

Algunos datos para la obtención de oro coloidal para la reacción de Lange

Empleo del agua electrodiálizada

Por RAUL WERNICKE y FERNANDO MODERN

Los que han tenido ocasión de preparar oro coloidal para realizar la reacción de Lange, conocen bien las dificultades que ofrece la preparación de aurosoles con propiedades constantes.

Los muchos métodos preconizados para la obtención de aurosoles (Zsigmondy, Lange, Krebs, Eicke, Miller-Brush, Hammers y Felton), son ya una prueba de que ninguno de los existentes da resultados plenamente satisfactorios en manos de cualquier investigador.

La explicación está en la diversidad de factores que determinan el comportamiento de un Au-sol (reacción, dispersión, contenidos en sales, coloides protectores, otras impurezas, etc.) factores que dependen de la forma de obtención y de los materiales utilizados.

La mayor dificultad, reconocida por todos los investigadores, está en la obtención de un agua apropiada para obtener la precipitación coloidal del oro, con las características deseadas.

El agua bidestilada en aparatos de vidrio Jena, sin uniones de goma o corcho, suele ser buena, pero los resultados son inconstantes, y no es posible determinar las causas del fracaso. Mejores resultados se obtienen con agua tridestilada, lo que significa una técnica más larga y laboriosa y no siempre exenta de fracasos.

La utilización de refrigerantes de plata u oro, debimos descartarla en un principio, por la dificultad de conseguirlos en

plaza, razón que nos llevó a estudiar la posibilidad de utilizar otros métodos de purificación del agua que pudieran substituir la bidestilación. Sin embargo, posteriormente conseguimos refrigerantes de plata (cuya técnica de fabricación resultó más simple de lo que suponíamos), por lo cual hemos podido comparar las propiedades de aurosoles obtenidos por métodos muy diversos.

Hemos ensayado muchos métodos de obtención de oro coloidal, pero atraído por la simplicidad de la técnica optamos finalmente por los métodos originales de Zsigmondy (1) y Krebs (2).

I.—OBTENCIÓN DEL AGUA

a) *Por bidestilación en aparatos de vidrio de Jena*: Redestilando en aparato de vidrio de Jena sin conexiones de goma o corcho el agua destilada común, hemos obtenido agua que proporciona excelentes soles de oro por el método de Zsigmondy o de Krebs.

Pero con frecuencia nos sucedía de obtener repetidamente aguas inutilizadas a pesar de su pequeñísima conductibilidad eléctrica ($K=2.10^{-6}$), pues, o bien precipitaba el oro en forma muy grosera (soles amarillentos rojizos muy opacos) o resultaban soles rojos pero con un velo pardo demasiado acentuado.

b) *Por bidestilación con refrigerante de estaño*: Utilizamos un aparato destilador con refrigerante de estaño, fabricado con un tubo de estaño puro comercial. Los resultados fueron siempre malos a pesar de que limpiamos el tubo haciéndole circular durante varios días y en forma alternada agua destilada y vapor de agua destilada.

c) *Por electrodiálisis*: Se nos ocurrió que la electrodiálisis, proceso que en forma tan eficaz proporciona agua tan pura como la destilada, a partir del agua corriente común, nos permitiría mejorar las propiedades del agua destilada del laboratorio.

Sometimos pues a la electrodiálisis, agua destilada común, en un aparato modelo Pauli (3), empleando membranas de papel pergamino y electrodos de plata (cátodo) y carbón (ánodo). La capacidad del electrodiálizador era de 1000 cm.³, la tensión empleada de 250 volts y la duración de la operación de 24 horas.

El agua obtenida por este método nos proporcionaba, sin excepción, excelentes aurosoles, de color rojo rubí y sin el más mínimo velo parduzco por reflexión, tanto con el método de Zsigmondy como con el de Krebs y muy sensibles además para la reacción de Lange.

Es interesante hacer notar, que por electrodiálisis no se modifica sensiblemente la conductibilidad y la reacción del agua por lo que nos preocupó aclarar qué factor podría intervenir, para beneficiar en tan alto grado sus caracteres.

Fuchs y Pauli (4) encontraron que dializando aurosoles en sacos de papel pergamino se modificaban sus propiedades en el sentido que adquirirían una cierta estabilidad, aunque siempre pequeña. La explicación la encontraron en la acción protectora ejercida por pequeñísimas cantidades de sustancia orgánica, cedida por el papel pergamino al sol, y que podía ser reconocida en el gel del oro dializado.

Nosotros también hemos encontrado un aumento de poder reductor del permanganato (sustancia orgánica) en el agua electrodializada con respecto al agua destilada original.

En efecto: he aquí los datos recogidos en una de las tantas electrodiálisis de agua destilada que realizamos.

	Conduct. eléctrica	Cm. ³ MnO ₄ K N/80 consumidos por 100 cm ³ H ₂ O
Agua destilada original..	4. 10 ⁻⁶ Ω. R	0,2
Agua electrodializada....	6. 10 ⁻⁶ Ω. R	de 0,4 a 2,2*

Prolongando la electrodiálisis más de 24 horas se nota un aumento de sustancias reductoras disueltas, sin una sensible mejoría en las propiedades del agua. También si realizamos la electrodiálisis sin cambiar con cierta frecuencia el agua de las celdas de los electrodos, se nota un aumento en el poder reductor del agua electrodializada.

Para cerciorarnos si realmente desempeñaba un papel im-

* Valor obtenido en electrodiálisis de varios días.

portante el campo eléctrico en la mejoría del agua, o si sólo era debido a su contacto con las membranas, mantuvimos durante 24 horas agua destilada en el electrodilizador en condiciones idénticas a las observadas durante las electrodiálisis, pero sin hacer pasar la corriente eléctrica.

El agua tratada en esta forma era completamente inutilizable para la preparación de aurosoles, con lo que se evidencia el papel eficaz desempeñado por la electrodiálisis.

Ciertas aguas destiladas de muy buena calidad, a juzgar por la debilísima conductividad eléctrica que poseen, no son utilizables en la obtención de buenos aurosoles (no protegidos), propiedad negativa atribuible a la posible presencia de partículas en suspensión, que actuarían como gérmenes coloidales. Si se hallan en pequeña proporción estos núcleos, al precipitar el oro formarían un reducido número de micelas, pero de gran volumen, es decir, se obtendrían soles muy poco dispersos. Podría atribuirse el mejoramiento de las propiedades del agua por electrodiálisis a un fenómeno de electroforesis, gracias al cual las partículas suspendidas se fijarían sobre las membranas que la separan de los electrodos.

Para comprobar el grado de exactitud de esta hipótesis hicimos el siguiente experimento: después de someter el agua destilada durante 24 horas a la electrodiálisis hicimos pasar a través de ella una violenta corriente de aire, soplando por una pipeta (aire expirado). Retirada el agua, se podía comprobar la existencia de algunas partículas (pelusas) groseras en suspensión y sin embargo era perfectamente apta para preparar buenos aurosoles.

Sustituyendo las membranas de papel pergamino por otras de colodion en la electrodiálisis, el agua destilada no mejoraba en sus propiedades para la obtención de aurosoles a pesar de que su conductibilidad y contenido en sustancias reductoras eran del mismo orden que en el agua electrodiálizada con membranas pergamino.

En el siguiente cuadro figura a título de ejemplo, el comportamiento del agua destilada electrodiálizada con membranas de colodión en uno de todos los casos que obtuvimos un agua inservible para preparar aurosoles.

	Conduct. eléctrica	Cm ³ MnO ₄ K N/80 consumidos por cada 100 cm ³ H ₂ O
Agua destilada original ..	9.10 ⁻⁶ R. Ω	0,2
Agua electrodiálizada con membranas de colodión	10.10 ⁻⁶ R. Ω	1,4

Es evidente, pues, que intervienen dos factores en la mejora del agua por electrodiálisis: la acción del campo eléctrico y el contacto con las membranas de papel pergamino.

El oro obtenido con agua electrodiálizada tiene una sensibilidad algo menor en la reacción de Lange, que el preparado con agua bidestilada, pero la diferencia es tan pequeña que sólo buscándola se la llega a descubrir. Así, por ejemplo, en un líquido céfalo-raquídeo de un paralítico general obtuvimos las siguientes curvas:

Au-sol preparado con agua electrodiálizada 5-5-5-5-5-2-1-0-0

Au-sol preparado con agua bidestilada 5-5-5-5-5-2-1-1-0

En la obtención del Au-sol por el método de Zsigmondy se observa un hecho muy interesante que daría la clave de la eficacia del agua electrodiálizada, y es que antes de agregar el formol, el líquido toma ya un leve tinte rosado, seguramente por el efecto reductor de las sustancias que abandona al agua el papel pergamino. Esta reducción en tan débil grado, que no prospera por prolongada ebullición, provocaría la formación de gérmenes, que como es sabido, facilitan la formación de las micelas.

d) Por bidestilación con refrigerante de plata: Para obtener un tubo de refrigeración de plata pura y sin soldadura interna, lo mandamos hacer (*) con una lámina de plata pura de 0.3 milímetros de espesor, unida longitudinalmente por pliegue y compresión ("agrafé") de sus bordes y cubierta esta unión exteriormente con soldadura de estaño puro. A fin de no corvar este tubo dispusimos la conexión con el matrás des-

(*) El señor Trevisani, mecánico del Instituto de Fisiología de la F. C. M.

II.—LA GLUCOSA COMO REDUCTOR EN LA OBTENCIÓN DE AU-SÓL

Entre los muchos reductores de las sales de oro aconsejados para precipitarlo al estado coloidal, figuran en primer término el formol y la glucosa.

La práctica nos ha demostrado, que según en la forma que se proceda con el uso de la glucosa pueden obtenerse aurosoles muy sensibles o nada sensibles para la reacción de Lange.

Si a la solución alcalina de glucosa se la somete mucho tiempo ($\frac{1}{2}$ hora) a la ebullición antes de agregarle la sal de oro, se observa que el líquido toma un ligero tinte amarillento que se acentúa con el tiempo. Al agregarle luego la solución de oro se obtiene siempre un espléndido sol rojo rubí, sin velo alguno por reflexión, aún en el caso de haber utilizado agua destilada o agua corriente común.

La prolongada ebullición de la solución alcalina de glucosa permite, pues, obtener con suma facilidad y sin mayores exigencias, en cuanto a la calidad de agua y pureza de sales empleadas, magníficos aurosoles a juzgar por su aspecto. Pero desgraciadamente no tienen ninguna sensibilidad para la reacción de Lange.

Como es bien sabido (5), la glucosa se descompone en solución alcalina dando lugar a la formación de sustancias de marcado poder reductor y hay también procesos de condensación de moléculas (formación de sustancias húmicas y caramelo). Deben formarse grandes moléculas-coloidales que protegen grandemente al aurosol.

Sin embargo, no puede decirse que el oro coloidal obtenido calentando largo tiempo la glucosa sea un oro protegido, pues al contrario, demuestra una mayor sensibilidad a la acción precipitante del ClNa que el aurosol obtenido sin "caramelizar" la glucosa. Sometido a una prolongada diálisis en sacos de codión no se observa un cambio en la estabilidad de estos soles.

En el cuadro siguiente puede verse la acción precipitante del ClNa , sobre aurosoles obtenidos con glucosa "caramelizada", antes (I) y después (II) de ser dializados y conjuntamente, la forma de comportarse del ausol Krebs obtenido con glucosa sin "caramelizar" y también antes (III) y después (IV) de ser dializados. Hemos observado el aspecto de los soles a la $\frac{1}{2}$ hora y a las 24 horas de efectuada la mezcla coloide-sal.

Sensibilidad para la acción precipitante de $ClNa$ de los aurosoles obtenidos por reducción con glucosa "caramelizada" y sin "caramelizar" antes y después de ser dializados y sus comportamientos en la reacción de Lange.

Tubo N.º	Cm ³ de Cl Na 1 % agregados a 2.5 cm ³ Acsol	Au-sol con glucosa "caramelizada"				Au-sol con glucosa sin "caramelizar"			
		I Sin dializar (K = 3,3.10 ⁻⁴ R. Ω)		II Dializado (1) (K = 2,2.10 ⁻⁵ R. Ω)		III Sin dializar (K = 2,6.10 ⁻⁴ R. Ω)		IV Dializado (1) (K = 3,6.10 ⁻⁵ R. Ω)	
		½ hora	24 horas	½ hora	24 horas	½ hora	24 horas	½ hora	24 horas
1	1. —	Azul	Incoloro	Azul	Incoloro	Azul	Incoloro	Azul	Incoloro
2	0.9	»	»	»	»	»	»	»	»
3	0.8	»	»	»	»	»	»	»	»
4	0.7	»	»	»	»	»	»	»	»
5	0.6	»	»	»	»	»	»	Púrpura	Rosa
6	0.5	»	»	Púrpura	Azul	Violeta	Violeta	No vira	Lila
7	0.4	»	»	Violáceo	Púrpura	No vira	Lila	No vira	No vira
8	0.3	Violeta	Azul	No vira	Púrpura	No vira	No vira	No vira	No vira
Reacción	Normal	0-0-0-1-0-1-0-1		0-0-0-0-0-0-0-0		0-½-1-0-0-0-0-0		0-0-0-½-0-0-0-0	
Lange	Parálisis general	0-1-1-1-0-0-0-0		0-½-½-½-0-0-0-0		5-5-5-5-5-5-4-3		5-5-5-5-4-3-2-1	

(1) Los aurosoles fueron dializados durante 24 horas, en sacos de colodión, renovando repetidas veces el agua exterior.

Es evidente que el oro "glucosa caramelizada" es más sensible a las sales y la diferencia que se observa con ambos oros antes y después de ser dializados es explicable, teniendo en cuenta que para alcanzar el umbral de precipitación se deberá agregar más sal al aerosol dializado que al no dializado, pues habrá que restituirle las sales perdidas por la diálisis.

Es interesante, y en alto grado, la discrepancia que presenta el aerosol de glucosa "caramelizada" entre su insensibilidad en la reacción de Lange y su mayor sensibilidad ante la adición de ClNa . Este hecho nos ilustra respecto de la distinta naturaleza de la acción de las sales y del agente precipitante del líquido cefaloraquídeo sobre el oro coloidal y quizás contribuya a esclarecer el mecanismo de la reacción de Lange.

RESUMEN

1) Para preparar aerosoles utilizables en la reacción de Lange hemos empleados agua destilada y electrodializada entre membranas de papel pergamino con muy buenos resultados. Con membranas de colodio los resultados no son satisfactorios.

2) Cuando se emplea la glucosa como sustancia reductora en la precipitación coloidal del oro y se calienta mucho tiempo ($\frac{1}{2}$ hora), la solución alcalina de glucosa, antes de agregarle la sal de oro, se obtiene aerosoles muy poco sensibles para la reacción de Lange.

3) Los aerosoles así obtenidos, que se muestran muy poco sensibles para la acción precipitante de los líquidos céfaloraquídeos de parálíticos generales, son en cambio más sensibles a la acción precipitante de las sales (Cl Na) que los oros adecuados para la reacción de Lange.

RESUME

1) Nous avons obtenu de très bons résultats dans la préparation d'aerosols destinés à la réaction de Lange, employant de l'eau distillée et électrodialysée entre deux membranes de papier parchemin. Avec des membranes en colloïdion les résultats sont mauvais.

2) Quand on emploie la glucose comme substance réductrice dans la précipitation colloïdale de l'or et on chauffe trop ($\frac{1}{2}$ heure) la solution alcaline de celle-ci, avant de lui ajouter le sel d'or, on obtient des aerosols très peu sensibles pour la réaction de Lange.

3) Les aurosols ainsi obtenus, très peu sensibles à la précipitation par les liquides céphalo-rachidiens de paralytiques généraux, sont au contraire plus sensibles à l'action précipitante des sels (ClNa), que les solutions d'or appropriées pour la réaction de Lange.

BIBLIOGRAFIA

- 1) ZSIGMONDY R. Kolloidchemie.
- 2) KREBS H. A. Bioch. Zeits, tomo 159, pág. 311, 1925.
- 3) PAULI Wo. Bioch. Zeits, tomo 152, pág. 355, 1924.
- 4) FUCHS L. y PAULI Wo. Koll. Beihefte, tomo 21, pág. 195, 1925.
- 5) PHYSIOLOGICAL CHEMISTRY. A. P. Mathews, 3ª ed., pág. 30, 1920.