

Obtención del oro coloidal Au_F por el método de Zsigmondy

Algunos factores que influyen sobre la calidad del agua destilada. Acción de la presencia de vestigios de H₂S

Por R. Wernicke y R. Birabén Losson

(PRIMERA COMUNICACIÓN)

La dificultad que ofrece la preparación de los aurosoles, empleando como reductor el formol en medio alcalino, según las indicaciones de Zsigmondy ⁽¹⁾, han sido palpadas por todos los investigadores y laboratoristas que se han ocupado de obtenerlos.

En la literatura hay abundante constancia de estas dificultades y ya Zsigmondy llamó la atención sobre las probables causas de los fracasos, atribuyéndolos fundamentalmente a las calidades de las aguas empleadas. Considera que la presencia de electrólitos no es tan perjudicial (salvo algunos — Fe Cy₆ K₂, I Na, etc. — que en mínimas proporciones inhiben la reducción de las sales de oro) como lo es la presencia de “coloides” frecuentes en el agua destilada.

Los siguientes párrafos extraídos de sus memorias y tratados revelan bien claramente su incertidumbre sobre las verdaderas causas que perturban la formación de buenos aurosoles rojos.

“Agua bien pura, que proporciona buenos aurosoles puede obtenerse congelando parcialmente el agua destilada y fundiendo el hielo formado, aunque es preferible el agua obtenida por destilación con condensador de plata....”

“Agua condensada en refrigerante de platino no me ha dado siempre buenos resultados. Por estacionamiento parece mejorarse el agua obtenida con condensador de plata” ⁽²⁾.

Recibido para publicarse, agosto 1930.

"Si se emplea agua muy pura (destilada sobre permanganato potásico y condensada en tubo de oro) se obtiene en ausencia de álcali, groseras suspensiones celestes que se depositan, y en presencia de carbonato alcalino, hidrosoles cuyo color es generalmente azul intenso" (3).

Para obtener buenos aurosoles por el método al formol, se debe emplear "agua especialmente pura, obtenida por destilación del agua destilada común, en aparatos con condensadores de oro o plata" (4).

El método de preparación de aurosoles al formol "es extraordinariamente sensible ante vestigios de impurezas no revelables analíticamente" (5).

"Para obtener aurosoles rojos, transparentes es la condición más importante usar agua destilada de suficiente pureza. Que ésta no contenga electrolitos no es tan necesario como que no contenga coloides; vestigios de aquellos no influyen, puesto que con los reactivos se agrega una cierta cantidad al agua. En cambio vestigios de coloides, casi siempre contenidos en las aguas destiladas comerciales, pueden impedir por completo la formación de aurosoles rojos".

"Por esta razón he aconsejado destilar nuevamente el agua destilada, empleando como condensador un tubo de plata".

"Como impurezas más perjudiciales he podido reconocer hasta ahora: fosfatos alcalinoterrosos, silicatos procedentes del vidrio, sustancias disueltas al estado coloidal provenientes de los tubos condensadores comúnmente empleados, sustancias orgánicas en aguas comerciales, etc., etc." (6).

"A veces he obtenido también aurosoles rojos empleando agua congelada, y a veces también agua destilada, obtenida por condensación en refrigerante de estaño, si bien después de prolongada destilación" (7).

"La obtención de aurosoles por el método al formol sirve como *indicador* de la pureza del agua y de los reactivos empleados. Tiene además gran significado pedagógico porque obliga al operador a usar gran cuidado y limpieza. Como estas son propiedades esenciales en el químico coloidal que trabaja exactamente, en el Instituto de la Universidad de Gotinga se impone como primer trabajo a todo principiante la obtención de aurosoles por este método. Recién cuando llega a dominarlo se le permite el trabajo en el ultramicroscopio, etc."

"El agua destilada común es normalmente inapropiada para obtener aurosoles al formol. Lo mismo puede decirse de la llamada *agua de conductividad*. Pues a pesar de la ausencia de electrolitos, puede haber en esta agua sustancias volátiles no disociables que no influyen sobre su conductividad pero que hacen imposible la obtención de aurosoles al formol".

"Para evitar los inconvenientes que presente un agua inapropiada, se la debe purificar especialmente".

"A veces basta con destilar el agua corriente. El agua de lluvia es generalmente inapropiada como materia prima, porque a menudo contiene impurezas volátiles que no se eliminan por destilación".

"Por lo general no basta una destilación para obtener agua suficientemente pura y en tal caso se repite la operación".

"Debe evitarse cuidadosamente de tocar cualquier parte de vidrio que luego estará en contacto con el agua bidestilada. A este peligro están especialmente sujetas las aberturas y cuellos de los matraces. El contacto de estas partes con los dedos produce el depósito de suficientes cantidades de grasa, sales y otros cuerpos que hacen el agua inapropiada para obtener buenos aurosoles."

"En la obtención de aurosoles por el método al formol tienen gran influencia las impurezas no controlables de los reactivos y del agua.(8)"

Zsigmondy llegó a dar normas para obtener buenos aurosoles rojos, pero parece admitir que los resultados no son constantemente aceptables porque aconseja elegir los mejores aurosoles para reunirlos y tener una calidad única.

En síntesis atribuye el éxito en la obtención de buenos aurosoles rojos, al empleo de buena agua destilada, especialmente libre de "coloides", buenos reactivos y recipientes perfectamente limpios. Además, da importancia a la rapidez y forma de calentar al líquido con los reactivos, a su agitación enérgica mientras se agregan éstos y al orden en que deben ser adicionados.

Finalmente aconseja obtener los aurosoles en porciones no mayores de 120 cm.³ por vez y emplear reactivos en concentraciones y cantidades que evidentemente limitan el contenido metálico de aquellos.

Estas indicaciones, seguidas escrupulosamente, no impiden los fracasos frecuentes, lo que da lugar a que nos habituemos a párrafos como el siguiente: "Il est très difficile d'obtenir l'or colloïdal irréprochable. Certains auteurs n'y parviennent que rarement (30 % des cas d'après Prunell. Revista Médica del Uruguay. 1919, N° 8). C'est également à ce faible pourcentage que nous sommes arrivés Roubakine et moi" (9).

A las dificultades anotadas responde también que se deseché en general el método al formol y se elijan otros métodos que "siempre resultan" (10) empleando como reductores el tanino, la glucosa, etc., etc.

*
* *

Una observación casual vino a colocarnos en un camino, que parece habernos dado a conocer uno de los factores que con mayor eficacia influyen para hacer que el agua destilada sea constantemente apta para permitir la formación de hermosos aurosoles rojo rubí.

En sus ensayos para obtener Au utilizables en la reacción de Lange, notó uno de nosotros (B.) que se obtenían siempre buenos soles, substituyendo la calefacción directa del líquido con un quemador de Bunsen, por el calentamiento indirecto efectuado con una corriente de vapor procedente de un matraz que contenía agua hirviente. El vapor se desprendía por un tubo de vidrio que atravesaba la tapa de corcho del matraz y era conducido por un tubo de goma de unos treinta centímetros de

largo a otro tubo de vidrio que se sumergía en el agua destilada, llevada previamente a la ebullición por calefacción directa, y a la que en este instante se le agregaba el álcali, la sal de oro y el formol. En esta forma se obtenían sistemáticamente aurosoles rojo rubí con poco velo parduzco, empleando el agua destilada comercial. Este método permitía también obtener en una sola operación más de tres y medio litros de aurosol. Es de notar que para generar el vapor se empleaba indiferentemente agua destilada o agua corriente.

No nos pareció extraño que modificando la forma de calentamiento pudieran notarse ventajas en la obtención de aurosoles puesto que Zaigmondy da especiales indicaciones al respecto ⁽¹¹⁾.

Planteado el problema, tratamos de repetir los ensayos variando las condiciones experimentales y llegamos a establecer que:

1º) Conduciendo el vapor desde el generador hasta el líquido a reducir por un tubo de vidrio, no hay ventaja en el calentamiento indirecto.

2º) El tubo de goma que conduce el vapor desempeña un papel indispensable en la reducción, siempre que se use agua destilada para generar el vapor.

3º) Si se genera el vapor con agua corriente que contiene substancias orgánicas y minerales en suspensión, se obtienen buenos resultados conduciendo el vapor por tubo de vidrio.

4º) Lavado el tubo de goma con mezcla sulfocrómica en frío, no pierde sus propiedades.

Este último ensayo lo hicimos, pensando que el tubo de goma empleado, de largo uso en el laboratorio, hubiera servido para alimentar un pico de Bunsen, en cuyo caso podría contener gas ocluido en las paredes y el gas de alumbrado, según comprobamos, mejora notablemente las aptitudes para dar buenos aurosoles de un agua en cuyo seno ha sido agitado.

Estos resultados nos hicieron pensar que el factor que favorecía la reducción del oro era de naturaleza volátil y podía hallarse en la goma vulcanizada, en el gas de alumbrado y formarse en la ebullición de un agua corriente impura.

Otro hecho vino a proporcionarnos nuevos datos. Observamos que el agua destilada de nuestro laboratorio, almacenada en un barrilito de vidrio, del que la extraíamos por un largo tubo (160 cm.) de goma, nos proporcionaba buenos auro-

soles; pero en cambio, los resultados eran pésimos empleando agua sacada directamente del barrilito sin que circulara por el tubo de goma.

Era indudable que el contacto con la goma tenía una influencia extraordinaria.

Pudimos verificarlo en las siguientes formas:

1º) Agua destilada común, inapta para obtener buenos aurosoles, era mantenida en contacto 24 horas con un trozo de 10 cm. de tubo de goma rojo (Gentile). Adquiría la propiedad de dar espléndidos aurosoles, aún en el caso de ser diluída en 5 a 6 volúmenes del agua original.

2º) Por 5' de ebullición, el agua mejorada por contacto con la goma, pierde su aptitud de dar buenos aurosoles.

3º) El agua destilada común, inapta para obtener buenos aurosoles, hervida durante 3' ó 4' en contacto con un pequeño trozo (15 mm.) de tubo rojo de goma (Gentile) adquiere la propiedad de proporcionar excelentes aurosoles.

4º) Usando el mismo trozo de tubo de goma repetidas veces (3 ó 4) para mejorar la calidad del agua, requiere cada vez mayor tiempo de inmersión en el agua hirviente, para lograr su efecto, hasta que su propiedad se agota: el tubo rojo adquiere un aspecto blanquecino.

5º) Al cabo de 24 horas el trozo de tubo de goma ha recuperado su aspecto original y también la propiedad de mejorar el agua, propiedad que pierde nuevamente por repetidos contactos con agua hirviente y que nuevamente recupera al cabo de las 24 horas.

Todos estos hechos nos condujeron a admitir que el agua, por contacto con la goma vulcanizada, disolvía cierto principio que modificaba favorablemente sus condiciones para proporcionar buenos aurosoles, principio que se volatilizaba o destruía por la ebullición prolongada durante unos minutos. Este agente podría ser el mismo contenido en el gas de alumbrado y debería disolverse en ínfimas proporciones.

Pensamos en seguida en el hidrógeno sulfurado y fué en ese sentido que dirigimos nuestras investigaciones.

*
* *

Hemos realizado todos los ensayos que pasamos a relatar con agua bidestilada, obtenida por redestilación del agua destilada común, en la forma que a continuación describimos.

Utilizábamos en la segunda destilación un aparato (fig. 1) constituido por un matraz de vidrio de Jena de 6 litros, al que se adaptaba un tubo de vidrio de Jena ensanchado en forma de ampolla, cerrado en su parte superior y con una tubuladura lateral. A continuación de ésta se hallaba un refrigerante de Liebig con tubo condensador de plata pura, en cuyo otro extremo se fijaba una alargadera de vidrio de Jena terminada en una campana, en la que se introducía el vaso de Erlenmeyer

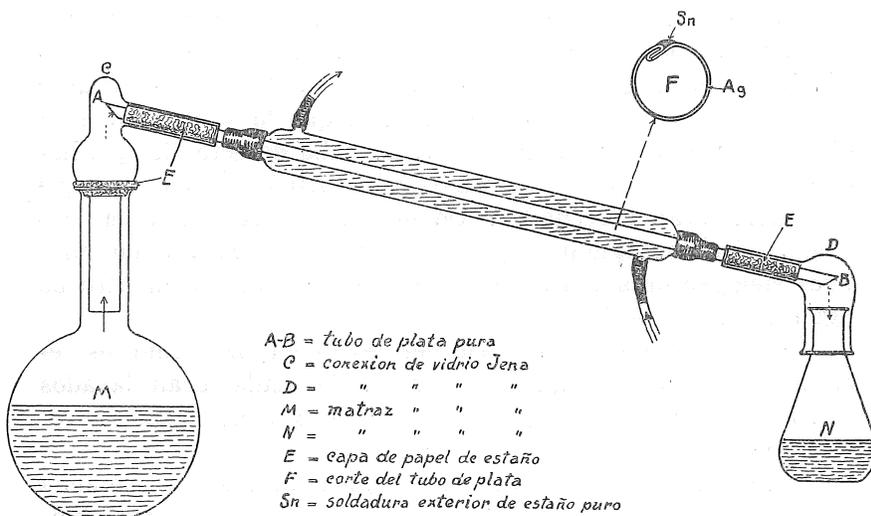


FIG. 1

interponiendo envolturas de papel de estaño a fin de formar uniones herméticas.

Por el esquema adjunto (fig. 1) es fácil darse cuenta de que tanto el agua bidestilada como el vapor que la origina sólo ambos extremos del tubo de plata del refrigerante eran fijados donde se recogía el agua bidestilada. Los tubos adaptados a podían haber estado en contacto con el tubo metálico antes de llegar al vaso N. Además, se reducía en lo posible su contacto con el aire ambiente.

El condensador fué hecho con una lámina de plata pura, cuyos bordes longitudinales se unieron para formar un tubo, juntándolos y doblándolos sobre sí mismos y comprimiéndolos fuertemente (agraffé). Para mayor seguridad se recubrió la unión, exteriormente, con soldadura de estaño puro.

Antes de poner en uso este refrigerante, limpiamos el interior del tubo de plata con un algodón sujeto al extremo de una larga varilla de vidrio, el que impregnábamos con una solución de $\text{CO}_3 \text{HNa}$ con gran exceso de esta sal en suspensión. Prolongábamos la limpieza hasta obtener repetidas veces que el algodón no se oscurecía en lo más mínimo al ser frotado a lo largo del interior del tubo. Este era finalmente lavado por abundantísima circulación de agua destilada.

Para destilar el agua le agregábamos $\text{Mn O}_4\text{K}$ en cantidad suficiente para quitarle la transparencia. Colocada en el gran matraz, la calentábamos con un hornillo a gas y cuando hervía tumultuosamente dejábamos circular sus vapores durante cinco minutos por el tubo de plata, al que le suprimíamos la circulación exterior de agua fría. Al cabo de este tiempo, hacíamos funcionar el refrigerante y los primeros 300 cm.^3 que destilaban eran desechados. De los cinco litros de agua destilada inicial recogíamos aproximadamente 3.500 a 4.000 cm.^3 , pues siempre dejábamos sin destilar más o menos un litro de agua en el matraz.

Todas las partes de vidrio del destilador, así como los recipientes en que recogíamos el agua destilada, eran lavados con mezcla sulfocrómica y sometidos $15'$ a la acción de la corriente de vapor.

El agua bidestilada la conservábamos en matraces de Jena de 2 a 6 litros, lavados en la forma indicada y tapados, aplicándoles a las bocas varias hojas superpuestas de papel de estaño, plegadas en sus bordes a fin de que se adaptaran bien. Para usarla en la obtención de aurosoles la vertíamos directamente en un cilindro graduado para medirla y de ahí al vaso de reducción, sin emplear sifones, pipetas, embudos ni otros intermediarios en los trasvases.

Hemos usado también agua bidestilada obtenida en el aparato descrito, a partir de agua destilada que durante 48 horas habíamos mantenido a la ebullición con $\text{Mn O}_4\text{K}$ disuelto. Comprobamos luego que no había ventaja alguna en este tratamiento previo, a juzgar por la identidad de los resultados obtenidos con las dos clases de agua bidestilada.

Por lo general, hemos empleado en nuestros ensayos agua bidestilada obtenida en el día (pues excepcionalmente nos sobraba agua de un día para el siguiente) cuya conductividad era $\kappa = 1,2$ a $1,5 \cdot 10^{-6}$.

Para estudiar la influencia del H_2S disuelto en el agua

sobre la obtención de buenos aurosoles, agregábamos al agua bidestilada pequeñísimas fracciones de una solución de SNa_2 M/500. Preparamos ésta, disolviendo 0,1 g. de $\text{SNa}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck) en 200 cm.³ de agua bidestilada.

Obteníamos pequeñas porciones de esta solución, por medio de una pipeta terminada en un fino capilar, que formaba gotas de 0,0074 cm.³ (175 gotas = 1 cm.³). Una gota de la solución de SNa_2 M/500 correspondía a $1,48 \cdot 10^{-8}$ mol de SNa_2 .

En algunos ensayos hemos empleado soluciones menos concentradas de SNa_2 , preparadas a partir de la M/500, por diluciones sucesivas en tubos de ensayo parafinados, haciendo uso de pipetas también parafinadas interiormente, a fin de evitar la adsorción por el vidrio, que podría modificar fundamentalmente las débiles concentraciones de las diluciones obtenidas.

Para preparar los aurosoles empleábamos una solución de cloruro de oro (Crist. oscuro de Merck) que contenía 1 gr. de sal en 90 cm.³ de agua bidestilada, una solución de 0,18N. $\text{CO}_3 \text{K}_2$ (Sal anhidra, pro análisis de Merck) y una solución de formol obtenida diluyendo 1,2 cm.³ de formol Merck en 100 cm.³ de agua bidestilada. Todas estas soluciones las conservábamos en frascos de vidrio de Jena, tapados con papel de estaño.

Siempre procedíamos sobre 120 cm.³ de agua bidestilada, que calentábamos en matraces de Erlenmeyer de vidrio de Jena, de 300 cm.³, lavados cada vez con agua regia, mezcla sulfocrómica en caliente, agua destilada y corriente de vapor.

A estos recipientes los conservábamos, hasta el momento de usarlos, colocados boca abajo en un soporte constituido por una tabla de madera con agujeros de diámetro inferior al de las bases de los matraces, sostenida a una altura conveniente sobre una mesa, para mantener distante de ésta a sus aberturas.

Calentamos con quemadores de gas, de Bunsen o de Teclú, interponiendo tela metálica cubierta de amianto, pero luego optamos por el calentamiento eléctrico (calentador Hotpoint de 4") a fin de evitar la acumulación en la atmósfera del laboratorio de los productos de combustión del gas.

Los resultados fueron iguales en todos nuestros ensayos calentando con gas o con electricidad.

Cuando el agua hervía (\pm a los tres minutos) la retirábamos del calentador y le agregábamos 1 cm.³ de cada una de las soluciones y en el orden $\text{Cl}_3 \text{Au}$, $\text{CO}_3 \text{K}_2$, $\text{H}_2 \text{CO}$, agitando cada vez, medidas con pipetas de vidrio común de 1 cm.³, la-

vadas diariamente con mezcla sulfocrómica. La adición de reactivos requería $\frac{1}{2}$ a 1 minuto. Calentábamos en seguida nuevamente y medíamos el tiempo transcurrido entre la adición del formol y la aparición del primer tinte rosado observable, intervalo al que designamos "tiempo de reducción".

Cuando agregábamos SNa_2 lo hacíamos inmediatamente después de la adición del CO_3K_2 , salvo en los ensayos que expresamente lo consignamos.

Operando en estas condiciones hemos podido comprobar que es extraordinaria la influencia que ejerce la presencia de SNa_2 en la obtención de buenos aurosoles.

Con agua bidestilada en ausencia de SNa_2 se obtienen aurosoles de color rojo púrpura con abundantísimo velo pardo amarillento. Su aspecto por incidencia y refracción corresponde al tipo 5a representado en los cuadros de Zsigmondy que figuran en las páginas 148-149 de la obra de Wo Ostwald "Licht und Farbe in Kolloiden".

Por adición de una gota de la solución de SNa_2 M/500, se obtienen hermosísimos aurosoles rojo rubí, sin velo aparente, pero que iluminados por el sol, o por luz eléctrica, presentan el fenómeno de Tyndall. Por su aspecto parecen corresponder al tipo O de los cuadros de Zsigmondy citados.

Disminuyendo las cantidades de SNa_2 agregadas se puede comprobar que con la adición de una gota de solución M/12500 SNa_2 se nota perfectamente un mejoramiento en las condiciones del sistema para proporcionar aurosoles y con tres gotas de SNa_2 M/62500 el efecto es aun observable.

La concentración en SNa_2 del aurosol corresponde en este último caso a $3 \cdot 10^{-9}$ M (0,000 1 mg SH_2 por litro).

Por otra parte, aumentando la concentración del SNa_2 se llega a impedir la formación de aurosoles. Se produce la reducción pero el oro se separa como un polvo anaranjado parduzco, dejando el líquido incoloro o ligeramente celeste. Este efecto se empieza a notar ya con la adición de 30 gotas de SNa_2 M/500, que produce en el aurosol una concentración $3,7 \cdot 10^{-6}$ M SNa_2 (0.13 mg SH_2 por litro).

Con cuarenta gotas la reducción se inicia débilmente pero el color rosado no se intensifica aún después de 30 minutos de ebullición, tomando el líquido en cambio un color débilmente celeste.

Buenos aurosoles rojo rubí (tipos 0, 1, 3, 4 de los cuadros de Zsigmondy) se obtienen cuando las cantidades de SNa_2

agregadas oscilan entre 10 gotas de SNa_2 M/500 y 3 gotas de SNa_2 /5000, que respectivamente producen en los aerosoles las concentraciones de $1,2 \cdot 10^{-6}$ y $3,7 \cdot 10^{-8}$ M SNa_2 . Los mejores resultados los obteníamos agregando a los 120 cm^3 de agua una gota de SNa_2 M/500, lo que correspondía a una concentración $1,2 \cdot 10^{-7}$ M SNa_2 . (0,005 mg SH_2 por litro).

Los aerosoles que obteníamos contenían 0,046 por mil de oro metálico, concentración que corresponde a $0,00023 \text{ M} = \text{M}/4272$. Con este dato y las concentración correspondientes a las cantidades de SNa_2 empleadas, pudimos calcular la relación entre las cantidades de átomos de oro y de azufre contenidas en el coloide. Llamemos Au/S a esta relación. Tendremos así:

1° Dosis mínimas de SNa_2 cuyos efectos son observables en la obtención de aerosoles: $3 \cdot 10^{-8} \text{ M}$; $\text{Au/S} = 78200$.

2° Dosis límites para obtener buenos aerosoles: $1,2 \cdot 10^{-6}$ a $3,7 \cdot 10^{-8} \text{ M}$; $\text{Au/S} = 190$ a 6300 .

3° Dosis óptima de SNa_2 para obtener buenos aerosoles: $1,2 \cdot 10^{-7} \text{ M}$; $\text{Au/S} = 1900$.

4° Dosis mínima que impide la formación de aerosoles: $4,9 \cdot 10^{-6} \text{ M}$; $\text{Au/S} = 47$.

El instante más adecuado para hacer actuar el SNa_2 es el momento en que el agua ha llegado a hervir y agregándolo después de la sal de oro y del álcali. Adicionando el SNa_2 al agua fría no se notan tan bien sus efectos, pues probablemente durante el calentamiento se volatiliza el H_2S formado por hidrólisis, aunque no es inadmisibles que se oxide, lo que consideramos menos probable puesto que no importa tanto agregar en frío el SNa_2 si previamente se ha alcalinizado el agua con $\text{CO}_3 \text{K}_2$. Se obtienen así también buenos aerosoles, aunque inferiores a los obtenidos agregando el SNa_2 en caliente.

Cuando el SNa_2 se adiciona después de breve abullición ($\frac{1}{4}'$ a $1'$) del líquido que ya contiene los demás reactivos, incluso el formol, los resultados son inferiores o nulos. Tampoco se obtiene ventaja si se agrega el $\text{Cl}_3 \text{Au}$ después del SNa_2 y $\text{CO}_3 \text{K}_2$ y no se observan resultados favorables si se calienta el SNa_2 con el $\text{Cl}_3 \text{Au}$ antes de alcalinizar la mezcla.

La condición óptima de actuar del SNa_2 se obtiene cuando se lo agrega a la solución alcalina de la sal de oro con inmediata anterioridad al formol.

Procediendo del modo que hemos señalado en presencia de SNa_2 , nos encontramos con que no influye sobre el aspecto de

los aerosoles obtenidos la forma en que se efectúa el calentamiento, siempre que sea suficiente para mantener al líquido en fuerte ebullición.

Hemos comprobado también que la presencia de SNa_2 influye sobre el tiempo de reducción, como puede verse en el cuadro N° 1.

Este comportamiento del SNa_2 nos ha ofrecido también la ventaja de poder preparar aerosoles muy concentrados (0,33 por mil de Au) y de excelente aspecto, así como de operar con grandes masas de líquidos, pues llegamos a obtener en una operación tres litros y medio de aerosol de igual aspecto al obtenido procediendo sobre 120 cm.^3 .

No nos preocupamos de ensayar con mayores volúmenes, que creemos no ofrecerán dificultad. En estos ensayos empleábamos SNa_2 en la proporción conveniente para obtener la relación $Au/S = 1900$, valor óptimo por nosotros hallado y lo conseguíamos fácilmente agregando a la mezcla una gota de SNa_2 M/500 por cada cm.^3 de solución de $Cl^3 Au$ empleada.

CUADRO N° 1

Influencia de la adición de SNa_2 sobre la obtención de Au_r en aerosoles que contienen 0.046 0/00 de oro = $\frac{M}{4270} = 2,3 \cdot 10^{-4} M$

	CONCENTRACION de SNa_2		Relación $\frac{Au}{S}$	Tiempo de reducción (segundos)
	moles por litro	mgrs. S^{--} por litro		
1) Dosis mínima que mejora sensiblemente las propiedades del agua.....	$3 \cdot 10^{-9}$	$9,6 \cdot 10^{-5}$	78200	90
2) Dosis límites para obtener buenos aerosoles rojos.....	$1,7 \cdot 10^{-8} - 1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-3} - 3,8 \cdot 10^{-2}$	6300-190	90 - 60
3) Dosis óptima para obtener buenos aerosoles rojos.....	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	1900	60
4) Dosis mínima que impide la formación de aerosoles.....	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	47	< 5 (1)
5) Agua bidestilada ($A=1,2 \cdot 10^{-6}$) sin adición de SNa_2	0	0	—	120 - 150

(1) La reducción se inicia en seguida de agregar el formol, pero el color débilmente rosado del líquido no se intensifica aún después de una ebullición prolongada durante 30', sino que vira al celeste.

Hemos tratado de averiguar si la ebullición prolongada del agua destilada o bidestilada influye sobre las calidades de los aerosoles que proporcionan.

Al efecto hemos mantenido durante 30' el agua a la ebullición en recipientes de cuarzo, de platino y de vidrio de Jena.

El agua no modifica sus propiedades en forma apreciable, pues da aerosoles de tan mala calidad (color rojo) sucio con abundantísimo velo, azules o violáceos por transparencia) antes como después de hervida.

Las variaciones de conductividad eléctrica que experimenta el agua, por ebullición son las que figuran en el siguiente cuadro.

CUADRO N° 2

Efecto de la ebullición prolongada sobre la conductividad eléctrica del agua destilada

Recipiente empleado	Conductibilidad originaria del agua	Conductibilidad del agua a los 30' de ebullición
Platino	$\kappa_{18^{\circ}} = 6,3 \cdot 10^{-6}$ (1)	$\kappa_{18^{\circ}} = 9 \cdot 10^{-6}$
Cuarzo	$= 1,7 \cdot 10^{-6}$ (2)	$= 1,8 \cdot 10^{-6}$
Vidrio de Jena	$= 1,5 \cdot 10^{-6}$ (2)	$= 18 \cdot 10^{-6}$

(1) Agua destilada común. (2) Agua bidestilada con condensador de plata.

Estas seis calidades de agua destilada daban muy buenos aerosoles rojo rubí en presencia de $S Na_2$. (Una gota de la solución M_{1500}).

Es de notar que en el agua sometida a la ebullición demora más tiempo la iniciación de la reducción (sin agregar $S Na_2$), la que suele tardar hasta 4' en aparecer. Parecería que la ebullición eliminara o transformara sustancias que favorecen la reducción. El agua hervida en cápsula de platino se comporta igual a las hervidas en matraces de vidrio de Jena o de cuarzo, razón por la cual no le atribuimos influencia a las sustancias que puedan haber entrado en solución por acción del agua sobre las paredes de los recipientes.

Estos mismos resultados hemos conseguido con agua bidestilada con refrigerante de vidrio de Jena, de manera que no hemos podido apreciar diferencias en nuestros ensayos en-

tre las aguas obtenidas por condensación en refrigerantes de vidrio de Jena y de plata.

*
* *

Estudiamos luego el efecto que podría tener sobre el agua destilada su contacto con el aire ambiente.

Es sabido que en el aire del laboratorio hay normalmente H_2S en cantidades mínimas, pero perfectamente revelables. Así lo comprueba el ennegrecimiento que experimentan las superficies expuestas al aire de los objetos de plata metálica, hecho tan perfectamente observado.

Además, nosotros comprobamos directamente la existencia del H_2S en el aire en la sencilla forma siguiente.

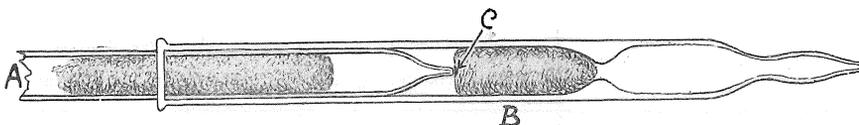


FIG. 2

En un tubo B, estirado en su extremo a fin de aplicarle un tubo de goma por el que se aspira aire, utilizando una trompa de agua, se introduce algodón impregnado con una solución alcalina de acetato de plomo y secado en la estufa. A este tubo B se adapta un tubo A, estirado en un extremo finamente, lleno de algodón hidrófilo seco, para filtrar el aire.

La unión entre los tubos A y B se hace hermética interponiendo una capa de cera.

A las 24 horas de circular el aire por este dispositivo se observa que en el punto c. donde incide la corriente sobre el algodón, se forma una nítida mancha negra de sulfuro de plomo.

Cuando a través del agua alcalinizada con CO_3K_2 se hace circular lentamente el aire (1-2 burbujas de $\pm 1 \text{ cm.}^3$ por segundo) se observa que al cabo de varios días adquiere la aptitud de dar excelentes aurosoles, sin necesidad de agregarle SNa_2 . Esta condición la pierde si se la hierve durante cinco minutos, antes de agregarle los reactivos. Por otra parte, la reducción de la sal de oro se inicia antes de agregarle el formol, lo que significa que el aire incorpora al agua sustancias reductoras (materias orgánicas).

Filtrando el aire por algodón antes de que burbujee por el agua, ésta no adquiere poder reductor, pero mejora sensiblemente su aptitud para dar buenos aurosoles. Prolongando la acción del aire durante varios días se desmejoran las condiciones del agua, lo que suponemos es debido a la oxidación del H_2S por la corriente de oxígeno circulante.

Cuando el aire es filtrado previamente por algodón impregnado por acetato de plomo no se nota ningún mejoramiento del agua, sino que, al contrario, se observa que retarda la reducción, aún en presencia de sulfuro sódico, propiedad que desaparece al hervirlo durante cinco minutos antes de agregarle los reactivos.

Hemos sometido el agua al contacto del aire en reposo, es decir, sin producir el burbujeo. Al efecto, hemos introducido 400 cm.³ de agua bidestilada en un cristizador de vidrio de 24 cm. de diámetro, protejiéndolo con una hoja de papel satinado, colocada a 10 - 15 cm. de altura sobre sus bordes. A las 24 horas de exposición al aire de nuestro laboratorio, el agua adquirió la propiedad de reducir las sales de oro en presencia de CO_3K_2 aún antes de agregar el formol. La reducción era incompleta, y con la acción del formol sólo obtuvimos aurosoles violáceos o azulados.

Es evidente que en el aire hay numerosos agentes que pueden influir sobre la formación de aurosoles, uno de los cuales, el H_2S , actúa en la forma que hemos establecido. Pero, además, intervienen otras sustancias, gaseosas o en suspensión, que dificultan la interpretación de nuestros resultados. Nos ocupamos ahora de hacer un estudio más detenido de estos fenómenos.

*
* *

Queda aun por aclarar si el efecto observado cuando el agua se somete al contacto con goma vulcanizada es atribuible a solubilización del azufre bajo la forma de H_2S o sus sales, o si es el caso de admitir otros factores de acción. Parece que la goma actúa también en forma compleja y no muy fácil de aclarar, por las proporciones ínfimas en que intervienen los agentes causantes de los fenómenos que estudiamos.

Ante todo, hemos comprobado que la goma sin vulcanizar actúa en forma análoga a la vulcanizada. Ensayamos tres muestras de gomas no vulcanizadas recogidas en plaza, conocidas

comercialmente como: goma crêpe, goma ahumada y goma lavada y prensada. Cuando el agua destilada común está 24 horas en contacto con estos productos, adquiere la aptitud de dar excelentes aurosoles rojo rubí, prácticamente sin velo. Es de señalar que las tres muestras de agua adquieren una marcada opalescencia, por lo cual es posible que la calidad del agua mejore por la presencia de coloides protectores.

En cambio el agua destilada, en cuyo seno se ha mantenido sumergido el trozo de tubo de goma vulcanizada, se conserva perfectamente límpida, sin opalescencia directamente observable, a pesar de prolongar el contacto durante semanas, a la temperatura ambiente.

Es sabido que en el proceso de vulcanización en caliente se forma H_2S , que fácilmente puede ser retenido por la goma. Además, en la fabricación de tubos se utiliza goma adicionada de sulfuros de antimonio, que se mantienen al estado libre y es posible extraerlos como tales. Por otra parte, es evidente que la goma vulcanizada desprende H_2S , como lo comprobó Reboul⁽¹²⁾ en muestras vulcanizadas por la acción del cloruro de azufre y como además nos lo demuestra la experiencia diaria: colocando un trozo de goma vulcanizada sobre un objeto de plata, se vé que la parte en contacto de éste se recubre al poco tiempo con una capa negra de sulfuro argéntico.

Recordemos también que Erlach y Pauli⁽¹³⁾ demostraron que en la formación de soles de plata obtenidos por Kohlschütter, haciendo pasar una corriente de H_2 en suspensiones acuosas de Ag_2O , es indispensable la presencia de H_2S , siempre contenido en el H_2 producido con SO_4H_2 en el aparato de Kipp, pues empleando H_2 electrolytico (electrólisis de $NaOH$ con electrodos de níquel) el método no da resultado. Además, comprobaron que las micelas de plata de los soles obtenidos según el método de Kohlschütter, contienen H_2S en proporciones perfectamente revelables.

Todos estos argumentos nos llevaron a sospechar que en el agua destilada, mantenida en contacto con los tubos de goma, entraba H_2S en solución, razón por la cual decidimos investigar la influencia de los sulfuros en la formación de aurosoles, con los interesantes resultados que dejamos consignados.

Pero de nuestros ensayos se desprende que, si bien puede atribuirse a la solubilización de H_2S el mejoramiento del agua que ha estado en contacto con tubos de goma, para la obtención de aurosoles Au , también debe admitirse la existencia de otros

factores capaces de actuar en igual sentido, que se manifiestan en las gomas sin vulcanizar.

En apoyo de esta idea podemos citar los siguientes hechos: agua mantenida en contacto durante varias semanas con goma vulcanizada o no, conserva la aptitud de dar aurosoles, aun después de ser sometida a la ebullición, y el agua mantenida 24 horas en contacto con goma vulcanizada pierde por ebullición su capacidad de proporcionar buenos aurosoles.

Para aclarar esta cuestión se debe tener en cuenta que las gomas comerciales contienen regularmente proteínas, resinas, etc., sustancias que incorporadas al agua pueden contribuir a que se observen los efectos hallados por nosotros.

En nuestros experimentos actuales nos preocupamos de resolver este problema.

*
* *

Interpretación de los resultados de la escuela de Zsigmondy

En vista de nuestros resultados, se nos planteó la cuestión de explicar cómo era posible que Zsigmondy y sus discípulos llegaran a obtener buenos aurosoles, operando con aguas que tanto se empeñaron en purificar. Como se trata de acciones ejercidas por tan pequeñas cantidades de sustancia, no era de extrañar que en el "modus operandi" de aquellos investigadores existiera algún "tiempo" en el que fuera posible la introducción de dichas sustancias en el sistema, haciéndolo apto para la formación de buenos aurosoles.

Hemos estudiado los trabajos y las publicaciones de Zsigmondy y nos parece que de ellos se desprende la existencia de dos circunstancias que lo colocaban involuntariamente en las condiciones experimentales convenientes para que diera buenos resultados el método por él preconizado y tan detalladamente estudiado.

En primer término es de notar que en la redestilación del agua, en el aparato descrito y fotografiado en su monografía sobre el oro coloidal ⁽¹⁴⁾, el agua que se condensa y desprende por gotas en el extremo del condensador de plata, se halla constantemente en contacto con porciones de aire que se renuevan, pues la alargadera dispuesta en el extremo inferior del condensador no ajusta bien al tubo y permite la circulación continua del aire, arrastrado por las gotas de agua bidestilada. Es ad-

misible que el contacto del agua en gotas con porciones de aire que se renuevan, le dé oportunidad de disolver sustancias contenidas en éste, muy probablemente H_2S , con lo cual adquiere aptitud para dar buenos aurosoles. Nuestro destilador, como lo hemos descripto, reduce grandemente el contacto del agua con el aire ambiente, por la forma hermética de unión de las partes que lo constituyen, de manera que el agua condensada sólo puede disolver impurezas contenidas en el limitado aire encerrado dentro del matraz en que la recogemos, aire que no se renueva, sino que es desalojado a medida que este matraz se llena de agua.

Pero nos hemos encontrado con otro dato que consideramos de mayor valor que la anterior observación, del que se desprendería la segunda circunstancia que ha favorecido sus resultados.

Zsigmondy dice que "por estacionamiento parece mejorarse el agua obtenida con condensador de plata" (2). Nada nos dice de cómo conserva el agua, ni cómo la extrae de los recipientes en que almacena para utilizarla en la obtención de aurosoles, pero refiriéndose al agua pura que utiliza en sus observaciones ultramicroscópicas, dice en una nota al pie de la página 89 de la obra "Zur Erkenntniss der Kolloide": "debe evitarse el contacto con esmeriles de vidrio, así como extraer el agua de pisetos (Spritflaschen). Lo mejor es verter el agua desde sus recipientes de almacenamiento, cuyo sifón no debe llegar hasta el fondo, a un vaso de precipitación previamente lavado y luego de éste al embudo del ultramicroscopio. *El sifón está cerrado con un tubo de goma provisto de una pinza de Mohr*".

Si el agua para obtener aurosoles era conservada en estas mismas condiciones, es evidente que con el tiempo mejoraba de propiedades, pues se prolongaba su contacto con el tubo de goma colocado en el extremo del sifón, lo que, como hemos visto, es condición suficiente para hacerla apta y para proporcionar excelentes aurosoles.

Obtendríamos también una explicación de por qué operando con grandes volúmenes no obtenían buenos aurosoles, pues diluía mucho en el resto del agua la pequeña porción que había estado en contacto prolongado con la goma del tubo. De ahí que limitara a 120 cm.³ las cantidades de agua sobre las que operaba por vez.

Por otra parte, Reitstötter (15) ha hallado que la presencia

de H_2S en la concentración $1, 2 \cdot 10^{-6} H_2S$ basta para impedir el crecimiento de los gérmenes de oro coloidal.

Nosotros necesitamos concentraciones de $3,7 \cdot 10^{-6} M$ de SNa_2 para impedir la formación de aurosoles, y como aquel autor consigue los mismos efectos con menores cantidades, es admisible que haya operado con aguas que contenían H_2S u otras substancias con efectos equivalentes.

Así que, ya sea por contacto con el aire o con tubos de goma, el agua utilizada por la escuela de Zsigmondy debe haber contenido H_2S en la proporción ínfima y conveniente para obtener los excelentes aurosoles que han descripto.

Finalmente, deseamos señalar un punto sobre el que Zsigmondy insiste con frecuencia: la acción perturbadora de los coloides contenidos en las aguas destiladas comunes sobre la formación de aurosoles.

No nos ha sido posible encontrar en la literatura en qué argumentos teóricos o experimentales se fundaba Zsigmondy para admitir la presencia de esos coloides con los efectos que le atribuía.

El encontrará que el agua destilada, observada en el ultramicroscopio, contiene siempre partículas en suspensión, y aconseja dejarla estacionar y extraerla con sifones que no toquen el fondo de los recipientes de almacenamiento, cuando ha de ser empleada en la dilución de coloides que se observarán en el ultramicroscopio.

Se nos ocurre pensar que como este autor observara que el "estacionamiento" mejoraba las calidades del agua, pudo llegar a creer que este mejoramiento era debido a la sedimentación de los coloides que contenía, cuando, conforme hemos dicho, es posible hallar otra interpretación de este hecho.

*
* *

Una interpretación de la acción de la presencia del sulfuro de sodio en la formación de aurosoles esperamos poder darla más adelante fundándonos en nuevos ensayos que actualmente realizamos, pero tenemos la impresión de que actúa formando gérmenes, pues puede admitirse que una primer formación de $S_2 Au_2$ da lugar a la formación de núcleos de oro metálico, dado que a la temperatura de ebullición del agua dicho sulfuro se disocia cuantitativamente dejando el metal en libertad, como lo

demonstró Levot ⁽¹⁶⁾ y luego lo comprobaron Antony y Lucchesi ⁽¹⁷⁾.

Nuestras actuales investigaciones serán motivo de una nueva comunicación.

RESUMEN Y CONCLUSIONES

Hemos estudiado en qué condiciones es posible obtener constantemente buenos aurosoles, color rojo rubí, empleando como reductor el formol en medio alcalino (Au_F según Zsigmondy), encontrando los siguientes resultados:

1º El agua bidestilada en recipientes de vidrio Jena, empleando como condensador tubo de plata, o del mismo vidrio, es inapta para obtener buenos aurosoles Au_F .

2º La misma agua mantenida 24 horas en contacto con un trozo de tubo de goma vulcanizada (Gentile) proporciona muy buenos aurosoles rojo rubí.

3º Si en el agua bidestilada, llevada a la ebullición, se le introduce un pequeño trozo de goma vulcanizada durante 3' ó 5' adquiere la propiedad de dar buenos aurosoles. Por repetidos tratamientos consecutivos la goma pierde su aptitud de mejorar el agua, pero la recupera al cabo de 24 horas.

4º El agua tratada según 2º y 3º no se pone opalescente y en el caso de 2º, aún después de semanas de contacto. Puede ser diluída en cinco a seis veces su volumen de agua destilada, conservando su aptitud de dar buenos aurosoles.

5º El agua bidestilada mantenida en contacto de goma sin vulcanizar (tipo crêpe, ahumada y prensada) se pone opalescente y permite obtener excelentes aurosoles. Por ebullición no pierde esta propiedad.

6º Las aguas obtenidas por los tratamientos 2º y 3º pierden su propiedad si son sometidas 10' a la ebullición.

7º El agua bidestilada en contacto con el aire mejora sus propiedades para dar buenos aurosoles, pero la acción prolongada tiene efectos contrarios.

8º La acción del contacto o burbujeo del aire no puede atribuirse exclusivamente al H_2S que contiene.

9º Se obtienen muy buenos aurosoles agregando al agua bidestilada, SNa_2 en la proporción de $1,6 \cdot 10^{-6}$ a $3,7 \cdot 10^{-8}$ M. La

concentración conveniente para obtener resultados óptimos es de $1,23 \cdot 10^{-7}$ M. SNa_2 .

10° La mínima dosis de SNa_2 de efectos sensibles sobre la obtención de oro coloidal es de $3 \cdot 10^{-9}$ M.

11° La concentración de $4,9 \cdot 10^{-6}$ M. de SNa_2 impide la formación de aurosoles.

12° La adición de SNa_2 o el contacto con goma nos ha permitido hacer utilizable para obtener buenos aurosoles al agua destilada común, aunque no en todos los casos.

13° La adición de SNa_2 nos ha permitido preparar aurosoles muy concentrados (0,33 por mil de Au), como así también obtener grandes volúmenes (3500 cm.^3) en una sola operación, con excelentes resultados.

14° Por prolongada ebullición (30') en recipientes de platino, cuarzo o vidrio de Jena, el agua bidestilada no modifica las propiedades que le hemos señalado, pues continúa siendo inapta para obtener buenos aurosoles, pero se hace apta por adición de SNa_2 .

15° Los resultados favorables de Zsigmondy y su escuela en la obtención de Au pueden explicarse por la presencia de H_2S en el aire y por el contacto de agua con tubos de goma en los recipientes en que era almacenada.

BIBLIOGRAFÍA

1. — ZSIGMONDY. *Kolloidchemie*, III Aufl., p. 150.
2. — ZSIGMONDY. Die hochrothe Goldlösung als Reagenz auf Colloide. *Zeits. f. Anal. Chem.* XXXX, p. 710, 1901.
3. — ZSIGMONDY. *Kolloidchemie*, III Aufl., p. 157.
4. — ZSIGMONDY. *Kolloidchemie*, V Aufl., II Spez. Teil., p. 11.
5. — ZSIGMONDY. *Kolloidchemie*, V Aufl., II Spez. Teil., p. 13.
6. — ZSIGMONDY. Zur Erkenntniss der Kolloide, p. 98.
7. — ZSIGMONDY. Zur Erkenntniss der Kolloide, nota al pie de la p. 98.
8. — ZSIGMONDY-THIESSEN. *Das Kolloide Gold*, p. 33-75.
9. — M. RUBINSTEIN. *Traité pratique de sérologie*, etc., p. 282.
10. — OSTWALD. *Die Welt der vernachlässigten Dimensionen*. 5-6 Aufl., p. 211.
11. — ZSIGMONDY-THIESSEN. *Das Kolloide Gold*, p. 41.
12. — G. REBOUL. *C. R. Ac. Sc.* 156, p. 548.
13. — ERLACH y PAULI. *Kolloidzeitsch.* 34, p. 213, 1924.
14. — ZSIGMONDY-THIESSEN. *Das Kolloide Gold*, p. 37-38.
15. — REITSTÖTTER. *Kolloidchemische Beihefte*. IX, p. 221, 1917.
16. — LEVOL. *Ann. Chim. Phys.* (3) XXX, p. 353, 1850.
17. — ANTONY-LUCHESSI. *Gazz. Chim. It.* 19, p. 545, 1889.
18. — ZSIGMONDY. Zur Erkenntniss der Kolloide, p. 89.