCl 6N , y la extracción se efectuará una sola vez con un volumen de solvente doble del de la solución aúrica.

Se aplicaron las técnicas así desarrolladas a la identificación del oro por ensayos aislados mediante cloruro estañoso en la forma clásica, y la reacción modificada con cloruro mercúrico, ya vista en la segunda parte de este trabajo. Habiendo Cu^{++} , este forma el complejo $2\text{AuCl}_3 \cdot \text{CuCl}_2$ que reduce algo la eficacia de la extracción, pero como se encuentra en pequeña concentración, molesta poco. No habiendo Ag^+ en la solución, la técnica del éter arroja mejores resultados que para la reacción directa. Esto se debe a que la Ag^+ precipita $\text{Au}(\text{OH})_3 \cdot 4\text{AgCl}$ de las soluciones aúricas.

Una mezcla de éter y acetato de etilo en partes iguales resulta un mejor extractor del HAuCl_4 que los componentes de la mezcla empleados aisladamente. Ni el acetato de etilo, ni sus mezclas con éter resultan adecuados para los fines expresados en el párrafo anterior.

Técnica de la Extracción con Éter.

A un ml. de la solución problema en un tubo de ensayo se echa 1 gota de HNO_3 30% para evitar la descomposición del complejo aúrico por el éter, 4 gotas de HCl concentrado para tener una acidez ca. 6N, y 2 ml. de éter saturado con agua. Se tapa con un tapón de goma y se agita durante un minuto. Se deja reposar un minuto, se destapará, y separará la fase etérea (superior) mediante una pipeta fina. Esta pipeta llevará una bolita de vidrio en la parte interna para evitar pérdidas. La fase etérea se pasará a otro tubo de ensayos.

Técnica de la Reextracción.

A la fase etérea se agrega un ml. de agua alcalina, se tapa el tubo, y se agita un minuto. Se deja reposar un minuto y se extrae la fase acuosa (inferior) con una pipeta.

Sobre esta solución en un nuevo tubo de ensayos se efectuarán los ensayos de detección de Au^{+++} .

Rosendo Luján

Spittman

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

"REFINACION Y DETECCION DE ORO POR ENSAYOS AISLADOS"

T E S I S

Para optar al título de DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

CARLOS JOSE HETTMAN

TESIS: 800

AÑO 1954

800

F O R M A
I N D I C E

Acetato de etilo, como reactivo	82-88-89
Acido sulfúrico, como reactivo	26
Anhidrido sulfuroso, como reactivo	22
Antecedentes	1
Bibliografía	94
Bisulfito de sodio, como reactivo	24
Cationes precipitables por Cl ⁻ y Au ⁺⁺⁺	69
Cloruro estañoso, como reactivo	47
Cloruro estañoso y oro	57
Cloruro estañoso, oro y cloruro mercurico ..	59
Conclusiones	42-70-92-93
Estado nativo del oro	3
Eter sulfúrico como reactivo	70-83-84
Historia del oro	1
Historia de la "púrpura de Cassius"	44
Introducción	14-17-78
Naturaleza de la "púrpura de Cassius"	45
Oro coloidal	20
Oro "fino", obtención de	34
Oro fulminante	25
Oxalato de amonio, como reactivo	24
Parte experimental	16-49-83
Precipitación de oro	18
Producción de oro	11
Refinación de oro	5
Resultados	39
Sulfato ferroso, como reactivo	30
Técnica reacción modificada	54
Técnicas usadas en la refinación	14

FINA.

Es una bella costumbre la de escribir unas palabras de reconocimiento hacia quienes nos han ayudado a efectuar un trabajo de esta naturaleza, y creo que únicamente los que han alcanzado este instante, el de encontrarse ante su labor terminada y con la satisfacción del deber cumplido, pueden comprenderse de la multitud de emociones que se siente en estos momentos. Se quisiera, quizás, aprovechar esta oportunidad para dejar escrito un gran número de cosas y abarcar muchos temas, pero ante la impracticabilidad de hacerlo, yo al menos me abstendré.

Este trabajo, precisamente quizás por ser el primero, es bastante íntimo en todos sus párrafos. Cada página significa un momento de incerteza, de duda, y de júbilo, ya pasado. Por él, quiero expresar mi agradecimiento sincero al Dr. Ariel H. Guerrero, quien ha sido el que lo ha hecho posible mediante su gentil dirección, sus sugerencias y su apoyo. Asimismo deseo dar las gracias al Dr. Arnoldo Ruspini por haber accedido tan amablemente a presentarlo ante la Comisión de Tesis.

Deseo aprovechar además esta oportunidad para agradecer a INVAR S.A. por todas las facilidades que me han prestado, y sin cuya valiosísima colaboración este trabajo no hubiera sido realizable.

A toda la multitud de gente: familiares y amigos, quienes tan lealmente me han apoyado, no solamente durante la realización de este trabajo, sino durante los años anteriores a él, únicamente puedo en estas páginas decirles "muchas gracias".

PLAN DE TESIS

	<u>Página</u>
<u>Ia. PARTE</u>	
<u>"UN METODO DE LABORATORIO PARA PURIFICAR ORO"</u>	1.
I. ANTECEDENTES.	1.
II. INTRODUCCION A LAS TECNICAS USADAS.	14
III. PARTE EXPERIMENTAL.	16
IV. RESULTADOS.	19
V. CONCLUSIONES.	42
<u>IIa. PARTE</u>	
<u>"UNA MODIFICACION AL USO DEL CLORURO ESTANOSO EN LA IDENTIFICACION DE ORO"</u>	44
I. PALABRAS PREVIAS.	44
II. INTRODUCCION.	47
III. PARTE EXPERIMENTAL.	49
IV. CONCLUSIONES.	76
<u>IIIa. PARTE</u>	
<u>"EXTRACCION DEL COMPUESTO AURICO APLICAN DE SOLUCIONES ACUOSAS MEDIANTE EL EMPLEO DE SOLVENTES NO MISCIBLES, Y SU IDENTIFICACION POSTERIOR CON CLORURO ESTANOSO Y CLORURO MERCURICO"</u>	78
I. INTRODUCCION.	78
II. PARTE EXPERIMENTAL	83
III. CONCLUSIONES.	92
<u>IVa. PARTE</u>	
I. RESUMEN DE CONCLUSIONES.	93
II. BIBLIOGRAFIA.	94

1ª PARTE

UN METODO DE LABORATORIO

PARA PURIFICAR ORO

"EL ORO SE ENCUENTRA AL ESTADO NATIVO EN LAS ENTRAÑAS DE LA TIERRA, POSEYENDO UNA FORMA METALICA COMPLETA, AUNQUE EN GENERAL LAS PEQUEÑAS PARTICULAS DE EL ESTAN DISEMINADAS CON VARIAS MATRICES, DE TAL FORMA QUE SON COMPLETAMENTE INVISIBLES".

F. Bergman, 1780

I. ANTECEDENTES

BREVE RESENA HISTORICA DEL METAL ORO

Debido al color amarillo brillante del elemento cuando se encuentra al estado nativo, el oro atrajo la atención del hombre primitivo; es probable que haya descubierto la plata después del oro, y éste antes del cobre. La plata nativa probablemente no le atrajo tanto la atención. Sin embargo, es posible que este elemento haya sido de poca utilidad hasta el descubrimiento del fuego y su aplicación a la fundición de los metales.

El oro y el cobre serían los primeros metales que fueron trabajados por el hombre primitivo; ambos fueron conocidos por los antiguos egipcios y babilonios, hasta donde llega la historia.

En los tallados de roca que se encuentran en la zona entonces conocida por el Alto Egipto, se representan procesos de molienda de cuarzo y de refinación de oro. El más antiguo de ellos conocido data del año 2500 antes de Cristo. En el Código de Menes (3500 años a.J.C.), encontramos decretado que el oro vale por dos partes y media de plata.

Se cree probable que el oro y la plata hayan sido usados en calidad de moneda en todos los países situados entre el Indus y el Nilo muchos siglos antes de Cristo; probablemente primitivamente se haya empleado la aleación nativa de oro y plata conocida como "electrum". Algunas versiones dicen que el uso como moneda data desde 28 siglos.

Desde el año 5000 antes de Cristo ha sido empleado en joyería.

En la actualidad existen pocas dudas de que las expediciones históricas de Jasón de Fenicia, Darío de Persia, Alejandro Magno, Julio César, y las de los hunos, góticos y vándalos, no eran más que expediciones en busca de oro, plata y esclavos. Es también evidente que el lucro, y no la dominación política eran los objetivos de aquellas épocas.

El historiador Jacob (1) nos dice que los jefes de esas expediciones buscaban metales preciosos, no mediante la exploración de las entrañas de la tierra, sino por el proceso quizás entonces más sencillo, de conquistas, el pago de tributo, y el robo. En muchos casos, prosigue, estas expediciones dejaron detrás sí huellas de brutalidades y sufrimientos inhumanos.

La carta dirigida del Rey Fernando de España a sus colonizadores de la española (América), de fecha 25 de julio de 1511, reza: "consigan oro; por medios humanos si pueden, pero a toda costa". La rapacidad de aquellos conquistadores era tal, que los nativos americanos creyeron que el dios de los hombres blancos era el oro; el dios al que buscaban y que servían.

Los alquimistas llamaron "Sol" (el sol) al oro, o "Apollo", y lo representaban con el signo de la perfección: ☉, un punto dentro de un círculo; lo representaban así porque era el más perfecto de los metales nobles entonces conocidos, el "metallorum rex", rey o Apollo de los metales (1).

Rogerio Bacon, en el Siglo XIII, recomendó al "aurum potabile" (oro disuelto en Agua Regia y neutralizado con tiza), para el tratamiento de la lepra (2).

Oportunamente ha sido recomendado como "elixir de la juventud" y el remedio universal para muchos males (1). Al respecto, es interesante notar que la toxicidad del anión complejo $AuCl_4^-$ es cercana a la del compuesto $HgCl_2$, habiéndose oportunamente determinado la dosis letal mínima para el pez japonés "orizias latipes", y el efecto sobre el corazón aislado de la rana (3). Como antídoto a los efectos tóxicos producidos por la administración de oro, el uso precoz de BAL (2, 3 - dimercapto - 1 - propanol), parece ser de utilidad (4).

Por otra parte, la docimasia del oro constituye la determinación de la Química Analítica Cuantitativa más antigua conocida, y se ha mantenido sin variar en sus fundamentos desde hace siglos, al menos desde la época de Philippe de Valois, en 1343. Es, conjuntamente con el método de Gay-Lussac para la determinación volumétrica de la plata, el más exacto de la química Analítica (5).

ESTADO NATIVO DEL ORO

El oro se encuentra comunmente en rocas ígneas con alto contenido en sílice, en venas cuarcíferas, en rocas sedimentarias, y en rocas metamórficas. Suele encontrarse también en arenas aluvionales.

Se encuentra combinado al estado de telururo, silvanita; telururo de Au y Ag; calaverita; telururo de Au. El oro combinado puede encontrarse en pirita, calcopirita, galena, arsenopirita y tetradimita (30).

Se encuentra en agua de mar, en proporciones demasia.

da reducidas para ser extraído comercialmente, al menos empleando las técnicas actuales. Todavía debe comprobarse si la concentración de oro en los depósitos salinos marítimos (v.g., depósitos subterráneos), es demasiado pequeña para la explotación.

Haber y Jaenickes (32) han determinado oro en las aguas del Rín, mediante su adsorción sobre un espejo de PbS (galena) y docimasia posterior. Su método tiene aplicación para hasta 1.5×10^{-9} gramos de oro por metro cúbico de solución acuosa.

Se ha determinado también el oro en aguas de mar mediante evaporación a 6% de su volumen original, reducción con formaldehído, y diálisis; queda así oro al estado coloidal con una cierta cantidad de sales insolubles. El oro se determina posteriormente por copelación (33).

Las proporciones encontradas en aguas de mar han variado entre 0.005 partes por millón (Fjord Christiania, Noruega) y 0.032 p.p.m. (New South Wales, Australia) (35).

Al estado nativo se encuentra como escamas, granos, placas y pepitas. La dureza del metal varía entre 2.5 y 3. En Australia se han encontrado dos "pepitas" que pesaban 84 y 86 kilogramos respectivamente (30).

Plata se encuentra casi siempre con el oro; además suele encontrarse Pd, Rh, Ni, Pt, y Hg, (34). A las impurezas pueden suprimirse algunas, agregarse otras o aumentarse las existentes por el tratamiento posterior del mineral. Por ejemplo, se incorpora Cu de los fulminantes de los explosivos empleados, Fe en la molienda, Hg en la amalgamación, Zn y Pb en la precipitación del oro de sus soluciones cianuradas, pasando a formar el lingote que posteriormente entra en el comercio y

que debe purificarse en mayor o menor grado antes de su utilización, ya sea en la acuñación de monedas, joyería, oro dental, material de laboratorio, etc.

LA REFINACION DE ORO

El primer proceso empleado fué el de "cementación", mediante el cual se calcinaba el metal con NaCl para convertir la Ag y los otros metales en cloruros. El oro no es afectado, y la separación es efectuada fácilmente.

En el Siglo XVII aparece el proceso de "partición". En él, el oro se funde con tres veces su peso de Ag y se vierte en agua, con lo cual se granula. Tratamiento posterior con HNO₃ disuelve todo menos el Au, el cual se recupera al estado puro (6). Durante la partición, aproximadamente el 0.02% del oro se pierde como consecuencia de la formación de HNO₂. Agregando el 1% en volumen de metanol, la pérdida es disminuida. Esto también resulta cierto si se emplea Cd en lugar de Ag para la incuartación (7).

Existe un procedimiento firmado, pero sin fecha, del químico Jean Sorvais Stas, (1813 - 1891) largo y complicado para preparar oro puro (8).

En el Siglo XIX se emplea la cloruración. En él, el oro impuro se funde en un recipiente de arcilla y se hace burbujear cloro a través de la masa, formándose así cloruros de todos los metales salvo el oro, ya que el cloruro aurico es inestable a esas temperaturas. El oro se deposita debajo de la ganga formada por los cloruros metálicos y al enfriarse, se solidifica primero; los cloruros fundidos se separan por escu-

rrimiento. El producto así obtenido es de 99.5% pureza (9).

Tengamos en cuenta que el oro es atacado por el cloro libre a 200° C. A 300 - 350° el cloruro se descompone, dejando el oro libre y liberando cloro: $3 \text{Cl}_2 \nearrow 2 \text{Au} = 2 \text{AuCl}_3$

El bromo ha sido recomendado en lugar del cloro para la purificación de oro a pesar de su mayor precio, porque actúa con mayor rapidez sobre él, da un porcentaje mayor de extracción con menos metales impurificantes, y es más fácil de manejar (6). Tanto el bromo como el cloro fallan ante la Ag de los minerales que contienen Au y Ag conjuntamente. Por otra parte, ambos halógenos han sido desplazados por la cianuración (11).

Posteriormente se encuentra que es posible hacer la partición de Au y Ag en las proporciones de 1 : 4, con 2.5 veces su peso de ácido sulfúrico de 66° Bé. Queda de esta manera un esponja de oro de 98.0% pureza (6). Este producto es particularmente adaptable para el proceso Wohlwill que veremos a continuación.

El proceso electrolítico de Wohlwill emplea ánodo de oro impuro (p. ej., provenientes de la partición con H_2SO_4), y cátodos de oro fino. La diferencia de potencial ánodo - cátodo es de 1 a 1.5 volts. Las células electrolíticas son de porcelana y miden 12 x 12 x 12 pulgadas. La densidad de corriente es de 125 amp/pie cuadrado. El electrolito es una solución de AuCl_3 conteniendo de 80 a 100 gramos por litro de oro, y al 10% en HCl . Temperatura usada para el baño: 60° C. La agitación se hace por inyección de aire, y el producto resultante es de 99.97% fineza. Si hay mucha Ag, este método no sirve, porque se deposita como AgCl en el fondo de la cuba (12).

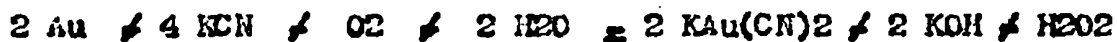
En 1783 Scheele (13), nota la acción disolvente de cianuros alcalinos sobre Ag, Au, y Cu. Con la aplicación de la cianuración a la metalurgia del oro, se abrió todo un campo nuevo a los investigadores. En efecto, Macarthur y los hermanos Forrest (14) decidieron que el cianuro de potasio era el disolvente más adecuado para tratar el mineral de metales preciosos, ya que ejerce una "acción selectiva" sobre Au y Ag en preferencia a otros compuestos de metales innobles. Se destaca la necesidad de emplear soluciones diluidas de cianuro, porque así la acción solubilizante se restringe a los metales nobles. La literatura al respecto es enorme, y se concreta a unos pocos datos pertinentes.

Según Engler y Weissberg (15), la disolución del oro se acompañaría por la formación de un peróxido de oro como producto intermedio.

La ecuación original indicando la solubilización del oro por el KCN fué conocida por la "ecuación de Esner":



Determinaciones efectuadas posteriormente sobre el consumo de KCN y la formación de agua oxigenada han arrojado resultados concordantes con las siguientes ecuaciones:



Se observará que estas ecuaciones concuerdan con (16) fueron propuestas por Kameda (17), quien expresa además que

las velocidades máximas de disolución fueron obtenidas en KCN 0.03%. En la práctica (18), se emplea cianuro de sodio en concentraciones que varían entre 0.3 a 0.03%.

De las soluciones cianuradas se obtendría oro puro por varios procedimientos, todos los cuales involucran docimasia en su fase final. El medio cianurado debe ser débilmente alcalino o neutro; en general debe contener álcali libre. Generalmente esto se consiguen empleando Ca(OH)_2 , que además de ser económico, es un eficaz coagulante de los barros formados (19)

La precipitación de oro de las soluciones cianuradas se hace generalmente con Zn en polvo, aunque también se ha empleado Zn en virutas, Al en chapas, Na_2S y carbón de leña (19)

Al respecto de la precipitación con carbón de leña, notaremos (20) que el carbón, después de actuar durante 18 horas es separado de las aguas madres por flotación, siendo los agentes flotadores comúnmente empleados kerosene o aceite de pino. La precipitación de oro es completa, cualquiera fuese la naturaleza del mineral.

Dos reacciones han sido propuestas para indicar la precipitación del oro por el Zn; la primera:

$2 \text{KAu(CN)}_2 + \text{Zn} = \text{K}_2\text{Zn(CN)}_4 + 2 \text{Au}$, en el que se disuelven 0.166 partes de Zn para la precipitación de 1 parte de Au (21)

Y la segunda:

$\text{KAu(CN)}_2 + 2 \text{KCN} + \text{Zn} + \text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{Zn(CN)}_4 + \text{Au} + \frac{1}{2} \text{H}_2 + \text{KOH}$
en que se disuelven 0.332 partes de Zn para la precipitación

de 1 parte de Au (22). La práctica favorece a ambas reacciones, y aparentemente hasta ahora no hay una definición al respecto (19).

El Zn empleado debe estar al estado de polvo, cuyas partículas deben ser de diámetro menor que 0.43 micrones, de peso específico entre 6.8 a 7.7g/cm³, y debe conservarse en recipientes de cierre hermético para evitar la oxidación(23).

El Au y la Ag precipitados de esta manera se juntan al estado de barro metálico, se pasa por bolsas de lona o un filtroprensa (tipo Oliver, p. ej.), se funden con el agregado de un fundente conveniente y se vierten en moldes que generalmente adoptan la forma de barra (19).

La cantidad de metal en miligramos disuelto por centímetro cuadrado de superficie por una solución de KCN al 1.86% (bastante concentrada), es:

<u>Metal</u>	<u>a 15.6° C.</u>	<u>a 71° C.</u>
Al	0.096	4.510
Zn	0.054	0.552
Cu	0.053	1.263
Ag	0.016	0.069
Cd	0.014	0.031
Au	0.009	0.229
Sn	0.006	0.042
Ni	0.005	0.027
Fe	rastros	0.010
Pt	nulo	nulo
PB	"	0.031

Es evidente que aumentando la temperatura 55° C. el ataque aumenta 25 veces. Por otra parte (25), no hay proporcionalidad entre la concentración de KCN y el metal di-

suelto, pero la práctica demostró que los mejores resultados se obtienen empleando soluciones al 0.25% en KCN.

Es probable que actualmente no se fabrique KCN para fines comerciales. Clenell (26) ha expresado que "soluciones conteniendo cantidades iguales de cianógeno dan idénticos resultados, cualquiera sea la naturaleza del metal con el que está combinado". En vista de esto, se explica porque en la actualidad se emplea (18) cianuro de sodio, el cual para la industria minera es un producto blanco de grano fino, y de la mayor pureza posible: 96 a 98% en NaCN.

Se ha encontrado también que soluciones acuosas acidificadas de tiourea (27) o sus derivados hidrosolubles disuelvan el oro y otros metales, teniendo aplicación en su obtención.

Se han empleado métodos basados en la oxidación de los metales innobles al estado fundido por medio de aire, NaNO_3 , MnO_2 , KMnO_4 , etc. Estos óxidos forman una capa sobre la superficie de los metales fundidos y son fáciles de eliminar (28)

La copelación ha encontrado su lugar en la refinación del oro (6). En ella, el oro se alea con un metal fácilmente oxidable como el Pb, calentado en un horno cuyo hogar es cenizas de hueso, en corriente de aire. Los metales innobles forman óxidos que en parte son volatilizados y en parte adsorbidos por el hogar. Habiendo Ag, su eliminación debe efectuarse posteriormente por partición.

Dos procesos electrolíticos de refinación de oro son empleados en la actualidad: el de Moebius, o proceso vertical; y el de Thum, o proceso horizontal (6). En ambos casos,

la Ag se deposita electrolíticamente. No son métodos aplicables a grandes cantidades de metales impurificantes, ya que ellos pueden ser solubilizados a consecuencia de corrosión del ánodo y depositarse a continuación con la Ag en el cátodo. El electrolito frecuentemente empleado es una solución neutra de nitrato de Ag y Cu conteniendo de 60 a 80 gramos por litro de Ag y de 30 a 50 gramos por litro de Cu.

En el proceso de Moebius los ánodos, contenidos en bolsas de lona, se cuelgan verticalmente en un tanque. Alternan así con los cátodos que son planchas de Ag pura o acero inoxidable.

En el proceso de Thum, los ánodos están contenidos en bolsas de lona dispuestos horizontalmente en un encofrado de la cuba. La diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo es de 1 a 1.5 volts. La densidad de corriente es de 20 a 30 amp/pie cuadrado (215 a 320 amp/m²).

El barro anódico se halla constituido por Au, Ag y sales básicas de Cu. Se retira éste de la cuba, se seca y se particiona con H₂SO₄. El oro se funde y moldea en forma de ánodos para emplear en el proceso de Wohlwill.

La objeción principal a estos métodos electrolíticos es el tiempo que tardan. Entre sus ventajas podemos citar la ausencia de vapores molestos, como se encuentra en la cloruración. Se separan además el Pt. y el Pd con facilidad.

PRODUCCION DE ORO FINO

Se producen de 25 a 30 millones de onzas Troy de oro.

fino por año en el mundo , con costo de producción de 1 a 1.5 peniques ingleses la onza (6). Si bien las cifras de producción parecen correctas (1 onza Troy: 31.1035 gramos, o sea una producción de unas 930 toneladas por año), las cifras de costo parecen demasiadas bajas. En efecto, en 1951 (año de la cita), la libra papel valía aproximadamente \$ 42.00 pesos, lo cual significaba que el costo de producción era alrededor de 17 centavos la onza (v.g. 31 gramos). Esto no sucedía en la República Argentina; en ese año, costaba aproximadamente \$ 8.0 para producir un gramo de oro.

La siguiente tabla de producción de oro es de cierto interés:

<u>Origen</u>	<u>Porcentaje de producción</u>
Africa del Sud	40
U.R.S.S.	20 (estimado)
Canadá	11
U.S.A.	6
América del Sud	4
Australia	4
Otros países	5
Subproductos (mundial)	10

Sobre la producción de oro en la República Argentina podemos decir lo siguiente: en el Norte de nuestro país, los Incas probablemente fueron los primeros explotadores del metal precioso. Nosotros tenemos en nuestro poder una vincha incaica de la época, así como diversos artículos: jarrones, fragmentos de orfebrería, etc., provenientes de la zona del Salar de Hombre Muerto (Provincia de Catamarca), donde se encuentra actualmente la Mina Incahuasi. Posterior-

mente esa mina fué trabajada por los padres jesuitas hasta su expulsión.

El primer dato oficial de producción de oro en la Argentina data de 1913, año en que se produjeron 449.470 kgs. de mineral aurífero, de plata y de cobre (28). No se mencionan las cifras particulares ni la cantidad de metal producido.

Recientemente hemos encontrado los siguientes datos:

<u>Año</u>	<u>Producción, en gramos de oro fino</u>
1942	653.000
1944	167.000
1946	301.048
1948	268.535
♦ 1950	179.948
♦ 1951	167.518

(♦ datos provisorios).

II. INTRODUCCION A LAS TECNICAS USADAS

En los laboratorios comerciales de Buenos Aires se sigue uno de los dos siguientes métodos de purificación:

1.- Al metal se agrega una mezcla constituida por una parte de ácido sulfúrico, una de ácido clorhídrico y dos de agua. Se deja dos días a temperatura ambiente y se lava por decantación con agua.

2.- El metal se disuelve con agua regia (en este caso particular, dos partes de HCl a una de HNO₃), se filtra y se precipita el oro en el filtrado con sulfato ferroso o una chapa de cobre. Se filtra y se lava el precipitado con amoníaco; se seca y se funde en un crisol de arcilla con un fundente que puede ser bórax, carbonato de sodio, etc.

En ambos casos, el producto resultante es considerado y vendido como oro fino (v.g., 999%). Es evidente que este producto sirve como tal para los fines prácticos, pero puede dar resultados erróneos en un laboratorio por no responder a esa pureza. Ambos procedimientos darán un producto cuyo constituyente principal indudablemente es oro, pero con un poco de todos los otros metales con que venía impurificado. Por otra parte, el segundo procedimiento gastará mucho más de lo necesario de sulfato ferroso o cobre, dado que no siempre se elimina el exceso de ácido nítrico después del ataque con agua regia.

Empleando vía térmica, generalmente un procedimiento análogo al que se sigue en la docimasia, ya que el oro siempre se determina al estado de metal (36), se obtiene oro fino. Sin

embargo, esto resulta caro, exige cierto material no usual en los laboratorios comunes (muflas, plata metálica, copelas, etc.) y se limita a unos pocos gramos de metal. Por otra parte, no siempre es aplicable, como ocurre cuando hay presente metales del grupo del Pt (casi siempre los hay), ya que éstos no son eliminados.

Esta es una situación general, y los laboratorios analizan oro por vía seca como "principio", sin averiguar si las muestras contienen metales del grupo del Pt, con lo cual se falsearía el resultado del análisis.

Habiendo metales del grupo del platino, débese emplear un método de análisis por vía húmeda para obtener resultados fidedignos (6).

La actitud de los laboratorios comerciales frente a la refinación de oro en pequeña escala, se justifica, ya que en el uso diario no interesan las impurezas presentes en pequeña cantidad. Parecería que el oro puro no es más que una "curiosidad de laboratorio", usado únicamente para fines de investigación.

En vista de estas circunstancias, se procedió a estudiar un método de refinación práctico aún para cantidades relativamente grandes (lotes de orden de los 20 gramos, o más) y dentro de lo posible, cuantitativo.

Se comprende que este método se busca para ser empleado en un laboratorio, sin perjuicio de los excelentes métodos industriales.

III. PARTE EXPERIMENTAL

Como material de trabajo se emplearon limaduras provenientes de lingotes de distintas leyes, gentilmente cedidas para este trabajo por la Nueva Compañía Minera Incahuasi, S.R. L., Provincia de Catamarca.

Nuestro objetivo es un método general de purificación de oro, es decir, tal que se elimine cualquier impureza. En particular, deberán eliminarse los metales del grupo del platino. Además el rendimiento deberá ser, lógicamente, el mayor posible.

La parte experimental se basó en métodos empleados en laboratorios comerciales para "barrido de joyería", la obra de Scott (37), y un artículo de Krüss (38), que llevados a la práctica resultaron engorrosos y complicados.

En vista de estas circunstancias, se los reformó convenientemente dentro de lo posible.

Fué necesario estudiar previamente:

- 1.- Ataque de la muestra.
- 2.- Precipitación con anhídrido sulfuroso (g).
- 3.- Precipitación con bisulfito de sodio.
- 4.- Precipitación con oxalato de amonio.
- 5.- Precipitación con sulfato ferroso.
- 6.- Obtención de oro fino.

1.- ATAQUE DE LA MUESTRA

La disolución del oro se efectuará mediante agua regia, cuya acción solvente sobre el oro fué mencionada por el alquimista Geber en "De inventione veritatis", y fué conocido

por todos los alquimistas posteriores (35).

El oro se convierte íntegramente en anión complejo $AuCl_4^-$ según la ecuación:



El rendimiento de esta reacción, calculado sobre el metal pesado, es del 100% (40).

Experimentalmente hemos encontrado que posiblemente una de las soluciones más convenientes para el ataque del oro, sea puro o aleado, sería una mezcla de 2 ml. de HCl concentrados para cada gramo de metal.

Esta solución se agregará a la muestra contenida en una cápsula de porcelana de ocho cm. de diámetro (para un gramo de metal), cubierta con un vidrio de reloj. Cesada la reacción inicial tumultuosa, llevar a un baño maría y calentar primero sobre los bordes de metal del baño y luego directamente sobre el agua hirviendo. Una vez cesada la reacción, lavar el vidrio de reloj con un chorro de agua de la piseta y evaporar hasta consistencia siruposa. La solución tendrá en estas condiciones un color amarillo o rojo intenso; este último caso ocurre cuando se ha concentrado mucho la solución. Al enfriarse entonces la cápsula, cristalizará el cloruro áurico en hermosos cristales prismáticos.

No debe prolongarse el tratamiento, ya que el $AuCl_3$ se descompone con cierta rapidez una vez eliminados los ácidos y/o a la temperatura del baño hirviendo (41).

La descomposición incipiente puede ponerse de manifiesto observando la superficie de la solución; hay un efecto

Tyndall producido por partículas de metal en suspensión, observable por reflexión. Al progresarse esta descomposición, se observa la formación de un precipitado oscuro de oro libre. En cualquiera de estos casos, si no se está efectuando el ataque para luego precipitar el oro, como ocurriría por ejemplo, al preparar una solución valorada de $AuCl_3$, resulta necesaria la redisolución con unos ml. de agua regia.

Una vez evaporada la solución sin descomponerla, agréguese 1 ml. de HCl y evaporar nuevamente. Repetir una vez más (tres evaporaciones en total), y en estas condiciones puede considerarse eliminado el HNO_3 . El $AuCl_3$ tiene cierta tendencia a "trepar" por las paredes de la cápsula durante las evaporaciones, así que es conveniente agregar el HCl por gotas por las paredes del recipiente. Sin embargo, esto no suele ser un inconveniente grave.

En todos los casos de tener que efectuar un ataque de oro en estas condiciones, se tendrá en cuenta la siguiente precaución: las cápsulas de porcelana en que se efectuará la disolución de la muestra estarán en perfecto estado de conservación, pues si el barniz se encontrará aún levemente raspado o comido, el biscocho adsorberá catión oro.

PRECIPITACION DE ORO

La cuestión de la precipitación del oro no es una cosa tan sencilla como parecería ser a primera vista.

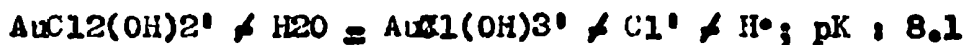
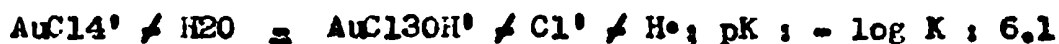
La solución de $AuCl_3$ en agua exhibe, como los cloruros de muchos metales pesados, propiedades de ácido fuerte; la ecuación de hidrólisis se admite así:

$\text{AuCl}_3 \neq \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}(\text{AuCl}_3\text{OH})$, un ácido fuerte.

El clásico HAuCl_4 (ácido cloroáurico), se encuentra en la solución de agua regia, v.g., en una solución de HCl y HNO_3 (6).

Nos corresponde decir que en rigor, ni el catión Au^+ ni el Au^{3+} pueden existir libremente. Forman complejos, en los cuales el catión Au^+ es siempre bivalente, y el Au^{3+} tetravalente (42). Dejaremos sentado ahora, que cuando escribimos Au^{3+} , lo hacemos así solamente con fines de comodidad, o porque la literatura así lo ha expresado.

Se admiten las hidrólisis:



En todos los casos K es la constante de hidrólisis con la aceptación usual, (43)

Se admite también la disociación



y de la misma forma, $\text{Au}(\text{OH})_3 \text{ pp.} \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} \neq 3\text{OH}^-; \text{pK}; 45$

Al precipitar Au mediante un agente, se admite que un compuesto insoluble de oro, y no oro, se forma primero al estado de coloide y luego recién al estado metálico. No solamente eso, sino que a la inversa de los casos clásicos, aumentando la concentración de la solución de oro, aumenta el tamaño de las partículas precipitadas (44).

El oro es un elemento multivalente que se inclina a la formación de combinaciones complejas, que no pocas veces son más estables que los compuestos sencillos. Las muy numerosas combinaciones de oro, en efecto, no se caracterizan por su estabilidad, y sufren cambios rápidos en su composición química, cambios que en la práctica son frecuentemente difíciles de definir (44).

El examen ultramicroscópico de partículas de oro coloidal (45) muestra formas trigonales, hexagonales, rómbicas y tetragonales. Ocasionalmente se encuentra alguna de forma octogonal. Los cristales cúbicos observados no son formas primarias; la frecuencia de observación indica que estas serían tetragonales.

Scherrer y Staub (46) mediante el examen roentgenográfico han demostrado que el oro coloidal sería formado por cristales de 13×10^{-8} cm. de extensión lineal. Estos cristales de coloides son de rápida coagulación si se dejaran en contacto con electrolitos. Freundlich (51) ha verificado esta composición de soluciones de oro coloidal.

Von Weimarn (47) prosigue el estudio expresando que las propiedades de las soluciones de oro coloidal, tales como color, tamaño de las partículas, uniformidad, dependen grandemente de las condiciones de trabajo, y sobre todo de la concentración de la solución. Investigación posterior por Feitknecht (43) por medio de rayos X y difracción electrónica ha demostrado que se trataría de un coloide esférico.

Es de notar también (46) que el tamaño de las parti-

culas primarias se mantiene sin cambiar, pero la formación de cristales mayores se consigue en una solución que contiene electrolitos. La velocidad de cristalización puede aumentarse aumentando la temperatura y depende originalmente de la naturaleza del sol de oro.

Las micelas de oro coloidal son estabilizadas por un complejo cloroaurito (49), que probablemente reacciona según la ecuación:



Algunos de los compuestos del tipo aurocloro pueden parcialmente hidrolizarse para formar complejos de tipo hidroxilo cloro mezcla (ver página 19) (52)(43).

En vista de que la cuestión del oro coloidal y su coagulación es bastante compleja, no es extraño que Jablcyński (50) ha llegado a la conclusión que métodos espectrofotométricos de determinación de oro coloidal solamente tienen valor cualitativo.

Kantzsky y Pauli (53) expresan que el cambio de color de una solución de oro coloidal que sufre al coagularse del rojo al azul, no es una función simple del grado de dispersión, pues pueden prepararse soles de oro que no dan cambios de color al coagularse.

Las reacciones de precipitación se aceleran por el calor (30). Por otra parte, el oro precipita de sus soluciones diluidas en forma tan fina bajo la acción de un reductor, que no es retenido por los filtros más densos.

Esto fué comprobado experimentalmente por nosotros

en varias oportunidades, y es un factor de cierta importancia práctica. Es evidente que es necesario precipitar el oro de soluciones relativamente concentradas; ya veremos en detalles los casos particulares.

Los vasos de precipitados estarán en perfecto estado de conservación y limpieza; si la precipitación se efectuara en otras condiciones, el oro se deposita en las zonas defectuosas, imposible de eliminar luego salvo con agua regia.

Debe evitarse todo raspado del precipitado con la varilla de vidrio, pues aquel, además de adherirse a las paredes del vaso, se adherirá a la varilla.

Se limpiará el vaso en lo posible con chorros de agua de la piseta, eliminándose los últimos restos convenientemente mediante trozos de papel de filtro humedecidos con agua, y manejados con dedos limpios. Estos trozos de papel de filtro se calcinarán conjuntamente con el grueso del precipitado.

2.- PRECIPITACION CON ANHIDRIDO SULFUROSO (G)

La precipitación de oro con anhídrido sulfuroso debe ser efectuada en una solución conteniendo 20% en volumen de HCl concentrado, para evitar la formación de soluciones coloidales y asegurar una precipitación completa (6).

T é c n i c a

Sobre el $AuCl_3$ proveniente del ataque de 1 gramo de oro, y habiendo eliminado el HNO_3 en la forma ya descripta, contenido en un vaso de precipitados de 250 ml., acidificada con HCl de suerte que la solución (aproximadamente 100 - 150 ml.,

no más) resultante sea al 20% en volumen, se hace pasar SO_2 durante seis minutos.

Se puede generar suficiente SO_2 para una operación dejando caer H_2SO_4 concentrado sobre una solución de ca. 10 gramos de NaSO_3H en solución acuosa saturada contenida por ejemplo en una balón de destilación de 250 ml., el cual se calentará moderadamente con un mechero durante el proceso. El balón se unirá mediante un tubo de goma a una cánula convenientemente adaptada para la inyección de gas a una solución.

El vaso de precipitados con el precipitado de oro y la solución se calentará por lo menos una hora a baño maría, después del cual debe quedar olor a SO_2 . Se enfría y se filtra por papel denso de 9 cm. de diámetro. En estas condiciones la operación es cuantitativa.

Este método es relativamente incómodo, pues aparte de tener que trabajar con un reactivo gaseoso nocivo, el oro suele adherirse al interior del vástago de la cánula de inyección de SO_2 . Por otra parte, pueden producirse reabsorciones molestas si se llega a enfriar el generador, aún localmente. Por esta razón, debe evitarse corrientes de aire imprevistas durante la inyección.

Precipitan con SO_2 , sin perjuicio de que se trate de cationes que precipitan con el anión Cl^- en medio ácido (primer grupo analítico de Curtman, (76); Ag, Pb, Pd, y Hg^{++} .

No precipitan: Cu, Sb, V, Os, Ir, Pt (35)(36)(37)(54).

3.- PRECIPITACION CON BISULFITO DE SODIO

Como variante del último método, se introdujo la pre-

cipitación del oro con bisulfito de sodio, que es más conveniente que el anterior, ya que el reactivo es sólido, no hay vapores tóxicos, se utiliza menos reactivo (factor económico), y es más elegante.

En efecto, sobre una solución de $AuCl_3$ obtenida a partir de un gramo de oro, acidificada de suerte que la solución resultante sea al 20% en HCl , se agrega una solución de ca. 2 gramos de $NaSO_3H$ en 30 ml de H_2O por cada 150 ml. de solución resultante. Como antes, el $AuCl_3$ no debe ser mucho más diluido que lo indicado para evitar los inconvenientes ya citados.

Se calienta una hora a baño maría, después de lo cual debe quedar olor a SO_2 , y se deja enfriar. Se filtra por papel denso, se lava con agua hasta reacción negativa de cloruros y se calcina. La operación en estas condiciones es cuantitativa.

Las reacciones de los otros elementos son las mismas que en la sección anterior, pero con esta diferencia: el Hg^{++} no precipita en una solución de $Na SO_3H$ acidificada con HCl al 20%, si hay 20 veces su peso de $NaCl$ presente (35). De todas maneras, la presencia de este catión en general no molestará, ya que es volátil y se elimina en la calcinación.

4.- PRECIPITACION CON OXALATO DE AMONIO

El uso de oxalato de amonio como agente precipitante del "Metallorum rex" de los alquimistas presenta ciertas ventajas. En efecto, en medio ácido no precipitan con este reactivo: Cu , Al , V , Rh , Ir , Pt , y Pd (en las condiciones experimentales indicadas más adelante).

En cambio precipitan con él parcialmente: Ag, Zn, Bi, Ni (35)(36)(37)(55).

Experimentalmente encontramos conveniente el empleo de dos gramos de oxalato de amonio cristalizado ($C_2O_4(NH_4)_2 \cdot 2H_2O$) disueltos en ca. 40 ml. de agua, por gramo de oro y por cada 100 ml. de solución resultante. El oxalato de amonio es bastante poco soluble; la disolución debe hacerse en caliente.

Por otra parte, es necesaria la regulación cuidadosa de la acidez del medio; por debajo de pH 3.5 la reducción no es total y por encima de pH 6.5 puede coprecipitar paladio (6).

Experimentalmente encontramos que la precipitación efectuada en medio neutro o débilmente alcalino resulta voluminoso y molesto para trabajar, ya que obstruye el filtro. Por otra parte, la retención del precipitado en estas condiciones no es buena, ya que parece formarse bastante oro coloidal.

Se hicieron precipitaciones a distintos pH: 3.2, 4.3, 5.0, 7.5 y 10. La regulación del pH se hizo mediante HCl y/o NaOH concentrados. Se controló dicho pH antes de efectuar la precipitación y una vez efectuada la misma mediante papeles reactivos y un potenciómetro. No hubo mayor variación del pH entre las determinaciones efectuadas del mismo "a priori" y "a posteriori", así que no resulta engorroso como sucedería si el pH hubiera sufrido variación notable después de precipitado el oro.

Encontramos que si la precipitación se efectúa a un pH mayor que 5, se forma "oro fulminante"; este fué anteriormente considerado como una mezcla de imido amida de oro, $HN: AuNH_2$, e imido cloruro áurico, $NHAuCl$ (54)(56), producido en

virtud de la presencia del catión NH_4^+ en medio ácido débil o alcalino. Probablemente también sea necesaria la presencia del anión Cl^- .

Basilus Valentine (57) expresa que "el producto resultante de la acción de 'sal tartari' sobre una solución de oro en una mezcla de HNO_3 y NH_4Cl expuesto a un poco de calor, se inflama y hace un gran daño, porque entonces explota con un poder y fuerza tan grande que ningún hombre lo puede aguantar".

A. Baumé (35) narra que un "dram" (1/8 de onza) de oro fulminante contenido en una botella reventó al girar el tapón, de tal suerte que "los dos ojos del operador fueron irremediablemente destruidos por los fragmentos de vidrio que fueron proyectados".

Este producto tuvo muchos nombres, entre los cuales figuran: "aurum fulminans" (58), "aurum volatile" (59), y "saffran d'or" u "or fulminant" (60). Con este último nombre se lo conoce aún hoy.

Desde las primeras citas al respecto, se han hecho varios estudios sobre la formación y la estructura del oro fulminante. En consecuencia, expresa Jacobsen (61), ha habido mucha indecisión y anarquía en el formulado de este compuesto. Weitz (62) en 1915 retoma el problema, y propone nuevas fórmulas y nomenclatura.

Finalmente y lo que parece más correcto, Chemnitius (63) en 1927 expresa que el precipitado formado por la adición de NH_4OH a una solución de AuCl_3 , o sea el "oro fulminante",

sería de fórmula $\text{Au}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})\text{OH}$. La reacción de su formación tendría un rendimiento del 94% calculado con el metal usado.

Por detonación el oro fulminante se descompone en Au, N_2 , NH_3 , y H_2O (56). Dumas (64) ha fijado la temperatura de explosión en 143°C . Expresa además que el producto húmedo no explota por acción del calor hasta que se haya secado y aún entonces no lo hace todo junto, sino paulatinamente a medida que se elimina el agua. Calentado varias horas a 100°C , prosigue, se torna tan sensible que es casi imposible tocarlo sin que explote.

Nosotros encontramos que el producto húmedo, todavía envuelto en su filtro de papel, colocado en una mufla fría que se dejó calentar paulatinamente, explota al llegar a los 500°C . Concordamos con Dumas en el sentido que no explota todo junto, sino poco a poco.

Estas circunstancias crearon una serie de inconvenientes en el trabajo, pues se encontraron sorpresas al efectuar la calcinación del producto de la precipitación. Hubo bastante destrucción de crisoles y de cápsulas de porcelana antes de identificar las causas de las detonaciones y aprender a subsanarlas.

En efecto, el oro fulminante pierde su carácter explosivo al calentar con azufre. El H_2S y el SnCl_4 lo descomponen sin explotar (57).

También se lo puede calentar paulatinamente con ácido sulfúrico sin que se modifique, hasta que el compuesto nitrogenado se descompone inócualemente al alcanzar el punto de ebullición del ácido (35).

Este último procedimiento pareció más conveniente, y fué ensayado en forma exitosa. Es conveniente efectuar este calentamiento con H_2SO_4 en una cápsula de porcelana, ya que el volumen del precipitado aumenta considerablemente. En estas condiciones el uso de un crisol resultaría precario.

Se hicieron ensayos para averiguar tiempos de reposo conveniente, etc. Para ello, se disolvieron muestras de oro puro en agua regia, se eliminó el ácido nítrico, se pasó a un vaso de precipitados y se agregó una cantidad conveniente de oxalato de amonio disuelta en agua. El pH se trató de mantener uniformemente alrededor de 6. Se calcinó con H_2SO_4 para evitar incidentes desagradables.

1er. ensayo. Se precipitó en la forma descrita y filtró por papel denso una vez terminada la efervescencia. La filtración fué buena, en el sentido de no obturar los poros del filtro, pero en el filtrado era evidente la presencia de oro coloidal por el característico color azul del mismo.

2do. ensayo. Una vez agregado el precipitante, se cubrió con un vidrio de reloj y se calentó una hora a baño maría. Se dejó enfriar, se filtró por un filtro semejante al anterior, se calcinó (con H_2SO_4) en la misma cápsula donde se lo había disuelto y se pesó.

Resultados: Oro disuelto : 0.6733 gramos.
 Oro obtenido : 0.6731 "
 Pérdida : 0.0002 "

3er. ensayo. Los preliminares fueron iguales a los de los anteriores ensayos, pero se calentó dos horas a baño

maría; se procedió luego de la misma forma que en el ensayo anterior.

Resultado: Oro disuelto : 0.4089 gramos
 Oro obtenido : 0.4088 "
 pérdida : 0.0001 "

El precipitado en este caso resultó algo más fácil de trabajar, pero la diferencia no es apreciable.

El tiempo de calentamiento será como mínimo, de una hora a baño maría.

T E C N I C A

A una solución de $AuCl_3$ obtenida a partir de un gramo de oro en la forma ya descrita y contenida en un vaso de precipitados de 250 ml., se le regula la acidez con HCl o NaOH concentrados hasta que el pH se encuentre entre 3.5 y 6.5. No sería recomendable la alcalinización con amoníaco a pesar de que es volátil, porque significa la introducción del catión NH_4^+ que, como vimos, puede traer inconvenientes. A esta solución se le agregan 2 gramos de oxalato de amonio cristalizado ($C_2O_4(NH_4)_2 \cdot H_2O$) disueltos en 40 ml. de agua por cada 100 ml. de solución resultante. Se tapa con un vidrio de reloj y se calienta a baño maría durante por lo menos una hora. Se deja enfriar, se lava la base del vidrio de reloj de partículas que pueden haber proyectado durante la efervescencia de la solución. El líquido sobrenadante debe ser limpio. Se filtra por papel denso de 9 cm. de diámetro. Se lava con agua hasta reacción negativa de cloruro, se calcina y se pesa.

Si la precipitación fué efectuada en un medio de pH

menor que 5 (la solución de oxalato de amonio empleada tiene pH ca.5), puede efectuarse la calcinación directamente y en un crisol de porcelana. En cambio, si el pH fuera mayor que 5, el papel de filtro con el precipitado debe pasarse a una cápsula de porcelana y se la debe impregnar con unos dos ml. de H_2SO_4 concentrado agregado gota a gota. Se calentaba sobre tela con pequeña llama hasta que cese el desprendimiento de SO_3 y luego puede proseguirse la calcinación en forma impune. Efectuando la precipitación en estas condiciones resulta cuantitativo.

El ataque sulfúrico debe efectuarse en una cápsula de porcelana para evitar los posibles inconvenientes que puede causar el hinchamiento de la masa durante la destrucción del oro fulminante y del papel de filtro.

Este agente precipitante requiere cierta habilidad y cuidado en su empleo. Siguiendo rigurosamente las indicaciones establecidas, en general sería improbable encontrarse ante inconvenientes, pero si se descuidan detalles, v.g., pH, tiempo de reposo, dilución, etc., no es difícil encontrarse ante una precipitación incompleta, formación de oro coloidal, dificultad de manejar el precipitado por haber resultado de gran volumen (fenómeno que ocurre en medio aproximadamente neutro), etc.

Sin embargo, su empleo resulta un paso conveniente en la purificación del oro, porque es bastante específico.

5.- PRECIPITACION CON SULFATO FERROSO

Como complemento de los ensayos efectuados, se procedió a investigar el sulfato ferroso como agente precipitante del oro.

Precipitan con este reactivo: Cu, Ag, Hg⁺⁺, Pb, Rh (soluble en HCl), Pd, Os (al estado de OsO₂, negro), Pt (en medio neutro o de acidez sulfúrica).

No precipitan: V, Ir, Pt (en medio ácido mineral, no sulfúrico).

Es evidente que este agente precipitante no es tan selectivo como los anteriores, pero en ciertos casos puede ser útil. Es bastante elegante, ya que el precipitado se hallaría formado por partículas de mayor tamaño y menos adherentes. En consecuencia, la filtración y el lavado resultan más rápidos y eficaces. Por otra parte, parece haber menos tendencia de adherirse al vidrio; esto probablemente se halla vinculado con fenómenos de superficie y de carga iónica.

Nos encontraríamos ahora ante un pequeño problema. A pesar de que varios autores han manifestado (65) que el oro únicamente puede ser disuelto por soluciones capaces de producir cloro nascente, el sulfato férrico en varias oportunidades ha sido propuesto como solvente del oro. Este hecho fué notado por McCaughey (66) en 1910, y últimamente por Milner (67) en 1934. Este último efectuó experiencias cualitativas y encontró que el Fe₂(SO₄)₃ disuelve el oro después de calentar a 80° durante 15 minutos, o en frío si reposa de un día al otro. Este ataque, si bien no es pronunciado, sería observable. V. Lenher (68) ha expresado que la precipitación de Au efectuada con sulfato ferroso es cuantitativa.

Nosotros tomamos una solución de catión Au⁺⁺⁺ conteniendo 10 mg/ml. del mismo y lo precipitamos con cinco veces el peso del oro presente de sulfato ferroso. El medio fué de

H₂SO₄ 10%. Se calentó $\frac{1}{2}$ hora a baño maría hirviente, dejó enfriar y se filtró por papel censo. En el filtrado se investigó oro con SnCl₂. En efecto, el ensayo reveló la presencia de aproximadamente 10 gammas o microgramos por ml. de Au⁺⁺⁺.

Repetiendo el ensayo, pero trabajando en frío (temperatura ambiente), no pudimos identificar oro. La investigación se hizo filtrando el oro enseguida de efectuada la precipitación, a los 15 minutos y a los 45 minutos.

Debemos expresar además que el lavado del precipitado se completó en 10 minutos en los últimos tres casos, pero el de la muestra que se calentó se completo a los 35 minutos. En todos los casos se lavó hasta reacción casi negativa de catión Fe⁺⁺⁺ a SCN⁻.

En frío, el mejor coágulo de Au⁰ fué obtenido luego de reposar; no parece haber diferencia apreciable entre los 15 y los 45 minutos de reposo.

Se investigó a continuación el medio en que se efectuará la precipitación, ya con fines cuantitativos: neutro, H₂SO₄ 10%, y H₂SO₄ 20%. En todos los casos se agregó cinco veces la cantidad de oro (originante del AuCl₃ empleado) en sulfato ferroso cristalizado y disueltos en unos 40 ml. de agua en el momento de su empleo para asegurar el buen estado de conservación, ya que el sulfato ferroso se oxida rápidamente. Se dejó reposar media hora a temperatura ambiente, se lavó con agua acidulada con H₂SO₄ o HCl a reacción negativa de Fe⁺⁺⁺ comprobada con SCN⁻, se calcinó y se pesó.

<u>Medio neutro:</u>	Oro empleado :	0.6161	gramos.
	Oro obtenido :	0.6160	"
	Pérdida :	0.0001	"

Medio H₂SO₄ 10%: Se acidificó la solución de FeSO₄ con H₂SO₄ antes de agregarlo al reactante, de suerte que la solución resultante fuera al 10%.

Oro empleado : 0.5464 gramos.
 Oro obtenido : 0.5464 "
 Pérdida : 0.0000 "

Medio H₂SO₄ 20%: Se acidificó como antes a la solución de FeSO₄, pero para conseguir un medio al 20%.

Oro empleado : 0.6326 gramos.
 Oro obtenido : 0.6324 "
 Pérdida : 0.0002 "

No hay ventaja discernible entre las tres experiencias. Se optó entonces por hacer la precipitación en medio ácido al 10%.

Este reactivo es el menos específico de los estudiados como agentes precipitantes del oro. Por otra parte, se debe emplear un buen exceso del mismo, para compensar las cantidades de agua de cristalización, la posible porción oxidada, etc.

A pesar de esto, es el más cómodo de dichos reactivos, ya que el precipitado obtenido con él es el más fácil de trabajar en todo sentido, tal como fué oportunamente mencionado.

T E C N I C A

Sobre una solución de AuCl₃ obtenida en la forma ya descripta a partir de un gramo de oro (ver página 16) y contenida en un vaso de precipitados de 250 ml., se agrega una solu-

ción clara y límpida de 5 gramos de sulfato ferroso cristalizado en unos 40 ml. de agua y acidificada de suerte que la solución resultante sea aproximadamente al 10% en ácido sulfúrico.

Se deja reposar de 15 a 30 minutos a temperatura ambiente y se filtra por un filtro denso de 9 cm. de diámetro. Se lava con agua neutra, o acidulada con HCl o H₂SO₄ hasta reacción negativa de Fe⁺⁺⁺ a SCN⁻, se calcina y se pesa. En estas condiciones la operación es cuantitativa.

6.- OBTENCION DE ORO "FINO", 99,9%

Este procedimiento se detalla para muestras de un gramo; sirve para cantidades mayores modificando convenientemente las condiciones. Es también conveniente para muestras muy impuras.

T E C N I C A

A un gramo de metal en limaduras, polvo, pequeños trozos, etc., contenido en una cápsula de porcelana de 8 cm. de diámetro cubierta con un vidrio de reloj, se le agregan 2 ml. de HNO₃ y 8 ml. de HCl concentrados. Se calentará paulatinamente, evitando así una reacción tumultuosa, hasta poder calentar a baño maría directo. Cesada la reacción, se lavará el vidrio de reloj con un chorro de agua de la piseta, recogiendo la solución en la cápsula y luego se la evaporará a sequedad a baño maría.

Se calienta sobre tela con mechero a pequeña llama hasta no más eliminación de vapores. Posteriormente se calcina

suavemente hasta que el residuo se haya secado, lo cual tiene por fin el de reducir todo el catión oro a metal.

El residuo tomará la forma de una costra con colores variados, dependientes especialmente de las proporciones de oro respecto los otros metales presentes. En los casos estudiados, los colores variaban de violeta a naranja; en las paredes se nota brillo metálico, tanto dorado como plateado.

Por tratamiento con aguz regia, los metales del grupo del oro (Noyes & Bray) : Hg, Au, Pt, y Pd, son todos disueltos con formación de ácidos halogenados solubles complejos: H_2HgCl_4 , $HAuCl_4$, H_2PdCl_4 , H_2PtCl_6 , y la Ag convertida en $AgCl$ sólida. Habiendo Rh o Ir, comunmente se disuelven parcialmente, pero no totalmente (69).

Se enfría y agregan 2 ml. de NH_3 concentrado, se calienta a ebullición incipiente y cuidadosamente se trata de despegar la costra de la pared con una varilla de vidrio. Este debe ser un proceso suave, para evitar que el metal se pegue a la varilla, pero tratando de que la solución lave a toda la masa. Se agregan 2 ml. de agua y se decanta por un filtro denso de 7 cm. de diámetro. Se repite el tratamiento con 1 ml. de NH_3 y agua hasta que la solución pase incolora. Se lava ahora tres veces con un ml. de agua por vez, siempre revolviendo la masa suavemente y decantando sobre el filtro. Entre otras cosas, se elimina aquí gran parte del Cu, Ag, y Pb.

Se repite el tratamiento, pero empleando ácido nítrico concentrado y libre de halógenos, diluyendo con dos ml. de agua cada vez y decantando sobre otro papel de filtro. Recién ahora, con el ataque ácido, se despegarán totalmente las partículas de la cápsula.

En ambos casos, la dilución con agua previa a la filtración y el uso de dos filtros se justifica para evitar posible ataque del papel.

El ataque con HNO_3 debe proseguirse hasta que la solución pase incolora; debe distinguirse el color del medio dispersante del de las partículas suspendidas en él. Si la solución fuera de color vino, indicaría la presencia de Pd (37).

El oro se disuelve en muy pequeña cantidad en la solución nítrica de sus aleaciones y en tales que contengan Se, puede llegar a disolverse un elevado porcentaje del total. En general, sin embargo, resiste bien el ataque por ácidos individuales (70).

Se juntan los filtros con los precipitados en la cápsula original, se los humedece con unas gotas de HNO_3 y se calcina fuertemente, preferiblemente en una mufla. En el caso de querer trabajar con cantidades mayores de metal, o si no interesa el resultado cuantitativo, se aumentará convenientemente el tamaño de la cápsula de porcelana y la calcinación en la primera fase del tratamiento se podrá efectuar cómodamente en un baño de arena. Dado que el AuCl_3 se descompone a una baja temperatura (254°C) (71), la temperatura necesaria para esta calefacción sería aproximadamente unos 400°C . En este caso, los filtros se destruirían aparte en una cápsula chica, más conveniente para una fuerte calcinación.

Finalizada la calcinación, se enfría y se atacará el metal con agua regia en las mismas proporciones ya citadas

Se evapora a pequeño volumen y se agregan 2 ml. de HCl concentrado gota a gota por las paredes de la cápsula. Se evapora de nuevo, repitiendo dos veces más el agregado de HCl y la evaporación. Tres en total.

Se elimina así el HNO₃ y si hay Ag, quedará un residuo insoluble de AgCl, a menos que se haya dejado concentrar mucho la solución, en cuyo caso aquél se disolvería por formación del anión complejo AgCl₃⁻ (54). Experimentalmente se comprobó que si la evaporación es prolongada hasta ese punto, también se descompone el AuCl₃. Al diluir con agua, vuelve a precipitar el AgCl. Si el residuo no fuera blanco, es señal probable de la presencia de oro libre, lo cual exigiría una redisolución con agua regia y repetición de las evaporaciones con HCl.

Esta es una fase de cierta delicadeza en la operación, si se desea resultados cuantitativos, ya que es importante la eliminación del HNO₃ para así asegurar la insolubilidad del AgCl. Por otra parte, no debe descomponerse el AuCl₃ (bastante inestable de por sí), ya que de esa manera el oro quedará retenido con el AgCl.

La influencia de los metales pesados puede manifestarse en el sentido que el Sb, Bi y Sn pueden hidrolizarse y contaminar el precipitado con sus sales básicas. Pt y Pd pueden coprecipitar con el AgCl (72). Es evidente entonces que el precipitado no puede considerarse como AgCl puro, y debe procederse con mucho cuidado, ya que muchas veces cenizas provenientes de la calcinación pueden confundirse con oro

libre. Sin embargo, no por esto conviene calcinar los filtros fuertemente, pues de esta forma lo único que se conseguiría es perder tiempo, ya que con un poco de práctica se consigue diferenciar oro de cenizas visualmente.

Se pasará ahora la solución y el residuo a un vaso de precipitados de 250ml. y se diluye aproximadamente 10 veces con agua. Se calienta a baño maría durante 30 minutos y se deja enfriar en un lugar oscuro. Se filtra por papel denso y se recibe el filtrado en un vaso de precipitados de 250 ml. Se lavará el filtro con agua acidulada con HCl, a reacción negativa de catión Au^{+++} , identificado con $SnCl_2$ N/1.

En el filtrado se precipitará el oro con oxalato de amonio siguiendo la técnica descrita en la página 29.-

La regulación del pH se controlará mediante papeles indicadores u observaciones visual del viraje que se produce al agregarse NaOH 20%, del amarillo canario al anaranjado. Este viraje únicamente es nítido en soluciones de cierta concentración, así que debe hacerse después de un poco de práctica. Este viraje, cuando es neto, se produce a un pH alrededor de 6.

El precipitado se calcinará en una cápsula de porcelana de 8 cm. de diámetro.

En la misma cápsula se redisolverá el metal con agua regia y se eliminará el HNO_3 en la forma ya citada. Se pasará el $AuCl_3$ a un vaso de precipitados de 250 ml., y se reprecipitará el oro con bisulfito de sodio siguiendo la técnica descrita en la página 23. El precipitado se calcinará durante una hora en un crisol de porcelana a $1000^{\circ} C$.

La precipitación efectuada, primero con oxalato de amonio y luego con bisulfito de sodio, se recomienda para separar el oro de los otros metales nobles; se efectúa así la separación de casi todos los metales excepto Se, Pb, Te y metales alcalinos (30). El Se y el Te son volátiles, los metales alcalinos no tienen influencia, y el Pb se elimina en el ataque con amoníaco y ácido nítrico.

En ambas precipitaciones, no interesa mayormente la descomposición previa del $AuCl_3$ al eliminar el HNO_3 . Debe sin embargo, vigilarse esta fase al insolubilizar el $AgCl$, como ya fué oportunamente indicado, a menos que el rendimiento de la operación no interese mayormente. Por otra parte, también es evidente que no puede tomarse el precipitado considerado $AgCl$ como puro y emplearlo para la recuperación de Ag metálica, sin otros pasos experimentales. La última calcinación debe efectuarse a peso constante, aunque en general, basta con una hora a $1000^{\circ} C$.

IV. RESULTADOS

Se efectuaron varias determinaciones sobre limaduras de oro de ley conocida, ya determinada previamente mediante análisis corriente (docimasia) y el rendimiento se calculó suponiendo ésta 100%. Esto se hizo sin tener en cuenta la probable existencia de metales del grupo del platino, cuya existencia disminuiría la ley real, aumentándose por consiguiente el rendimiento de la operación.

Muestra 1.-

Ley 772 ‰.	Peso muestra empleado : 1.0660 gramos.
	Peso oro fino obtenido: 0.7948 "
	Rendimiento : 96.5 ‰

formado por trozos de porcelana impregnadas de oro (provenientes de detonación y ruptura de oro fulminante, adsorción por el bizcocho de las cápsulas de porcelana cuyo barniz se había atacado, papel de filtro con oro, líquidos provenientes de detecciones de oro mediante SnCl_2 , reactivos orgánicos (principalmente éter sulfúrico y acetato de etilo), es decir, una mezcla la más heterogénea posible. Se evaporó la solución a sequedad en una cápsula de porcelana de 30 cm. de diámetro en un baño de arena y se prosiguió en la forma indicada. Los resultados concordaron ampliamente con lo previsto.

Otro lote formado por las soluciones empleadas en la segunda parte de este trabajo, conteniendo oro y Hg, Bi, Cu, Cd, As, Sb, Sn, Al, Cr, Fe, Ni, Co, Mn, Zn, Ba, Sr, Ca, Mg, Na, NH_4^+ , nitratos, cloruros, papeles, arena y los mismos reactivos orgánicos anteriormente citados fué sometido a este proceso, con los mismos buenos resultados.

El inconveniente mayor reside en el tiempo necesario para llevar a cabo todo el proceso: procediendo con un gramo de muestra, se tardan aproximadamente dieciseis horas en efectuar la refinación, una vez tomada la mano. Las fases que absorben más tiempo son las evaporaciones, así que se las ha tratado de reducir a un mínimo. Se comprende que esto sucede trabajando con técnicas cuantitativas. Se tarda bastante menos si se efectúan las evaporaciones en baño de arena, pero hay proyecciones de material.

Una porción de muestra purificada por el operador fué empleada en la Tesis de W. Stein.

V. CONCLUSIONES

1.- Se ha estudiado la disolución de oro por agua regia, una fase acerca de la cual el estado de la literatura muestra cierta anarquía.

2.- Se ha estudiado el uso de anhídrido sulfuroso, bisulfito de sodio, sulfato ferroso y oxalato de amonio como agentes precipitantes del oro.

Entre las reformas efectuadas, se evita el empleo de pulpa de papel de filtro, reposo prolongado de las soluciones (hasta de 24 horas), etc., que se detallan en ciertas técnicas seguramente bastante anticuadas (30)(36)(38)(73)(29) y (74).

3.- Se ha estudiado y puesto a punto un método para la obtención de oro puro por métodos de laboratorio comunes. Este método sirve aún para muestras de contenido pobre en oro.

T E C N I C A

A un gramo de metal se agregarán 2 ml. de HNO_3 y 8 ml. de HCl concentrados en una cápsula de porcelana de 8 cm. de diámetro. Se evaporará la solución a sequedad a baño maría, y luego se calentará sobre tela con mechero a pequeña llama hasta no más eliminación de vapores.

El residuo se lavará con amoníaco hasta que la solución pase incolora, decantando cada vez por un filtro denso. Se lavará tres veces con agua y se repetirá el tratamien-

to con ácido nítrico concentrado, decantando sobre otro papel de filtro. Los filtros con los precipitados se calcinarán en la cápsula original. Luego de enfriar, se redisuelve el residuo en agua regia, se elimina el exceso de HNO_3 y se diluye aproximadamente 10 veces en un vaso de precipitados. Luego de reposar, se separa el AgCl por filtración y en el filtrado se precipita el oro con oxalato de amonio (página 29). El precipitado se calcinará en una cápsula de porcelana y se lo redissolverá con agua regia. Se reprecipitará el oro en la solución con bisulfito de sodio, siguiendo la técnica descrita en la página 23. El precipitado se calcinará en un crisol de porcelana, y puede considerarse oro 1000 ‰.

Para más detalles ver página 34 .

IIa. PARTE

"UNA MODIFICACION AL USO DEL
CLORURO ESTANOSO EN LA IDENTI-
FICACION DEL ORO".

I BELIEVE THE PURPLE OF CASSIUS TO BE ESSENTIALLY FINELY
DIVIDED GOLD ASSOCIATED WITH MORE OR LESS OXIDE OF TIN.

Michael Faraday, 1857.

I. PALABRAS PREVIAS

BREVE RESEÑA HISTÓRICA DE LA PÚRPURA DE CASSIUS

La primera mención de la púrpura de Cassius se encontraría en el Manuscrito N.º 3661 de la Colección Sloane en el Museo Británico, Londres. El fue escrito por un tal John Elyot en 1572, el cual a su vez lo había copiado de "an old cople by William Belyngslye which seemeth to be above 200 yers old". Este manuscrito contiene un método para colorear vidrio mediante el empleo de óxido de oro.

O. Tachen en 1668 comenta en un corto tratado llamado "De morborum principe", el hecho que se produce un color violeta al fundir vidrio con oro fulminante. Poco después, en 1684, encontramos que Robert Boyle observó que el fondo de un frasco en el cual había calentado amalgama de oro se había manchado de un color rubí (35).

Basilius Valentine comenta el hecho que los alquimistas de esa época hablaban de "la manta púrpura del rey" y del "alma púrpura africana", sin indicar un método de preparación (79).

Alrededor del año 1684, Andreas Cassius escribió un panfleto titulado "De auro", (Leiden, 1685), describiendo por vez primera, aunque de una manera algo incompleta, la preparación del color púrpura de Au y Sn, obtenido por mezcla de los respectivos cloruros.

Kunckel (80) en 1716 menciona el "praecipitatio solis cum Jove", ya preparado por Cassius. Afirma además que la fa-

bricación de rubies artificiales era posible mediante la coloración de vidrio cristalino con oro precipitado de su solución de "Königswasser". Dice así obtener un color "so Schön das es schöner nicht sein kann".

Por esta época encontramos que se le empieza a llamar al precipitado obtenido por el "proceso Cassius", "purpura mineralis Cassii", y finalmente "púrpura de Cassius", nombre que aún hoy persiste en uso (35).

NATURALEZA DE LA PURPURA DE CASSIUS

Las teorías acerca de la naturaleza de la "púrpura de Cassius", v.g., el color violeta característico que producen las soluciones diluidas de catión oro con cloruro estannoso en medio ácido, han variado y hasta hace poco se hallaban en un estado bastante contradictorio.

Para empezar, diremos que el análisis químico del precipitado calcinado no ha permitido establecer si se trataba de una combinación química o de una mezcla. En efecto, se han informado 27 - 38% de Au, 42 - 69 % de SnO₂, y de 7 a 15 % de H₂O. El oro se encuentra finamente dividido en las muestras (35).

El color del precipitado obtenido varía de una muestra a otra. Aparte de la influencia del medio, Buisson (76) dice que el uso de cloruros estañosos y estánnicos en proporciones indefinidas sería una de las causas de la incertidumbre del tinte resultante.

Al agregar cloruro estañoso a una solución de cloruro áurico, con la consiguiente formación de la púrpura, se admite la siguiente ecuación:



A su vez, el SnCl_4 es hidrolizado a HCl y ácido estánico coloidal; éste impide el agregado de las partículas de oro. El hidrosol de ácido estánico en solución gradualmente se transforma en hidrogel bajo la influencia del HCl . Una transformación del soluble al insoluble tiene lugar inmediatamente al calentar (35). Zsigmondy (77) nos dice que las propiedades de la púrpura dependen de las del coloide protector, (ácido estánico en este caso) que hace que el Au formado juegue un papel pasivo frente a los reactivos. Significa esto que, por ejemplo, si el ácido estánico fuera soluble en HCl concentrado, la púrpura también lo es. De la misma forma, la solubilidad en NH_3 y álcalis diluidos depende del carácter del ácido estánico presente. Generalmente, prosigue el mismo autor, las grandes variaciones en las propiedades de las distintas variedades de ácido estánico explica las muchas contradicciones en la literatura respecto a las propiedades de la púrpura de Cassius.

Recientemente Thiessen (78), investigando la naturaleza de la púrpura de Cassius mediante el empleo del microscopio electrónico, ha demostrado que se trata de un conglomerado coloidal no homogéneo, mezcla de hidrosol ácido finamente dividido con un hidrosol de oro.

II. INTRODUCCION

CLORO ESTANOSO COMO AGENTE IDENTIFICANTE DEL CATION ORO

Oportunamente Rose ha expresado que el SnCl_2 produce una coloración rosada en diluciones de 1 ; 10^6 con AuCl_3 ; esta coloración persiste aún en diluciones de 1 ; 4×10^6 (81). Sporeq (82) comprueba que puede identificarse 0,001 mg. de oro. Además expresa que el SnCl_2 produce un color marrón con platino, rojo ladrillo con paladio, amarillo pálido con rutenio y anaranjado con iridio. Todos estos elementos se hallaban puros al estado de cloruros.

Guerrero ha expresado oportunamente (83) que las marchas analíticas en general no son aplicables para confirmar la existencia de elementos cuya proporción es pequeña, tendiéndose la Química Analítica hacia la investigación mediante ensayos directos que permiten un análisis exacto y rápido del elemento a investigar.

Existen más de 100 reactivos propuestos y estudiados para la identificación del catión oro. No obstante, parece que el cloruro estañoso sigue siendo el de mayor empleo con este fin. A pesar de los buenos antecedentes de este reactivo, parece que el estudio de su uso ha sido un tanto descuidado. Quizás se pueda atribuir este hecho a que se supondría que, ya que es tan antiguamente conocido, no quedaría nada por hacer.

Con los fines de identificar el Au^{+++} con este reactivo mediante ensayos directos, y a pesar del pronóstico

algo reservado indicado en el párrafo anterior, nos pusimos a investigar la reacción de la púrpura de Cassius en forma sistemática.

III. PARTE EXPERIMENTAL

Durante el transcurso de las investigaciones y mientras investigamos esta reacción con una solución de 20 cationes presentes en la cantidad de 0.1 mg/ml. en presencia de cantidades decrecientes de oro, la reacción de identificación resultó mucho más sensible que lo esperado, vistas las condiciones imperantes. En efecto y usando la notación propuesta por Feigl (84), pudimos identificar una gamma (microgramo) de oro, con una Concentración Límite de $1 : 2 \times 10^6$. En cambio, al querer identificar el oro sin interferencias de clase alguna, sólo se pudieron identificar 3 gammas, con una Concentración Límite de $1 : 10^6$. Esto trabajando en las mismas condiciones y que se verán en todo detalle más adelante.

Era evidente pues que alguno (o algunos) de los cationes (Hg^{++} , Bi^{++} , Cu^{++} , Cd^{++} , As^{+++} , Sb^{+++} , Sn^{++++} , Al^{+++} , Cr^{+++} , Fe^{+++} , Ni^{++} , Co^{++} , Mn^{++} , Zn^{++} , Ba^{++} , Br^{++} , Ca^{++} , Mg^{++} , Na^+ , NH_4^+), presentes en una solución gentilmente cedido por el Dr. Wapnir (Tesis sobre níquel), eran los causantes de esta discrepancia.

De estos cationes, pensamos que el más probable sería el Hg^{++} , tanto por su tendencia a amalgamarse con el oro, como por ser un fuerte adsorbente al encontrarse al estado de fina división (85); esto último sucede ya que también el Hg^{++} es reducido a Hg^0 por el cloruro estañoso.

En efecto, experimentalmente comprobamos que el catión mercurio, sea mercuríico o mercurioso, es el causante de esta sensibilización. A continuación procedemos a detallar la

técnica para efectuar la reacción.

T E C N I C A

1.- Reactivos. a) Cloruro estañoso N/1 en HCl (86).
Disolvimos 2.5 gramos de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 5 ml. de HCl concentrado. Se disuelve con facilidad al calentar el ácido a ebullición. Se lleva luego a 25 ml. con agua y se guarda en un frasco con una granalla de estaño puro. Encontramos que esta solución alcanzaba para un día de trabajo, y a veces para dos. No es aconsejable conservarla por mayor tiempo, pues el catión estañoso se oxida rápida y fácilmente a pesar de la presencia del Sn metálico, perdiendo así su eficacia.

b) Solución de cloruro mercurico (HgCl_2) conteniendo 10 mg/ml. de catión Hg^{++} . Se disuelven 6.751 gramos de HgCl_2 en 50 ml. de agua, y se diluyen a 500 ml. De esta solución se obtienen concentraciones menores por dilución conveniente.

2.- Material; Tubos de ensayo "Pyrex" de 15 mm. de diámetro interno por 100 mm. de largo. Estos tubos resultaron muy cómodos para estas reacciones y para los ensayos de extracción con solventes que luego veremos en la IIIa. parte.

Solución A de HgCl_2 conteniendo 0.1 mg. de Hg^{++} por ml.

Solución B de HgCl_2 conteniendo 1 mg. de Hg^{++} por ml.

La reacción se puede efectuar de dos formas:

1a. FORMA

Blanco: En un tubo de ensayos se mezclará un ml. de la solución A, y un ml. de agua.

pues disminuye grandemente la sensibilidad. En efecto, el Límite de Identificación resultaría así de 100 gammas y la Concentración Límite de 1 : 20000, una evidente desmejoría respecto a las mencionadas.

Medio

Experimentalmente encontramos que la máxima sensibilidad y nitidez se consiguieron en un medio débilmente ácido. Acidez nítrica en general es la misma que clorhídrica. La acidez influye disminuyendo la sensibilidad de la reacción y la velocidad de la misma, v.g., la reacción se hace lenta, y el resultado es menos estable.

Temperatura

La temperatura más adecuada es la del ambiente. Hemos comprobado que calentando los tubos de reacción, sea a baño maría o a llama de mechero, no hace más que confundir el resultado. En efecto, una solución de SrCl_2 en agua destilada puesta unos segundos a baño maría adquiere un color pardo pálido que se confunde con la reacción que daría oro bastante diluido. Por otra parte, no conseguimos intensificar de esta manera una reacción positiva.

En la reacción modificada con Hg^{++} , la elevación de temperatura no parece tener efecto alguno.

Tiempo

Para la reacción clásica, observamos hasta transcu-

rridos 10 minutos de agregado el reactivo. Con más tiempo se conseguiría más sensibilidad, pero nos interesaba efectuar un estudio comparativo.

En el caso de la reacción modificada, encontramos que esta se producía casi de inmediato, salvo al efectuar la misma luego de extraer con éter de sus soluciones ácidas, pues parece que el éter influyera retardando la reacción. Esto lo veremos más adelante con todo detalle. El color marrón permanecerá estable durante 10 segundos para considerarse positiva la reacción; si fuera gris, no importándose la diferencia de tono con el blanco (v.g., ambos grises, pero uno claro y el otro plomo), se considerará negativa.

A este respecto, corresponde decir que una pequeña proporción de cloruro estañoso precipita Hg_2Cl_2 de una solución de $HgCl_2$; una proporción mayor precipita Hg^0 finamente dividido; algo de óxido estánico se formaría al mismo tiempo. El color resultante del precipitado es negro si el Hg^{++} se halla presente en la proporción de 1 : 500, y es perceptible en la proporción de 1 : 40000 (90).

Al efectuar la reacción, la observación se hará en sentido transversal y longitudinal contra un fondo blanco.

Hemos comprobado además que el metal Hg puede estar presente como catión Hg^{++} o Hg_2^{++} para actuar de sensibilizante de la reacción estudiada. El estudio sistemático de la reacción se hizo en presencia de $HgCl_2$, pero nos parece justificado decir que resultados similares se obtendrían con $Hg_2(NO_3)_2$ por ejemplo.

Determinamos que la concentración más eficaz de

cación Hg^{++} varía entre 0.05 y 0.25 mg/ml. para obtener la mayor sensibilidad. Su equivalente sería de media a una gota de cloruro mercurico de concentración de 1 mg/ml. de cación, por cada mililitro de solución problema.

NATURALEZA DE LA REACCION MODIFICADA

Hemos encontrado que Wolfers (91), tratando de preparar oro a partir de mercurio en un "ensayo moderno de transmutación" (título del artículo), mediante descargas eléctricas, dijo haber podido identificar 1 a 2 partes por millón de oro en presencia de $HgCl_2$ con $SrCl_2$. No ha hecho estudio alguno de este hecho, ni hace otro comentario, pues se hallaba buscando otra cosa. Está casi demás decir que no tuvo éxito.

Yasud (92) determinó oro en aguas de mar empleando $HgCl_2$. Expresa que al reducir la solución que él empleaba con hidrógeno, precipitaba el mercurio que arrastraba el oro bajo forma de amalgama. El oro lo dosaba posteriormente por vía térmica clásica.

Según ya vimos, el cloruro estañoso reduce el Hg^{++} y el Au^{+++} de sus combinaciones. Si el Au es obtenido en Hg tan disperso que no se juntan las partículas, estas tienen alto poder adsorbente (85). Por otra parte, el poder coagulante de $HgCl_2$ frente a soles de oro es mayor que el de la mayor parte de los metales pesados; esto es un poco extraño en vista de que el $HgCl_2$ está poco ionizado. Esta acción coagulante es inhibida por acción de ácidos (93). Este hecho probablemente sería la explicación de la disminución de la sensibilidad

de la reacción en medio ácido.

Admitiendo entonces la formación de una amalgama de oro, Weryha (94) empleando rayos X y el aparato de Debye y Scherrer, Biltz y Meyer (95) analizando amalgamas de oro, Sunier y Weiner (96) determinando la solubilidad de Au en Hg, concuerdan en que se formarían compuestos definidos de Au y Hg; Biltz y Meyer (95) dicen haber encontrado los compuestos HgAu_3 y HgAu_4 .

No obstante, otros investigadores, tanto de la época de aquellos investigadores como más recientemente, concuerdan en que la amalgamación sería un proceso puramente físico; Sunier y White (97) lo consideran como un proceso de adherencia del Au al Hg. Esta adherencia, según Tamann y Arntz (98), se produciría instantáneamente en medio ácido débil (lo cual explicaría la mayor sensibilidad e instantaneidad de la reacción en estas condiciones). Se admite además que la base de la explicación fisicoquímica (99) sería que en una primera etapa se mojaría la superficie del metal Au por el Hg; al respecto también se admite que la superficie del Au se moja con facilidad. En cambio, por ejemplo, tal no ocurre con la Ag.

Sostiene Hudson (100) que al tocar el Hg las partículas de Au son sostenidas por fuerzas físicas y no se forma una combinación intermetálica. Esta capa de Hg que se forma sobre el Au tendría un espesor aproximado de 2.2×10^{-4} cm. Prosigue diciendo este autor en definitiva, la amalgama consiste en partículas metálicas nativas submergidas en Hg líquido. Posteriormente y con lentitud se formaría el compuesto intermetálico AuHg_2 por difusión; este compuesto puede predominar si las partículas metálicas son finas. En definitiva,

estas conclusiones coincidirían con las de Biltz y Meyer (95) ya citadas, los cuales dicen además que los colores de las amalgamas varían de amarillo brillante a amarillo grisáceo.

Nos parecería evidente entonces que el cloruro estañoso desempeñaría aquí un simple papel de reductor de los cationes Hg^{++} y Au^{+++} ; al estado de fina división en que dichos metales se encontrarían al formarse y en el medio débilmente ácido, el primero adsorbería fuertemente al segundo para formar una amalgama. Esta amalgama sería eventualmente de la composición Hg_2Au , y de color marrón. Habiendo pequeñas cantidades de Au y al reducirse la mayor parte del Hg^{++} a Hg^0 , este enmascararía el color citado, explicándose así el hecho de que se producen en diluciones grandes de catión Au^{+++} , un precipitado de color marrón que dura pocos segundos que hemos considerado como una reacción dudosa y por ende, negativa.

PREPARACION DE UNA SOLUCION DE CONCENTRACION CONOCIDA
DE CLORURO AURICO

Nuestra solución "patrón", por llamarla así, fué preparada con oro purificado según el procedimiento detallado en páginas anteriores de este trabajo. Para ello, se tomaron 2.0002 gramos de oro, se disolvió en agua regia y se eliminó el exceso de ácido nítrico tal como se ha descripto oportunamente. Posteriormente se lo diluyó a 200 ml. en un matraz aforado.

Tal solución tiene una concentración de 10 miligramos por mililitro de catión Au^{+++} . Soluciones de menor concentración se prepararon por dilución conveniente.

CLORURO ESTANOSO Y ORO

En vista de que Dremlyuk (87) ha usado ácido fosfórico (d : 1.7) y pirrol para la identificación de oro en presencia de todos los otros cationes y aniones con buenos resultados, resolvimos investigar todas nuestras reacciones con el agregado de 1 gota de H_3PO_4 por cada ml. de solución a investigar.

Nos abstenemos de dar detalles de las diluciones efectuadas, el número de veces que algunas de las reacciones fueron repetidas, etc., por considerar que tales datos contribuirían a alargar este informe inutilmente. En cambio, nos limitaremos a dar resultados, entendiéndose que en todos los casos se trabajó empleando un blanco, en el sentido habitual de la palabra. Todas las reacciones fueron efectuadas en las mis-

mas condiciones experimentales, v.g., volumen, tiempos de espera, concentración de reactivos y reactantes, etc., con el fin de conseguir datos comparativos con la reacción clásica de la "púrpura de Cassius" que, dicho sea de paso, es púrpura en presencia de oro sólomente y en medio ácido. En medio neutro es de color pardo.

Composición Reactante	Medio	Límite de identificación	Concentración Límite
H ₂ O	HCl dil(<1%)	3 gammas	1 : 10 ⁶
H ₂ O	HCl 10 %	10 "	1 : 10 ⁵
H ₂ O	HCl 20 %	10 "	1 : 10 ⁵

Volumen del reactante: 3 ml. en el 1er. caso; 1 en los otros.

Volumen del reactivo: 0.5 ml.

Se observará que el medio óptimo para la reacción clásica de la identificación de oro es ácido débil. La observación se hizo hasta 10 minutos de agregado el reactivo. Conviendremos que en todos los casos, "reactivo" se refiere a la solución de SnCl₂; reactante será todo lo demás.

ORO, CLORURO ESTANOSO Y CLORURO MERCÚRICO

Composición Reactante	Medio	Límite de Identificación	Concentración Límite
1 mg Hg ⁺⁺ como HgCl ₂	HCl dil. (<1%)	<u>1 gamma</u>	2×10^{-6}
Idem., más 1 gota H ₃ PO ₄	" "	1 "	"
Idem., más 2 gotas ác. cí- trico 1 : 3	" "	1 "	"

Volumen del reactante : 2 ml.

Volumen del reactivo : 3 gotas.

De ahora en adelante para simplificar la presentación, nos referiremos en la primera columna a la dilución acuosa con 1.-, con una gota de ácido fosfórico (d : 1.7) como 2.- y con dos gotas de ácido cítrico 1 : 3 como 3.- (1 parte de ácido cítrico disuelto en 3 partes de agua).

Composición Reactante	Medio	Límite de Identificación	Concentración Límite
<u>0.1 mg. Hg⁺⁺</u> <u>como HgCl₂ 1.-</u>	HCl dil.	<u>0.05 gamma</u>	5×10^{-8}
0.05 mg Hg ⁺⁺ 1.-	"	"	"

Volumen del reactante : 1 ml.

Volumen del reactivo : 2 gotas.

Composición Reactante	Medio	Límite de Identificación	Concentración Límite
0.1 mg Hg ⁺⁺ 2.-	HCl dil	1 gamma	2×10^{-6}
" 3.-	"	0.1 "	"
0.1 mg Hg ⁺⁺ 1.-	HCl 20%	1 gamma	2×10^{-6}
" 2.-	"	"	"
" 3.-	"	"	"
0.1 mg Hg ⁺⁺ 1.-	HCl 40%	1 gamma	2×10^{-6}
" 2.-	"	"	"
" 3.-	"	"	"
0.01 mg Hg ⁺⁺ 1.-	HCl dil.	0.1 gamma	2×10^{-7}
" 2.-	"	100 "	2×10^{-4}
" 3.-	"	0.1 "	2×10^{-7}
0.05 mg Hg ⁺⁺ 2.-	HCl dil	1 gamma	2×10^{-6}
" 3.-	"	0.1 "	2×10^{-7}
0.05 mg Hg ⁺⁺ 1.-	HCl 20%	1 gamma	2×10^{-6}
" 2.-	"	"	"
" 3.-	"	"	"

Volumen del reactante : 2 ml.

Volumen del reactivo : 2 gotas.

Composición Reactante	Medio	Límite de Identificación	Concentración Límite
0.5 mg Hg ⁺⁺ 1.-	HCl dil.	10 gammas	2×10^{-5}
" 2.-	"	"	"
" 3.-	"	"	"
0.005 mg Hg ⁺⁺ 1.-	"	0.1 gamma	2×10^{-7}
" 2.-	"	100 "	2×10^{-4}
" 3.-	"	0.1 "	2×10^{-7}

Volumen del reactante : 2 ml.

Volumen del reactivo : 2 gotas.

La concentración óptima de catión Hg⁺⁺ sería de 0.05 a 0.1 mg. en 2 ml. de solución; se puede así identificar 0.05 gammas de oro en 1 ml., lo cual corresponde a una Concentración Límite de 5×10^{-8} .

El ácido fosfórico interfiere reduciendo la sensibilidad de 10 a 100 veces. El ácido cítrico interfiere poco.

ORO Y HIERRO

Para el estudio de la influencia del catión Fe⁺⁺⁺, preparamos una solución valorada de FeCl₃.

Para ello, dada la higroscopicidad e inhomogeneidad del FeCl₃ del comercio, disolvimos 5 gramos de clavos de hierro en ácido clorhídrico concentrado. Para oxidar el Fe⁺⁺ for-

mado a Fe^{+++} , se agregaron ca. 5 ml. de bromo líquido. Se hirvió unos minutos, dejó enfriar y diluyó con agua a 500 ml. en un matraz aforado. Esta solución resultó aproximadamente al 30% en HCl, y contiene 10 mg. por mililitro de catión Fe^{+++} . Soluciones de menor concentración se prepararon por dilución conveniente.

Composición Reactante	Medio	Límite de Identificación	Concentración Límite
10 mg. Fe^{+++} 1.-	HCl 30%	100 gammas	2×10^{-4}
" 2.-	"	"	"
" 3.-	"	"	"
0.1 mg. Fe^{+++} 1.-	HCl dil	10 gammas	2×10^{-5}
" 2.-	"	100 "	2×10^{-4}
" 3.-	"	10 "	2×10^{-5}
0.01mg. Fe^{+++} 1.-	HCl dil	10 gammas	2×10^{-5}
" 2.-	"	100 "	2×10^{-4}
" 3.-	"	10	2×10^{-5}

Volumen del reactante : 2 ml.

Volumen del reactivo : 0.5 ml.

Composición Reactante	Medio	Límite de Identificación	Concentración Límite
10 mg. Fe ⁺⁺⁺			
0.1 mg Hg ⁺⁺ 1.-	HCl 50%	10 gammas	2×10^{-5}
" 2.-	"	"	"
" 3.-	"	"	"
0.1 mg. Fe ⁺⁺⁺ 1.-	HCl dil	0.1 gamma	2×10^{-7}
0.1 mg. Hg ⁺⁺			
" 2.-	"	1 "	2×10^{-6}
0.01 mg. Fe ⁺⁺⁺ 1.-	HCl dil	0.1 gamma	2×10^{-7}
0.1 mg. Hg ⁺⁺			
" 2.-	"	1 "	2×10^{-6}
" 3.-	"	0.1 "	2×10^{-7}

Volumen del reactante : 2 ml.

Volumen del reactivo : 2 gotas.

Comprobamos de esta manera que el catión Fe⁺⁺⁺ presente en proporciones menores de 0.05 mg/ml no molestan la identificación del oro. El ácido fosfórico presente en la cantidad de 1 gota en dos ml. interfiere, disminuyendo la sensibilidad de la reacción 10 veces generalmente. El ácido cítrico, presente en la proporción de 1 gota por ml. no interfiere.

La reacción modificada para el uso de HgCl₂ resulta de 10 a 100 veces más sensible que cuando no se emplea.

ORO Y ARSENICO (OSO)

Para el estudio de la influencia del catión As^{+++} , preparamos una solución valorada de $AsCl_3$.

Para ello, se disolvieron 0.53 gramos de As_2O_3 en 10 ml. de HCl concentrado, y se diluyó la solución a 200 ml. con agua en un matraz aforado. Tal solución contiene 1 mg. por mililitro de catión As^{+++} . Soluciones de menor concentración se prepararon por dilución conveniente.

Al respecto, nos corresponde decir que conocemos la acción del cloruro estañoso sobre soluciones de As^{+++} por intermedio de la reacción clásica de Bettendorff (101). As_2O_3 u As_2O_5 en solución acuosa no precipitan con $SrCl_2$ a menos que el medio sea HCl concentrado.

Si la densidad del ácido se halla entre 1.135 y 1.185, se produce precipitación de inmediato. Si la densidad es de 1.123, se completa la precipitación en pocos minutos. Si la densidad es de 1.115 g/ml., hay una precipitación incompleta. Si la densidad es menor que 1.100 g/ml., no hay precipitación (102).

Nos hemos puesto en este último caso para la investigación

Composición Reactante	Medio	Límite de Identificación	Concentración Límite
1 mg. As ⁺⁺⁺ 1.-	HCl 3%	10 gammas	2×10^{-5}
" 2.-	"	100 "	2×10^{-4}
1 mg As ⁺⁺⁺ 1.-	HCl 10%	100 gammas	2×10^{-4}
" 2.-	"	"	"
0.1 mg As ⁺⁺⁺ 1.-	HCl 3%	10 gammas	2×10^{-5}
" 2.-	"	100 "	2×10^{-4}

Volumen del reactante : 2 ml.

Volumen del reactivo : 0.5 ml.

Composición Reactante	Medio	Límite de Identificación	Concentración Límite
1 mg As ⁺⁺⁺ 0.1 mg Hg ⁺⁺ 1.-	HCl 3%	1 gamma	2×10^{-6}
" 2.-	"	"	"
1 mg As ⁺⁺⁺ 0.1 mg Hg ⁺⁺ 1.-	HCl 10%	10 gamma	2×10^{-5}
" 2.-	"	"	"
0.1 mg As ⁺⁺⁺ 0.1 mg Hg ⁺⁺ 1.-	HCl 3%	1 gamma	2×10^{-6}
" 2.-	"	10 "	2×10^{-5}

Volumen del reactante : 2 ml.

Volumen del reactivo : 2 gotas.

Comprobamos así que el As^{+++} interfiere poco en la reacción. El ácido fosfórico (d : 1.7) presente en la cantidad de una gota en 2 ml. interfiere, disminuyendo en general la sensibilidad de la reacción 10 veces. La reacción es más sensible en medio ácido diluido.

La reacción modificada mediante el uso de $HgCl_2$ resulta de 10 a 100 veces más sensible que cuando no se le emplea.

ORO Y OTROS CATIONES

Para proseguir con el estudio de esta reacción, preparamos una solución conteniendo 15 cationes solubles en medio clorhídrico, presentes con una concentración aproximada de 1 mg/ml.

En la tabla siguiente figuran; en la primera columna la sal que se empleó; en la segunda columna, la cantidad de sal pesada; y en la tercera columna, el medio que se usó para disolverla.

<u>SUSTANCIA</u>	<u>CANTIDAD PESADA</u>	<u>DISUELTA EN...</u>
As_2O_3	0.53 gramos	10 ml. HCl conc.
NH_4NO_3	0.95 "	5 ml. H_2O
$Zn(AcO)_2$	0.57 "	" "
$NaNO_3$	0.74 "	" "
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	1.67 "	" "
$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	0.56 "	10 ml. H_2O

.....
//////////continda.-

<u>SUSTANCIA</u>	<u>CANTIDAD PESADA</u>	<u>DISUELTA EN</u>
Mi(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0.69 gramos	10 ml. H ₂ O
SnCl ₂ ·2H ₂ O	0.38 "	5 ml. HCl conc.
Cu(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0.60 "	10 ml. H ₂ O
Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	0.56 "	10 ml. H ₂ O
Bi ₂ O ₂ CO ₃	0.49 "	5 ml. HCl conc.
MnCl ₂ ·4H ₂ O	0.72 "	10 ml. H ₂ O
K ₂ Cr ₂ O ₇	1.13 "	15 ml. H ₂ O
CaCO ₃	0.50 "	5 ml. HCl conc.

PREPARACION DE LA SOLUCION DE CATIONES

Disuelto el SnCl₂·2H₂O en 5 ml. de HCl concentrado hirviente, se dejó enfriar y se agregó 10 ml. de H₂O₂ (de 10 volúmenes), para oxidar el Sn⁺⁺ a Sn⁺⁺⁺⁺, y evitar de esta manera que reduzca otros cationes. El potasio incorporado con el K₂Cr₂O₇ quedó dando una concentración aproximada de 4 mg/ml. El constituye el décimoquinto catión, que no figura explícitamente en la página anterior.

Disuelta cada sal por separado, se mezclaron aparte las disueltas en agua sola y que no ofrecían problemas de hidrólisis ni de ulteriores reacciones de oxidoreducción entre ellas. Por otro lado se mezclaron las que debían solubilizarse en HCl concentrado. Se mezclaron ambas soluciones, se agregó HCl concentrado para que la acidez resultante fuera aproximadamente del 10% y se estabilizó mediante unos minutos de ebullición. Una vez enfriada la solución, se la llevó a volumen en un

matras aforado de 200 ml. La concentración de la misma es de aproximadamente 1 mg/ml de cada catión.

A esta solución no pusimos $HgCl_2$ porque quisimos investigar su acción, lo cual se consiguió agregando cantidades convenientes de la solución mantenida aparte de $HgCl_2$.

Composición Reactante	Medio	Límite de Identificación	Concentración Límite
Cationes 1 mg.l.-	HCl 10%	10 gammas	2×10^{-5}
" 2.-	"	100 "	2×10^{-4}
" 3.-	"	10 "	2×10^{-5}
0.1mg cationes l.-	HCl dil	100 gammas	2×10^{-4}
" 2.-	"	1000 "	2×10^{-3}
" 3.-	"	100 "	2×10^{-4}
Cationes 0.01 mg.l.-	HCl dil	10 gammas	2×10^{-5}
" 2.-	"	100 "	2×10^{-4}

Volumen del reactante ; 2 ml.

Volumen del reactivo ; 0.5 ml.

Composición Reactante	Medio	Límite de Identificación	Concentración Límite
Cationes 1 mg. 0.1 mg Hg^{++} 1.-	HCl 10%	10 gammas	2×10^{-5}
" 2.-	"	"	"
" 3.-	"	"	"

Composición Reactante	Medio	Límite de Identificación	Concentración Límite
Cationes 0.1 mg. l.-	HCl dil	1 gamma	2×10^{-6}
" 2.-	"	10 "	2×10^{-6}
" 3.-	"	1 "	2×10^{-6}
Cationes 0.01 mg l.-	HCl dil	0.5 gamma	5×10^{-7}
" 2.-	"	10 "	2×10^{-6}

La reacción con la sal de Hg resultó un poco molesta a veces, pues en la concentración de cationes de 1 mg/ml., la solución tenía un color marrón que se prestaba a confusión. No obstante, se comprueba que la reacción efectuada en presencia de HgCl₂ es más sensible que la efectuada sin él.

El ácido fosfórico presente en las cantidades usadas interfiere. El ácido cítrico no interfiere en las proporciones empleadas.

El medio más adecuado para efectuar la reacción es ácido diluido.

INFLUENCIA DE CATIONES PRECIPITABLES POR EL ANION Cl⁻

A continuación procedimos a investigar la acción del cloruro estannoso sobre el catión Au⁺⁺⁺ en presencia de una solución de cationes insolubles en medio clorhídrico (la división analítica de Curtman (75)) Ag⁺, Pb⁺⁺, y Hg₂²⁺.

Para ello se prepararon tres soluciones; una conteniendo Pb^{++} y Ag^+ . Aparte, otra de Hg_2^{2+} , para así estudiar la influencia del catión mercurioso frente al mercurico. Se preparó también una solución de $Au(NO_3)_3$ para evitar la acción del Cl^- presente en la solución de $AuCl_3$.

PREPARACION DE LA SOLUCION DE $Au(NO_3)_3$

Se tomaron 20 ml. de la solución patrón de $AuCl_3$ en una cápsula de porcelana de 8 cm. de diámetro, y se evaporó la solución en presencia de HNO_3 concentrado hasta no más eliminación de vapores nitrosos. La solución así obtenida se diluyó a 200 ml. con agua. Su concentración resultó de 1 mg/ml. Concentraciones menores se prepararon por dilución.

PREPARACION DE LA SOLUCION DE Pb^{++} y Ag^+

<u>Sal pesada</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Disuelta en...</u>
PbO (litargirio)	0.45 gramos	15 ml. HNO_3 conc.
$AgNO_3$	0.32 "	10 ml. H_2O

Las dos sales se disolvieron por separado. Se mezclaron y se llevaron a 200 ml. en un matraz aforado, luego de acidificar al 10% aproximadamente con HNO_3 concentrado. La concentración de esta solución es de ca. 1 mg/ml. Concentraciones menores se prepararon por dilución.

PREPARACION DE LA SOLUCION DE Hg₂(NO₃)₂

Se pesaron 5.600 gramos de Hg₂(NO₃)₂·2H₂O que se disolvieron en 15 ml. de HNO₃ diluido 1:3. Una vez diluida a 200 ml. con agua en un matraz aforado, su concentración fué de 10 mg/ml de catión Hg₂⁺⁺, y fué acidificada al 10% con HNO₃.

En la tabla siguiente, "cationes" se refiere a la solución de Pb⁺⁺ y Ag⁺. Se especificará la presencia de Hg⁺⁺ • Hg₂⁺⁺.

Composición Reactante	Medio	Límite de Identificación	Concentración Límite
Cationes 1 mg. 1.-	HNO ₃ 5%	10 gammas	2 x 10 ⁻⁵
" 2.-	"	"	"
Cationes 0.1 mg 1.-	HNO ₃ dil	10 gammas	2 x 10 ⁻⁵
" 2.-	"	"	"
Cationes 0.1 mg. 1.- 0.1 mg. Hg ⁺⁺	HNO ₃ dil.	10 gammas	2 x 10 ⁻⁵
" 2.-	"	"	"
Cationes 0.1 mg. 1.-	HNO ₃ 10%	10 gammas	2 x 10 ⁻⁵
" 2.-	"	"	"
Cationes 0.01 mg. 1.-	HNO ₃ dil.	10 gammas	2 x 10 ⁻⁵
" 2.-	"	"	"
Cationes 0.01 mg 0.1 mg Hg ⁺⁺	HNO ₃ dil	0.05 gamma	5 x 10 ⁻⁵
" 2.-	"	0.1 "	2 x 10 ⁻⁷

Composición Reactante	Medio	Límite de Identificación	Concentración Límite
Cationes 0.01 mg 1.-	HNO3 20%	10 gammas	2×10^{-5}
" 2.-	"	"	"
Cationes 0.01 mg 0.1 mg Hg ⁺⁺ 1.-	HNO3 10%	0.1 gamma	2×10^{-7}
" 2.-	"	"	"
Cationes 0.01 mg Hg ₂ ⁺ 0.01 mg 1.-	HNO3 dil.	10 gammas	2×10^{-5}
" 2.-	"	"	"
Cationes 0.01 mg 1.- Hg ₂ ⁺ 0.1 mg	HNO3 dil.	<u>0.05 gamma</u>	5×10^{-8}
" 2.-	"	0.1 "	2×10^{-7}
Cationes 1 mg 1.- Hg ₂ ⁺ 1 mg.	HNO3 5%	100 gammas	2×10^{-4}
" 2.-	"	1000 "	2×10^{-3}
Cationes 1 mg 1.- Hg ₂ ⁺ 1 mg	HNO3 15%	1000 gammas	2×10^{-3}
" 2.-	"	"	"
Cationes 1 mg 1.- Hg ⁺⁺ 0.1 mg	HNO3 5%	100 gammas	2×10^{-4}
" 2.-	"	1000 "	2×10^{-3}
Cationes 0.1 mg Hg ₂ ⁺ 0.1 mg 1.-	HNO3 dil.	10 gammas	2×10^{-5}
" 2.-	"	"	"

Es de tenerse en cuenta que Ag⁺ precipita Au(OH)₃ y AgCl de sus soluciones de AuCl₄⁻ (88); los aniones Cl⁻ serían pro-

vistos en este caso por el SnCl_2 ya que la solución de $\text{Au}(\text{NO}_3)_3$ en sí no contiene Cl^- apreciables. Por otra parte (59), el Hg_2^{2+} precipita Au^+ de sus soluciones. Debemos además tener en cuenta que con el agregado de SnCl_2 , se producirán precipitados de AgCl , PbCl_2 , Hg_2Cl_2 y Hg^0 . Todos estos hechos contribuyen a confundir la reacción y disminuir la sensibilidad de la misma.

Hemos notado que la precipitación del complejo citado de Au y Ag no tiene lugar si la concentración de Ag^+ es igual o menor que 0.005 mg/ml. En esta concentración de Hg_2^{2+} , este catión tampoco provoca la precipitación de Au^+ .

El ácido fosfórico (d 1.7) presente, como siempre, en la proporción de $\frac{1}{2}$ gota por ml. interfiere poco.

Es lo mismo el uso del catión Hg_2^+ que el catión Hg^{2+} para sensibilizar la reacción. Tampoco interesa el anión con el que va anclado, v.g., es lo mismo que sea Cl^- o NO_3^- .

La acidez tiene poca influencia, al menos en concentraciones menores que HNO_3 al 10%.

Las sales de Hg mejoran la reacción únicamente si los cationes de la Ia. División de Curtman están presentes en cantidades iguales o menores que 0.005 mg/ml.

INFLUENCIA DE TODOS LOS CATIONES ESTUDIADOS

Proseguimos este estudio efectuando la mezcla de todos los cationes estudiados, salvo los cationes Hg_2^{2+} y Hg^{2+} , los que, como de costumbre, se mantuvieron aparte para observar su influencia.

Se tiene así una solución de los cationes de los metales Ag, As, Pb, NH₃, Zn, Na, Mg, Ba, Ni, Sn, Cu, Cd, Ca, Bi, Mn, Cr, K, en la concentración aproximada de 0.5 mg/ml.

El medio es de color amarillo y turbio, porque ahora hay presentes cationes incompatibles con el medio respecto sus solubilidades.

Procediendo de la misma forma que antes, se encontraron los siguientes resultados:

Composición Reactante	Medio	Límite de Identificación	Concentración Límite
Cationes 0.5 mg. 1.-	Acido 8%	10 gammas	2×10^{-5}
" 2.-	"	100 gammas	2×10^{-4}
Cationes 0.5 mg. 1.- 0.1 mg Hg ⁺⁺	Acido 8%	10 gammas	2×10^{-5}
" 2.-	"	"	"
Cationes 0.05 mg. 1.-	Acido dil.	10 gammas	2×10^{-5}
" 2.-	"	100 "	2×10^{-4}
Cationes 0.05 mg 0.1 mg Hg ⁺⁺	Acido dil.	1 gamma	2×10^{-6}
" 2.-	"	10 "	2×10^{-4}

Volumen Reactante: 2 ml.

Volumen reactivo : 3 gotas.

En este caso, los colores se interpretan de la siguiente forma; habiendo sales de mercurio presentes, en el blanco se produce un precipitado gris claro, que se oscurece

lentamente a gris plomo. La muestra en cambio, muestra un precipitado negro o negro grisáceo.

No habiendo sales de mercurio presentes, el blanco forma un precipitado de color gris claro, oscureciendo lentamente a gris plomo. La muestra toma color marrón.

El empleo de las sales de mercurio aquí también constituye una mejora a la reacción de identificación de oro mediante el uso de cloruro estañoso. La observación se hará en los sentidos transversales y longitudinales contra un fondo blanco. El medio más adecuado es débilmente ácido. El ácido fosfórico presente en la cantidad siempre citada, interfiere disminuyendo la sensibilidad de la reacción.

IV. CONCLUSIONES

Se ha estudiado una nueva reacción para identificar oro mediante el uso de cloruro estañoso y sales de mercurio. Esta reacción permite la identificación de 0.05 microgramos (gammas) de oro en un mililitro de solución, v.g., una Concentración Límite de 5×10^{-8} . Sería así una de las más sensibles conocidas hasta el presente para la identificación de oro (6)(30)(35)(36)(54)(75)(112)(116)(117).

Esta reacción no permite el dosaje aproximado del oro presente en la solución problema, ya que el color del precipitado no guarda proporcionalidad con la concentración de oro presente. Este dosaje en cambio, es posible mediante el empleo de las técnicas clásicas de la "púrpura de Cassius".

TECNICA PARA EFECTUAR LA REACCION (Ver página 50)

1a. FORMA

Blanco: En un tubo de ensayos se mezclará un ml. de la solución A, y un ml. de agua.

Muestra: En un tubo de ensayos se mezclará un ml. de la solución A, y un ml. de la solución problema.

Reacción: Se agregan 2 ó 3 gotas de la solución de cloruro estañoso a ambos tubos y agitan. La solución se colorea de marrón. El blanco tomará gris claro, oscureciéndose lentamente a gris plomo.

2a. FORMA

Blanco: En un tubo de ensayos se mezclará un ml. de agua y una gota de la solución B de HgCl₂.

Muestra: En un tubo de ensayos se mezclará un ml. de la solución problema y una gota de la solución B de HgCl₂.

Reacción: Se efectuará la reacción de la misma forma que la usada para la primera forma. Los colores se interpretan de la misma manera.

Solución A: De HgCl₂ conteniendo 0.1 mg. de Hg⁺⁺ por ml.

Solución B: De HgCl₂ conteniendo 1 mg. de Hg⁺⁺ por ml.

Cloruro Estadaño: Solución N/1 disuelto en HCl (85).

IIIa. P A R T E

" EXTRACCION DEL COMPLEJO AURICO DE SOLUCIONES ACUOSAS
MEDIANTE EL EMPLEO DE SOLVENTES NO MISCIBLES, Y SU
IDENTIFICACION POSTERIOR CON CLORURO ESTANOSO Y CLO-
RURO MERCURICO "

I. INTRODUCCION

Muchas han sido las sustancias ensayadas y citadas para extraer el complejo aurífero $AuCl_4^+$ de sus soluciones.

Algunas de ellas son (103); los aldehídos valérico, anísico, bencílico, salicílico y cinámico, que extraen oro de sus soluciones acuosas acidificadas.

Cetonas, en solución ácida o alcalina: acetona, pulgona, metil etilcetona y acetofenona extraen.

También extractores son los ésteres insolubles en agua: acetatos de etilo, isopropilo, butilo e isobutilo. Extractores de soluciones ácidas son el oxalato dietílico, formiato de amilo y el malonato, succinato y malato de etilo.

En cambio, los ésteres compuestos; benzoato de metilo, etilo y amilo, así como el salicilato de metilo y etilo, no extraen oro de sus soluciones.

Todos los hidrocarburos que se han ensayado no ejercen poderes reductores ni extractores sobre el $AuCl_3$.

El único solvente aromático conocido que disuelve $AuCl_3$ seco sin descomponerlo, es el nítrofenol (104).

Los alcoholes inmiscibles; butanol, isobutanol, amílico y bencílico, extraen $AuCl_3$ de sus soluciones acuosas acidificadas (103).

Nosotros en este trabajo hemos decidido trabajar con dos solventes, elegidos porque son de uso general, fáciles de manejar y obtener al estado puro, económicos, de obtención fácil y ya estudiados para muchos casos.

Nos referimos al éter dietílico (sulfúrico), y al acetato de etilo.

EXTRACCION CON ÉTER DIETILICO

Al respecto de la extracción con éter, es de interés el incluir la siguiente tabla. Ella fué confeccionada por Swift (102) en base a determinaciones efectuadas sobre extractos etéreos de cloruros metálicos. Señala su autor que la concentración de ácido clorhídrico es de capital importancia y que la tabla fué hecha para soluciones cuya acidez era 6N en HCl.

Se notará que en estas condiciones, el 98% del oro es extraído. Es también evidente que la valencia del catión juega un papel importante (por ejemplo, caso del Fe^{++} y del Fe^{+++}).

<u>Catión</u>	<u>% Extraído</u>	<u>Catión</u>	<u>% Extraído</u>
Al ⁺⁺⁺	0	Pb ⁺⁺	0
Sb ⁺⁺⁺	0	Mn	0
Sb ⁺⁺⁺⁺	81	Hg ⁺⁺	Rastros
As ⁺⁺⁺	68	MoO ₃	80-90
As ⁺⁺⁺⁺	2-4	Ki	0
Be	0	Os	0
Bi	0	Pd	0
Cd	0	Pt	Rastros
Cr ⁺⁺⁺	0	Tierras Raras	0
Co	0	Rh	0

<u>Catión</u>	<u>% Extraído</u>	<u>Catión</u>	<u>% Extraído</u>
Cu	Rastros	Se	Rastros
Ca	97	Ag	0
Ce	40-60	Te	34
<u>Au⁺⁺⁺</u>	<u>95</u>	Th	0
In	Rastros	Tl	90-95
Ir	5	Sn ⁺⁺⁺	17
Fe ⁺⁺⁺	99	Sn ⁺⁺	15-30
Fe ⁺⁺	0	Ti	0
U	0	V	0
V2O5	Rastros	Zr	0
Zn	Rastros		

Mojes (106) recomienda extraer AuCl₃ de HCl 6N una sola vez con éter sulfúrico, empleando dos partes de éter por una parte de solución acuosa. Recomienda además, un minuto de agitación de las soluciones. Esto, como ya veremos, hemos adoptado con buenos resultados.

Como título de comparación, incluimos una tabla sacada del trabajo de Wogrins (107). Ella da el contenido de metal en la fase etérea resultante de la extracción de soluciones acuosas de cloruros metálicos. En la primera columna figuran los compuestos empleados. En la segunda, la cantidad en gramos de metal presente en la fase etérea después de la extracción de H₂O. La tercera columna, después de extraer de HCl 15; y la última, de HCl 10%. En todos los casos, los cloruros empleados están presentes en cantidades tales que contienen un gramo de metal.

Se empleó un volumen de éter igual a la de la solución de cloruros, y la extracción fué efectuada una sola vez.

<u>Compuesta</u>	<u>H₂O</u>	<u>HE 1.1</u>	<u>HE 1.10</u>
FeCl ₃	---	Rastros	0.08 gr.
NiCl ₂	---	"	0.0001
ZnCl ₂	---	"	0.0003
CuCl ₂	---	"	0.0005
PbCl ₂	---	---	---
HgCl ₂	0.694 gr.	0.13 gr.	0.004
AgCl	---	---	---
SbCl ₃	---	0.008	0.222
AsCl ₃	---	0.008	0.073
SnCl ₄	---	0.008	0.23
PtCl ₄	Rastros	Rastros	0.0001
PdCl ₂	0.0002	"	0.0001
HE(ClIr) ₆	Rastros	"	0.0008
<hr/>			
<u>HAUCL₄</u>	<u>0.408</u>	<u>0.83</u>	<u>0.982</u>

"Rastros" aquí significa, del orden de 0.1 mg.. Las rayas --- significan "no determinable". Comenta además el autor, que es un error el suponer que todo el oro se extrae con éter, aún después de varias extracciones. Todavía, prosigue, es un método para un análisis cuantitativo de aplicación solamente aproximada.

Mylius (108) es el primero en citar el éter como extra etor de oro; él lo ha estudiado en un medio al 2 % en HE1.

EXTRACCION CON ACETATO DE ETILO

de etilo

El acetato/ha tenido ya cierta aceptación como solvente y extractor de ciertos metales, principalmente los metales alcalinos (112). Vanossi (113) lo ha empleado para separar los ioduros de Pt, Te, Pd, Cu, Bi, y Cd, e identificarlos posteriormente. Miller y Lowe (114) lo han empleado para separar Au y Hg de un grupo analítico conteniendo Hg, Pd, Pt e Ir, mediante un método algo distinto al empleado por Hoyer y Bray (68). Lenher y Cao (115) expresan que la extracción de HNO_3 de una solución al 10% en HCl es cuantitativo y que se lo consigue separar así de los cloruros de Na, K, Mg, Ba, Fe, Al, Sr, Ca, Cr, Mn, Co, Ni, Zn, Hg, Cu, Cd, Pb, Bi, Sb, Sn, y AsO_4H_3 .

II. PARTE EXPERIMENTAL

Material: Tubos de ensayo de 15 mm. de diámetro interno y 100 mm. de largo. Pipetas o tubos estirados de unos 6 mm. de diámetro interno para extracciones. Para evitar pérdidas, se coloca una bolita de vidrio adentro(109). Tapones de goma para los tubos de ensayo.

Nuestro objetivo es extraer el complejo áurico de su solución acuosa por medio del éter y el acetato de etilo, reextraerlo del solvente con agua, e identificar el oro en ella. De esta forma se evitan los precipitados y quizás muchas interferencias, pues se obtendrán en la fase acuosa final solamente los cationes solubles en los solventes usados, y tales cuyos coeficientes de partición les permitan acompañar el oro a la fase acuosa.



EXTRACCION CON ÉTER DIETILICO

Se tomó un ml. de la solución de $AuCl_3$ de concentración 1 mg/ml de catión oro (ico) en un tubo de ensayo. A ella se agregó una gota de HNO_3 30% para evitar así la reducción del Au^{+++} por el éter (107), y 4 gotas de HCl concentrado, para tener una acidez ca. 6N. Se agregan 2 ml. de éter saturado con agua, y se tapa con un tapón de goma. El uso del corcho no conviene, pues adsorbe solución. Al respecto, Zsigmondy(110) atribuye la coagulación y separación de soluciones de oro coloidal al agitarse con solventes no miscibles, a la presencia

de impurezas en el solvente o la solución de Au. A continuación expresa que el contacto de soluciones ácidas con restos de proteínas provenientes de los dedos empleados para cerrar los tubos, es suficiente para provocar esa coagulación.

Se agitará luego vigorosamente durante un minuto, y se reposará un minuto. Se destapará y mediante una pipeta, se separará la fase etérea (superior) y se la pasará a otro tubo. Hemos encontrado que la solución acuosa remanente acuosa aún una reacción positiva con SnCl_2 , del orden de los 5 - 10 microgramos por ml. Esto concuerda con Wegrinz (107), quien expresó que la extracción no es cuantitativa, tal como oportunamente se dijo.

REEXTRACCION

A la fase etérea se agregará un ml. de agua. Si el oro originalmente presente hubiera estado en cantidades menores de 0.01 $\mu\text{g/ml}$, se agregarán 2 gotas de NaOH 3 N. Si hubiera estado presente en mayor cantidad, se agregará una gota. Estas precauciones se toman, pues si la concentración relativa de OH^- respecto Au^{+++} fuese mayor, se descomponen el complejo aúrico.

Se vuelve a tapar el tubo, y se agita un minuto, reposando un minuto. Se extrae la fase acuosa (inferior) con una pipeta y sobre esta solución, en un nuevo tubo de ensayo, se efectuarán los ensayos de detección de Au^{+++} .

Hemos encontrado que este método es perfectamente adecuado, al menos para los fines analíticos cualitativos.

Composición Reactante	Medio	Límite de Identificación	Concentración Límite
HgCl ₂ 1.-	HCl 6 N	10 gammas	10 ⁻⁶
" 2.-	"	100 "	10 ⁻⁴
HgCl ₂ 1/2 gota soln. 81.-	HCl 6 N	0.1 gamma	10 ⁻⁷
" 2.-	"	"	10 ⁻⁶

Volumen Reactante : 1 ml.

Volumen Reactivo : 2 gotas.

Dejamos aquí constancia que la reacción con HgCl₂ se hará agregando media gota de HgCl₂ de concentración 1 mg/ml. de catión mercurio (100) por ml. de solución acuosa obtenida por reextracción. Parece además que el éter retarda la reacción del HgCl₂ con el oro, así que la reacción no se hace visible enseguida, como ocurre en el caso de efectuar la reacción directa. No solamente eso, sino que un exceso de HgCl₂, seguramente también debido al éter disuelto en el agua, hace no perceptible la reacción de identificación; se confunde con un negativo. Hay que, pues, cuidarse de no agregar un exceso de la solución de HgCl₂.

Se puede apreciar que la extracción y la reextracción resultan eficaces de esta forma, pues los límites de perceptibilidad se mantienen aceptables, comparados con los obtenidos en las reacciones directas.

Posteriormente y procediendo de la misma manera, se identificó el oro en la escala de cationes citadas en la página .

Composición Reactante		Medio	Límite de Identificación	Concentración Límite
1 mg. cationes	1.-	HCl 6N	10 gammas	2×10^{-5}
"	2.-	"	100 "	2×10^{-4}
1 mg. cationes 1/2 gota soln. B	1.-	HCl 6N	1 gamma	2×10^{-6}
"	2.-	"	10 "	2×10^{-5}
0.1 mg. cationes	1.-	HCl 6N	100 gammas	2×10^{-4}
"	2.-	"	"	"
0.1 mg. cationes 1/gota soln. B	1.-	HCl 6N	1 gamma	2×10^{-6}
"	2.-	"	10 "	2×10^{-5}

Volumen del Reactante : 2 ml.

Volumen del Reactivo : 2 gotas.

Comparando estos resultados con los de la página 68 de la reacción directa, se encuentra que hay una cierta mejoría en la sensibilidad de la reacción. Esta mejoría proven- drá seguramente del hecho de que hay poca coextracción de ca- tiones interferentes y poca pérdida de oro durante las opera- ciones. Es probable que esas pocas pérdidas sean debidas a dos causas fundamentales: extracción incompleta por parte del éter, y adhesión a las paredes de los tubos y de las pipetas por par- te del $AuCl_4^+$. No tenemos razón para pensar que la reextracción de la solución etérea no sea eficaz, sino que, al contrario, parecería ser más completa que el proceso anterior de extrac-

ción de las soluciones acuosas acidificadas.

En todos los casos y como siempre, hemos llevado un blanco de comparación, en el sentido clásico de la palabra.

Prosiguiendo el estudio, se hizo una mezcla de todos los cationes, tal como figura en la página 74 y se procedió a investigar oro en la manera ya descripta.

Composición Reactante	Medio	Límite de Identificación	Concentración Límite
Cationes 0.5 mg 1.-	HCl 6N	100 gammas	2×10^{-4}
" 2.-	"	1000 "	2×10^{-3}
Cationes 0.5 mg $\frac{1}{2}$ gota soln. B 1.-	HCl 6N	10 gammas	2×10^{-6}
" 2.-	"	100 "	2×10^{-4}
0.05 mg cationes 1.-	HCl 6N	100 gammas	2×10^{-4}
" 2.-	"	"	"
0.05 mg cationes $\frac{1}{2}$ gota soln. B 1.-	HCl 6N	1 gamma	2×10^{-6}
" 2.-	"	10 "	2×10^{-5}

Volumen del Reactante : 2 ml.

Volumen del Reactivo : 2 gotas.

Hemos identificado el oro en un ml. de solución, pero lo hemos extraído de dos mililitros originales. Es evidente que esto constituye un eficaz método de concentración.

Se encuentra una mejora definida al emplear $HgCl_2$, como es evidente al observar la tabla. Sin embargo, no hay mejora respecto la tabla de la página 74, con lo cual se deduce que se ha extraído menos del catión oro (100) que lo

esperado. Este hecho puede atribuirse a la formación del complejo ya citado, $Au(OH)_3 \cdot 4AgCl$ (88) debido a la presencia de la Ag. Debido a la presencia del Cu^{++} , también se forma el complejo $2AuCl_3 \cdot CuCl_2$ (111), produciéndose la consiguiente depresión de sensibilidad, debido a que la extracción etérea será menos completa que la habitual. No obstante, el catión Ag^+ es el que más molesta, si observamos las tablas citadas.

El ácido fosfórico (d : 1.7), presente como siempre en la cantidad de una gota por cada dos ml., sigue interfiriendo.

EXTRACCION DE ACETATO DE ETILO

Nosotros hemos tratado de aplicar el acetato de etilo a la detección de Au por el método que hemos seguido hasta ahora, y que hemos detallado para el éter sulfúrico.

EXTRACCION

A un ml. de $AuCl_4H$ en un tubo de ensayos, agregamos 4 gotas de HCl concentrado, para que la solución sea ca. 6N en HCl. Se agregaron 2 ml. de acetato de etilo saturado con agua, (pues 1 ml. del éter se disuelve en 10 ml. de agua(112)) se tapó y se agitó vigorosamente durante un minuto. Se forma de esta manera una solución turbia cuyas fases no se resuelven hasta pasados siete minutos, lo cual constituye un inconveniente. La fase del éter se retiró mediante una pipeta y trasvasó a otro tubo de ensayo.

La solución acuosa remanente acusó una reacción débilmente positiva a SnCl_2 H/l, del orden de los 5 microgramos o menos por mililitro. Esto nos evidencia que la extracción con acetato de etilo es mucho más completa que con éter dietílico.

REEXTRACCION

A la fase estérea se agregó un ml. de agua y cantidades variables de NaOH 3N. Se agitó un minuto y encontramos que la reextracción es muy deficiente. Esta mejora con el aumento de NaOH presente, pero llega una concentración de este tal que el complejo adriático en la fase estérea se descompone.

Disminuyendo la concentración original de oro, se puede agregar cantidades mayores de NaOH sin que aquel se descomponga, pero eventualmente se forma $\text{Sn}(\text{OH})_2$ ppb., y $\text{HSnO}_2^{(3)}$ al agregar el SnCl_2 , enmascarando el resultado buscado. Esto no mejora mediante acidificación posterior con HCl .

Por otra parte, la deficiencia de la reextracción es puesta de manifiesto con soluciones más concentradas de AuCl_3 (1 mg/ml., o más), pues la fase del solvente se mantiene coloreada por el complejo; diríamos que más de la mitad de dicho complejo es retenido por aquella fase, calculando en base a apreciación visual.

En la reextracción se forma otra vez una solución turbia que necesita siete minutos para resolverse. A priori no podemos decir si esta solución turbia se debe a una emul-

sión o si se trata de una solución coloidal; posiblemente resultara ser una emulsión.

Para tratar de encontrar la forma de disminuir el tiempo de reposo necesario y la eficacia de la reextracción, se hicieron y ensayaron mezclas de éter sulfúrico y de acetato de etilo, en proporciones distintas. Se ensayaron en particular dos de ellas: una con los solventes presentes en partes iguales y otra con 75% de éter.

En ambos casos encontramos que las fases se resolvieron completamente después de transcurrido un minuto de reposo. La extracción de oro de las soluciones acuosas es más eficaz en estos casos, pues no se pudo identificar oro remanente en ellas, aún empleando la reacción modificada con $HgCl_2$.

Se hicieron las mismas tentativas de reextracción descritas en la página anterior para el acetato de etilo sólo, con la solución de acetato de etilo y éter 50/50 con agua alcalinizada con cantidades de $NaOH$ 3N en proporciones crecientes, y nos encontramos con las mismas limitaciones ya citadas.

En la solución reextraída, pudimos identificar el oro proveniente de la presencia original de 1 gamma, empleando la reacción modificada. La reextracción fué efectuada con un ml. de H_2O adicionada de 4 gotas de $NaOH$ 3N.

Empleando la reacción clásica con $SnCl_2$, no se pudo identificar más que el oro proveniente de la reextracción de lo que originalmente fueron 100 gammas. Esta reacción acusó la presencia aproximada de 10 gammas por ml.

21.-

Parece evidente que el acetato de etilo no es adecuado para nuestra reacción pues, si bien extrae el oro casi completamente de HCl 6N, aquél es tan soluble en el éter, sea éste puro o mezclado con éter, que no resulta práctica la reacción del mismo con agua neutra o alcalina.

III. CONCLUSIONES

1.- Se ha estudiado la extracción del complejo aurífero HAuCl_4 de soluciones acuosas acidificadas por medio del éter dietílico y el acetato de etilo.

2.- Se han aplicado las técnicas desarrolladas a la identificación del oro por ensayos aislados mediante cloruro estañoso en la forma clásica y la reacción modificada con cloruro mercuríco, estudiadas en la segunda parte de este trabajo.

3.- No existiendo catión Ag^+ en la solución problema, la técnica del éter arroja mejores resultados que para la reacción directa.

4.- Una mezcla de éter y acetato de etilo en partes iguales resulta un mejor extractor del HAuCl_4 que el uso de los componentes de la mezcla aisladamente.

5.- Ni el acetato de etilo, ni sus mezclas con éter resultan adecuados para los fines expresados en el párrafo dos. Esto se debe a que la reextracción con agua neutra o alcalina de la fase solvente no es práctica (página 91).

IN P A R T

I. RESUMEN DE CONCLUSIONES

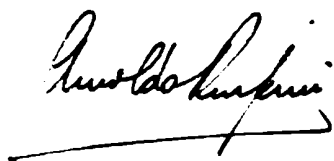
1.- Se ha estudiado la disolución de oro por agua regia y la precipitación del mismo de sus soluciones clorhídricas mediante el empleo de anhídrido sulfuroso, disulfato de sodio, oxalato de amonio y sulfato ferroso.

2.- Se ha estudiado y puesto a punto un método para la obtención de oro puro por métodos de laboratorio comunes.

3.- Se ha estudiado una nueva reacción para identificar oro mediante el uso de cloruro estañoso y sales de mercurio. Esta reacción permite identificar 0.05 microgramos (gammas) de oro en un ml. de solución, v.g., una Concentración Límite de 5×10^{-8} . Esta reacción sería una de las más sensibles de las conocidas hasta el presente para la identificación de oro (6)(31)(35)(36)(54)(75)(112)(116)(117).

4.- Se ha estudiado la extracción del complejo auri-co HAuCl_4 de soluciones acuosas acidificadas por medio del éter dietílico y el acetato de etilo.

5.- Se han aplicado las técnicas desarrolladas en el punto 4 a la identificación del oro por ensayos aislados mediante cloruro estañoso en la forma clásica, y la reacción modificada con cloruro mercuríco estudiadas en la Iia. parte de este trabajo.





II. BIBLIOGRAFIA

- (1) F.T. Sisco.- *Metal Progress*, **39**, 441-5 (1949)
 J.Thorpe & M.A.Whitely.- *Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry*. London, 1946. Tomo VI, págs. 161-8.
 J.W.Mellor, D.Sc., F.R.S.- *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*. London, 1946.
 Génesis.- **13**, 2; **20**, 16; **24**, 35; **53**, **27**, 28, etc.
 W. Jacob.- *An Historical Inquiry into the Production and Consumption of the Precious Metals*. Philadelphia, 1832.
 A. Helps.- *The Spanish Conquest of America*. London, 1867.
 A. del Mar.- *A History of the Precious Metals*. London, 1867.
 W. R. Ingalls.- *Metal Ind.*, **1**, 225, (1892).
 J. Pelletier.- *Ann, Chim. Phys.*, (2), **5**, 113, (1820).
- (2) G. M. Dyson.- *Pharm. J.*, **123**, 249-50, (1929).
- (3) Taijiro Iwao.- *Jikken Yakubutsu Z.*, **10**, 357-410, (1936).
Japan J. Med. Sci., IV, *Pharmacol.* **10**, Abstracts, 9.
- (4) H. M. Margolis & P. S. Kaplan.- *Am. Internal Med.*, **27**, 353,60, (1947).
- (5) J.W.A. Haagen Smit.- *Rec. Trav. chim.*, **40**, 119-52(1921)
- (6) R.E.Kirk & D. F. Othmer.- *Encyclopaedia of Chemical Technology*, **2**, 277, 278, 274, 279, (1951).
- (7) A. Hackl.- *Z. Anal. Chem.*, **97**, 411-15, (1934).
- (8) J. S. Stas.- *Bull. soc. chim. Belg.*, **46**, 337-9 (1937).

- (9) L. T. Thompson.- Journ. Roy. Soc. Arts., 53, 17(1838).
- (10)A. Jaquerod & M. Tourpaian.- J. Chim. phys., 11, 3,
(1913).
- (11) V. von Lange.- Karsten's Archiv., 24, 396, (1851).
- (12) E. Wohlwill.- Zeit. Elektrochem., 4, 379, 403, 421,
(1896).
- (13) C. W. Scheele.- De materia tingente caerulea Berolinensis, (1783).
- (14) J. S. Macarthur & W. Forrest.- Brit. Pat. No 10223,
(1888).
- (15) C. Engler & J. Weissberg.- Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation, Braunschweig, 100,
(1904).
- (16) L. Esner.- Journ. Prakt. Chem.- 37, 441, (1846)
- (17) H. Kanada.- Science Repts., Research Insts. Tohoku Univ., Series A, 1, 223-30,
(1949).
- (18) Imperial Chemical Industries.- Gold Extraction for the Small Operator, 2a. Edición, págs. ix, 35.
- (19) E. M. Hamilton, B.A. (OXON).- Manual of Cyanidation, 1a. Ed., 1920. Págs. 199 y subsiguientes.
- (20) N. I. Vaneev.- Sovet. Zolotoprom., 1937. No. 11, 10-17, 46-5. Chimie & industrie, 40, 690.
- (21) J. Park.- The Cyanide Process. 5th. Edition, pág. 180.

- (22) J. E. Clenell.- The Cyanide Handbook. 2nd. Edition, pág. 123.
- (23) A. F. Dukharin.- Soviet. Zolotoprom. Nos. 3-4, 22-26, (1933).
- (24) G. Gore.- Proc. Roy. Soc., 37, 283, (1884).
- (25) A. A. Bado.- Tesis, Fac. de C.E.F.N., Univ. de Bs. Aires, (1908).
- (26) J. E. Clenell.- Mining & Scientific Press, March 26, 1914.
- (27) I. G. Farben.- (Heinrich Gockel, inventor), Ger. Pat., 543304, Mayo 1 (1930).
- (28) Dirección General de Minería.- Estadística Minera de la Nación, Buenos Aires.-
- (29) T. K. Rose.- The Metallurgy of Gold. London, 1916.
- (30) W. W. Scott.- Standard Methods of Chemical Analysis. 8th. Edition, 1949. Págs. 431, 435, 434, 436, etc.
- (31) P. A. Kharitonov.- Problems Soviet Geol., 618-27, (1936). Chem. Zentr. II, 3771, (1936).
- (32) F. Haber & J. Jaenicke.- Z. anorg. Allgem. Chem., 147, 156-70, (1925).
- (33) M. Isabisi & H. Singawa.- J. Chem. Soc., Japan, 59, 1265-8, (1939).
- (34) A. G. Lock, F.R.C.S.- Gold: Its occurrence and Extraction. London, 1882. Págs. 1102-3.
- (35) J. W. Mellor, D. Sc., F.R.S.- A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry. London, 1946.-

- (36) F. P. Treadwell & W. T. Hall.- Analytical Chemistry.
Tomo II. Págs. 127-8.
New York, 1947.
- (37) W. W. Scott.- Opus cit., pág. 446.
- (38) G. Krüss.- Liebigs Ann., 238, 30, (1887).
- (39) V. E. Herschlag.- Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 13,
861, (1941).
- (40) F. Chermittius.- Chem. Ztg., 51, 823, (1927).
- (41) M. E. Diemer.- Journ. Am. Chem. Soc., 35, 555, (1913).
- (42) C. S. Gibson.- Nature, 140, 583, (1937).
- (43) O. Chevlet & R. Gang.- Les méthodes d'Analyse des
Réactions en Solution. Paris,
1951. Págs. 316-7.
- (44) P. P. von Weimarn, et al.- Repts. Imp. Ind. Res. Inst.
(Osaka, Japan), 2, 9-79,
(1928).
- (45) B. v. Borries & G. A. Kausch.- Kolloid. Z., 90,
132-41, (1940).
- (46) P. Scherrer & H. Staub.- Z. physik. Chem., Abt. A,
154, 309-21, (1931). Helv.
Phys. Acta, 3, 457, (1930).
- (47) P. P. von Weimarn.- Kolloid. Z., 47, 231-5, (1929).
- (48) W. Feitknecht (Bern).- Vierteljahrsschr. naturforsch.
Ges. Zürich, 90, 161-81, (1945)
- (49) W. Pauli & E. Russer.- Kolloid. Z., 58, 22-44, (1932)
- (50) K. Jabłoński & W. Koschany.- Roczniki Chem., 15,
283-8, (1935).

- (51) H. Freundlich.- Ber., 61B, 2219-33, (1928).
- (52) W. Pauli, J. Saper, & S. Sapor.- Trans. Faraday Soc.,
35, 1178-83, (1939).
- (53) E. Kantzky & W. Pauli.- Kolloidchem. Beihefte., 17,
294-312, (1923).
- (54) F. P. Treadwell & W. T. Hall.- Analytical Chemistry.
New York, 1947. Tomo I.
- (56) H. Debray.- Compt. Rend., 135, 242, (1902).
- (56) F. Raschig.- Liebig's Ann., 235, 341, (1886).
- (57) B. Valentine.- Letztes Testamente Strassburg, 1751.
- (58) J. Beguin.- Tirocinium Chemicum, Paris, 1608.
- (59) O. Croll.- Basilica chymica, Frankfort, 1609.
- (60) N. Lemery.- Cours de Chymie, Paris, 1675.
- (61) J. Jacobsen.- Compt. Rend., 146, 1213-4, (1908).
- (62) E. Weitz.- Univ. Strassburg Ann., 410, 117-222, (1915).
- (63) F. Chemnitz.- Chem. Ztg., 51, 323, (1927).
- (64) J. B. A. Dumas.- Ann. Chim. Phys., (2), 44, 167 (1830)
- (65) H. Wurtz.- Am. J. Sc.- 11, (1858).
Stokes.- Econ. Geology, (1906).
W. H. Emmons.- Bull. 625, U.S. Geol. Survey.
- (65) J. E. Dons.- Trans. American Institute of Mining &
Engineering.
- (66) W. J. McCaughey.- Journ. Am. Chem. Soc., 31, 1261,
(1910).

- (67) R. L. Milner.- Proc. Nova Scotian Inst. Sci., 18, 267-71, (1934).
- (68) V. Lenhar, G. B. L. Smith, & D. C. Knowles, Jr.- Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 6, 43-5, (1934).
- (69) A. A. Noyes & W. C. Bray.- A System of Qualitative Analysis for the Rare Elements. New York, 1948. Pág. 52.-
- (70) Dewey.- Journ. Am. Chem. Soc., 32, 318, (1910)
E. Kellor.- Bull. Am. Inst. Mining Eng., 67, 681
- (71) C. D. Hodgman, M. S.- Handbook of Chemistry & Physics 30 th. Ed., pag. 420.
- (72) I. M. Kolthoff & E. D. Sandell.- Textbook of Quantitative Inorganic Analysis. Pág. 311, (1948).
- (73) J. W. Peck.- Mining Sci. Press, 26, 334, (1908).
- (74) Deri, Lunge, D'Ans.- Métodos de Análisis Químicos Industriales. Barcelona, 1949. Pág. 219.
- (75) L. J. Curtman.- Análisis Químico Cualitativo. Barcelona, 1945.
- (76) C. Euisson.- Journ. Pharm., 16, 629, (1830).
- (77) R. Zsigmondy.- Liebig's Ann., 301, 29, (1898).
- (78) P. A. Thiessen.- Kolloid. Z., 101, 241-8 (1942).
- (79) Basilius Valentine.- Von der grossen Stein der Uralten daran so viel tausend Meister anfangs der Welt her gemacht haben. Strassburg, 1861.

- (80) J. von Löwenstein Kunchal.- Vollständiges laboratorium chymicum, Berlin, 1716.
- (81) H. Rose.- Zeit. anal. Chem., 41, 301, (1902).
- (82) Sporcq: Soc. mines d'or Kilo-Moto, Belg. Congo.-Bull soc. Chim. Belg., 38, 21-4, (1903).
- (83) A. H. Guerrero.- Chimia, 16, 85, (1951).
- (84) F. Feigl.- Microchemie, 1, 4, (1923).
- (85) H. Stammreich.- Z. anorg. Allgem. Chem., 148, 93-6, (1925).
- (86) F. P. Treadwell & W. T. Hall.- Analytical Chemistry, New York, 1947, Tomo I, pag. 91.
- (87) R. L. Drenluk.- Journal. App. Chem. (U.S.S.R.), 12, 157-60, (1940).
- (88) J. Jacobsen.- Compt. rend., 146, 1213-4, (1908).
- (89) W. B. Fellard.- Bull. Inst. Mining Met., Nos. 330 & 331, (1932).
- (90) A. Vogel.- Kastner's Archiv., 21, 79, (1832).
 J. Bostock.- Edin. Med. Surg. Journ., 23, 65, (1825).
 P. L. Geiger.- Mag. Pharm., 21, 11, (1852).
 F. Jackson.- Journ. Am. Chem. Soc., 25, 982 (1903).
- (91) F. Wolfers.- J. Chim. phys., 24, 727, (1927).
- (92) Mataichi Yasud.- Bull. Chem. Soc. Japan, 2, 321-3, (1927).
- (93) O. Herstad.- Kolloidchem. Beihefte., 8, 399-424, (1927)
 J. Chem. Soc., 112, II, 168.

- (94) A. Weryha.- Compt. Rend. soc. polonaise phys., 2,
57-64, (1926).
- (95) W. Blitz & F. Meyer; Hannover Techn. Hochschule.- Z.
anorg. Allgem. Chem., 178, 23-45,
(1928).
- (96) A. A. Surier & L. G. Weiner.- Journ. Am. Chem. Soc.,
53, 1714-21, (1931).
- (97) A. A. Surier & C. M. White.- Ibidem., 52, 842-50, (1930)
- (98) G. Tarant & F. Arntz.- Z. anorg. allgem. Chem., 192,
45-64, (1930).
- (99) I. N. Plaksin & M. A. Kozhukhova.- Ann. secteur plati-
ne Inst. chim. gén. (U.S.S.R.),
N° 13, 95-111, (1936).
- (100) D. R. Hudson.- Metallurgia, 22, 293-303, (1944).
- (101) A. Bettendorff.- Zeit. anal. Chem., 9, 103, (1870).
- (102) C. O. Curtman.- Journ. Am. Chem. Soc., 16, 581, (1894).
G. Frerichs.- Apoth. Ztg., 12, 176, (1897).
A. Ferraro & A. Carobbio.- Boll. Chim. Farm., 44,
805, (1905).
O. Schlickum.- Arch. Pharm., (3), 23, 710, (1885).
- (103) V. Lenher.- Journ. Am. Chem. Soc., 25, 1138, (1903).
- (104) M. S. Kharasch & T. S. Isbell.- Ibidem., 53, 3069 (1931).
- (105) E. H. Swift.- Ibidem., 46, 2375-81, (1924).
- (106) A. M. Hojos.- Tesis, Fac. de C.E.F.N., Univ. de Bs.
As., (1950).
- (107) A. Wogrins.- Die Chemische Analyse, 14, 73, (1936)..
- (108) F. Mylius.- Zeit. anorg. Chem., 64, 36, (1909).

- (109) R. Vanossi.- *Anales Soc. Cientifica Argentina*, **133**,
193, (1942).
- (110) A. Zeigmondy.- *Z. angew. Chem.*, **III**, **28**, 623-4, (1915)
- (111) F. Nylius & C. Böttner.- *Ber.*, **44**, 1315, (1911).
- (112) F. J. Welcher.- *Organic Analytical Reagents*, New
York, 1947, Págs. 238-40.
- (113) R. Vanossi.- *Anales Asoc. Quim. Argentina*, **38**, 117,
(1950).
- (114) C. C. Miller & A. J. Lowe.- *J. Chem. Soc.*, **143**,
1288-66, (1940).
- (115) V. Lenher & C. H. Kao.- *J. Phys. Chem.*, **30**, 193-9,
(1926).
- (116) C. A. Jacobsen.- *Encyclopaedia of chemical Reactions*.
- (117) *Union Internationales de Chimie*, Leipzig, 1938.-
Tables of reagents for Inorganic
Analysis.

A. R.

XXXXXXXXXX
XXXXXX
XX

A. H.