

00003

22 FEB. 1913

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

MUSEO (FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES)



Biblioteca Central
Fac. Cs. Exactas
U.N.L.P.

EL ÁCIDO TIOACÉTICO

EN EL

ANÁLISIS QUÍMICO

TESIS

Presentada á la Facultad de Ciencias Naturales
para optar el grado de Doctor en Química

POR

NAZARIO ALVAREZ



*TESIS
No 3*

BUENOS AIRES

Imprenta "ALSINA", Victoria, 1287

Universidad Nacional de La Plata
Facultad de Ciencias Exactas
Biblioteca
50 y 115 1° subsuelo
biblioteca@exactas.unlp.edu.ar
Tel 0221 422-6977/79 int. 129



DEX-56311

Fecha.....

Inv. B.....

Inv.....

B. 56311

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

MUSEO (FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES)

EL ÁCIDO TIOACÉTICO

EN EL

ANÁLISIS QUÍMICO

TESIS

Presentada á la Facultad de Ciencias Naturales
para optar el grado de Doctor en Química

POR

NAZARIO ALVAREZ

BUENOS AIRES

Imprenta "ALSINA", Victoria, 1287

1912



MUSEO Y FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES

CONSEJO ACADÉMICO

Presidentes: doctor Samuel A. Lafone Quevedo, M. A. (Cantab.).

Consejero titular: ingeniero Nicolás Besio Moreno.

— doctor Pedro T. Vignau.

— doctor Enrique Herrero Ducloux.

— doctor Roberto Lehmann - Nitsche.

— doctor Santiago Roth.

— doctor Guillermo F. Schaefer.

Consejero suplente: señor Carlos Bruch.

— doctor Enrique J. Poussart.

Secretario: doctor Salvador Debenedetti.

ACADÉMICOS HONORARIOS

Y CORRESPONDIENTES NACIONALES

ESCUELAS DE CIENCIAS NATURALES

ACADÉMICOS HONORARIOS

Doctor Angel Gallardo (Buenos Aires), 1907.

Doctor Carlos Spegazzini (La Plata), 1912.

ACADÉMICOS CORRESPONDIENTES

Doctor Juan B. Ambrosetti (Buenos Aires), 1907.

Doctor Francisco Latzina (Buenos Aires), 1907.

Señor Miguel Lillo (Tucumán), 1907.

Ingeniero Francisco Seguí (Buenos Aires), 1907.

ESCUELA DE CIENCIAS QUÍMICAS

ACADÉMICO HONORARIO

Doctor Juan J. J. Kyle (Buenos Aires), 1907.

(043.2)
TESIS
00003

Universidad Nacional de La Plata
Facultad de Ciencias Exactas
Biblioteca
50 y 115 1º subsuelo
biblioteca@exactas.unlp.edu.ar
Tel 0221 422-8877/79 ext. 128

MUSEO Y FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES

ACADÉMICOS HONORARIOS Y CORRESPONDIENTES EXTRANJEROS



ESCUELAS DE CIENCIAS NATURALES

ACADÉMICOS HONORARIOS

S. A. S. Albert I de Mónaco, 1910.
Doctor Eugen Bülow Warming (Dinamarca), 1907.
Doctor Ernest Haeckel (Alemania), 1907.
Profesor William H. Holmes (Estados Unidos), 1907.
Doctor Otto Nordenskjöld (Suecia), 1907.
Doctor Santiago Ramón y Cajal (España), 1907.
Doctor Johannes Ranke (Alemania), 1910.
Profesor Eduard Suess (Austria-Hungría), 1907.
Profesor Frédéric Ward Putnam (Estados Unidos), 1909.
Doctor William J. Holland (Estados Unidos), 1912.

ACADÉMICOS CORRESPONDIENTES

Doctor Henry Fairfield Osborn (Estados Unidos), 1907.
Doctor Hermann von Ihering (Brasil), 1907.
Doctor Yoshikiyo Koganei (Japón), 1907.
Doctor Richard Lydekker (Inglaterra), 1907.
Doctor Rudolf Martin (Suiza), 1910.
Doctor Stanilas Meunier (Francia), 1910.
Doctor Giuseppe Sergi (Italia), 1907.
Doctor Gustav Steinmann (Alemania), 1907.
Doctor Paul Vidal de la Blache (Francia), 1907.
Profesor J. Wardlaw Redway (Estados Unidos), 1907.

ESCUELA DE CIENCIAS QUÍMICAS

ACADÉMICO HONORARIO

Profesor Wilhem Ostwald (Alemania), 1907.

ACADÉMICOS CORRESPONDIENTES

Profesor Armand Gautier (Francia), 1907.
Profesor José Rodríguez Carracido (España), 1908.
Profesor Harvey W. Wiley (Estados Unidos), 1907.

MUSEO Y FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES

PERSONAL DIRECTIVO Y CIENTIFICO

DOCTOR SAMUEL A. LAFONE QUEVEDO, M. A. (Cantab.)

Director

DOCTOR ENRIQUE HERRERO DUCLOUX

Vicedirector

DOCTOR SALVADOR DEBENEDETTI

Secretario, bibliotecario y director de publicaciones

SEÑOR MAXIMINO DE BARBIO

Prosecretario

ESCUELAS DE CIENCIAS NATURALES

DOCTOR SANTIAGO ROTH
Jefe de sección y profesor de
Paleontología

DOCTOR GUALTERIO SCHILLER
Jefe de sección y profesor de
Mineralogía

SR. AUGUSTO SCALA
Jefe de sección y profesor
de Botánica

DOCTOR EMILIO P. MEINECKE
Profesor suplente de Botánica

SR. CARLOS BRUCH
Jefe de sección y profesor de
Zoología

DOCTOR MIGUEL FERNÁNDEZ
Profesor titular de Anatomía
comparada

SR. HORACIO ARDITI
Profesor suplente de Zoología

DOCTOR SAMUEL A. LAFONE QUEVEDO
Profesor de Lingüística

DOCTOR ROBERTO LEHMANN-NITSCHÉ
Jefe de sección y profesor de
Antropología

DOCTOR SALVADOR DEBENEDETTI
Profesor adjunto de Arqueología

DOCTOR PABLO MERIAN
Profesor de Geografía Física

SR. VALENTIN BERRONDO
Profesor de Geografía política
y económica

INGENIERO N. BERSIO MORENO
Profesor de Cartografía

DOCTOR LUIS MARIA TORRES
Jefe de sección y profesor de
Etnografía

INGENIERO MOISÉS KANTOR
Profesor de Geología

ESCUELA DE CIENCIAS QUÍMICAS

DOCTOR ENRIQUE HERRERO DUCLOUX
Director y profesor de Química
Analítica

DOCTOR FEDERICO LANDOLPH
Profesor de Química Orgánica

DOCTOR ENRIQUE J. POUSSART
Profesor de Química General

SR. LEOPOLDO HERRERO DUCLOUX
Profesor de Farmacología

SR. EDELMIRO CALVO
Profesor adjunto de Química
Orgánica Farmacéutica

INGENIERO ALEJANDRO BOTTO
Profesor adjunto de Química
Analítica Cualitativa General

DOCTOR ALEJANDRO M. OYUELA
Profesor de Terapéutica

DOCTOR ALEJANDRO COGLIATI
Profesor adjunto de Farmacia
Práctica

DOCTOR JUAN C. DELFINO
Profesor de Higiene

DOCTOR MANUEL V. CARBONELL
Profesor suplente de Higiene

DOCTOR GUILLERMO F. SCHAEFER
Profesor de Química Analítica
Especial

DOCTOR PEDRO T. VIGNAU
Profesor de Química Analítica

SR. JUAN E. MACHADO
Profesor suplente de Farmacia
Práctica

DOCTOR P. ABEL SANCHEZ DIAZ
Profesor suplente de Química
General

DOCTOR ATILIO BADO
Profesor suplente de Química
Analítica Especial

DOCTOR SEGUNDO J. TIEGHI
Profesor suplente de Química
Orgánica

DOCTOR MART. LEGUIZAMON PONDAL
Profesor suplente de Química
General

ESCUELA ANEXA DE DIBUJO

SR. E. COUTARET
Profesor de Dibujo geométrico
y de perspectiva

SR. E. BOUCHONVILLE
Profesor de Dibujo cartográfico
y de relieve

SR. JOSÉ FONROUGE
Profesor de Dibujo natural

SR. ANTONIO ALICE

Profesor de Dibujo de arte y pintura

SR. E. BERGHMANS

Profesor de Caligrafía

DOCTOR ROBERTO LEHMANN-NITSCHÉ

Profesor de Anatomía artística

MUSEO Y FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES

MATERIAS DE CORRELACIÓN

PROFESORES TITULARES

DOCTOR JACOBO LAUB
Física Experimental
INGENIERO TEOBALDO RICALDONI
Complementos de Física
INGENIERO VIRGILIO RAFFINETTI
Complementos de Matemáticas

INGENIERO JOSÉ A. MEDINA
Cálculo
DOCTOR FEDERICO SÍVORI
Microbiología
SR. E. COUTARET
Dibujo Lineal

PADRINO DE TESIS

DR. GUILLERMO F. SCHAEFER

A MI MADRE

AL INGENIERO LUIS A. ALVAREZ

Á MI COMPAÑERA DE ESTUDIOS
DOCTORA DOMINGA C. LANZA

Señores Académicos:

Señores Profesores:

Al presentar ante vuestra honorabilidad este sencillo trabajo, que como último requisito me exige una disposición reglamentaria, para obtener el honroso título á que aspiro, lo hago sintiendo no poder corresponder en una forma más apropiada á los constantes esfuerzos con que durante años me habeis enseñado.

El objeto de este pequeño trabajo es contribuir á la investigación de las bases del grupo del sulfhídrico, usando en su reemplazo el ácido tioacético ó la sal que él forma combinándose con el amoníaco; considero igualmente la acción que tiene este mismo reactivo cuando se hace actuar sobre sales precipitables por el sulfhidrato de amonio.

La amplitud del tema que trato no me permite entrar en detalles, que por otra parte exigen una especialización que, á mi juicio, no se adquiere durante el curso regular de las tareas universitarias; pero, si el estudio que someto á vuestra consideración no reune las condi-

ciones de ser completo y superior como fueron mis deseos al empezarlo, representa sin embargo una suma de trabajo no despreciable.

Antes de dejar esta casa, donde diariamente he oído vuestras ilustradas lecciones y aprendido á tener conciencia clara de las responsabilidades concernientes á la difícil ciencia de la materia y sus transformaciones, reitero mis más íntimos agradecimientos á los que fueron mis maestros y lo hago especialmente con mi Profesor Doctor Guillermo F. Schaefer, por la valiosa cooperación que en todo momento me prestara en la realización de este trabajo y por el alto honor que hoy me dispensa acompañándome como padrino de tesis.

Debo en este momento agradecer también á los Doctores F. Bade y P. Abel Sanchez Diaz quienes han contribuido á facilitar mi tarea poniendo á mi alcance importantes datos que me han sido muy útiles.

SUMARIO

- I. ÁCIDO SULFHÍDRICO.
- II. DERIVADOS SULFURADOS DE LOS ÁCIDOS ORGÁNICOS.
- III. ÁCIDO TIOACÉTICO.
- IV. PRECIPITACIÓN DE LOS SULFUROS EN MEDIO ÁCIDO
POR EL ÁCIDO TIOACÉTICO.
(Correspondiente al grupo del ácido sulfhídrico).
- V. ACCIÓN DEL REACTIVO TIOACÉTICO EN EL GRUPO DEL
SULFURO DE AMONIO.
- VI. COMPORTAMIENTO CON OTROS METALES.
- VII. CONCLUSIONES.

EL ÁCIDO TIOACÉTICO EN EL ANÁLISIS QUÍMICO

ÁCIDO SULFHÍDRICO

DATOS GENERALES

El ácido sulfhídrico, cuerpo gaseoso de olor característico, que se prepara ordinariamente con sulfuro de hierro y ácido clorhídrico ó sulfúrico, es conocido como reactivo general, ya en corriente como en solución, por todos los que estudian Química Analítica.

La solución acuosa de hidrógeno sulfurado, da con diversos cationes precipitados coloreados y característicos siendo por ésta causa capaz de indicar con precisión la naturaleza de las materias sometidas al análisis.

Sin embargo, en la mayoría de los casos no se adopta la solución de este ácido en el agua; se recurre á la corriente gaseosa producida en aparatos apropiados haciéndose llegar en la cantidad que se quiere á la solución que debe ensayarse.

Para proceder á la precipitación dice Böttger (1), se acidula ligeramente el líquido con ácido clorhídrico

(1) BÖTTGER, *Principi di Analisi Chimica Qualitativa*, pág. 25 y sig., Firenze, 1906.

antes de introducir el gas y entonces se calienta. El modo más simple para completar la precipitación consiste en saturar el líquido con hidrógeno sulfurado hasta que el gas no sea más absorbido y pase inalterado.

Después de haber obtenido la saturación se separa el precipitado del líquido. El filtrado se diluye con agua ó bien se adiciona de amoníaco, de tal modo que la solución siga siendo ácida, para ver si introduciendo nuevo hidrógeno sulfurado se obtiene todavía una separación. Si esto sucede se continúa introduciendo gas hasta que la separación cesa.

Los sulfuros metálicos recogidos sobre filtro, se lavan con una solución de hidrógeno sulfurado y se analizan.

El proceso de la precipitación se expresa con el esquema siguiente:



Esta fórmula significa que el ion metálico bivalente M'' reacciona con el hidrógeno sulfurado, formando el sulfuro MS difícilmente soluble, que por esto se deposita al estado sólido, mientras se forma contemporáneamente hidrógeno-ion.

TEORÍA DE LA PRECIPITACIÓN CON EL ÁCIDO SULFÚRICO

Para obtener una precipitación lo más completa posible de los iones del segundo grupo por medio del hidró-

geno sulfurado, es necesario recordar la influencia marcada que tiene la concentración de los iones hidrógeno sobre la precipitación, de ahí resulta que no debe acidificarse excesivamente la solución antes de hacer pasar la corriente gaseosa. En el caso que esta fuera demasiado ácida no se debe neutralizar ó alcalinizar con amoníaco porque podría ser posible la precipitación como sulfuros también, de otros iones pertenecientes á distintos grupos; se debe más bien diluir con agua pura.

La adición de una pequeña cantidad de ácido es indispensable, pues muchos sulfuros tienen la propiedad de precipitar de una solución neutra en un estado tal, que haría difícil su separación al filtrar.

Obtenida entonces la solución con una acidez conveniente, se debe calentar sin llegar á la ebullición con el objeto de hacer más completa la separación de los sulfuros.

En el caso de los sulfuros, se trata de sales cuya solubilidad es influenciada no sólo por la temperatura sino también por el estado de división.

Esta dependencia se explica por el hecho que cuanto más finamente dividida está una sustancia, tiene mayor superficie, por consiguiente es más soluble que aquellas que presentan más grueso grano en sus precipitados.

Por eso, en la práctica se hace uso de medios que tienden á ese fin.

La corriente de ácido sulfhídrico pasa inalterada cuando se ha llegado á la saturación, es decir á un es-

tado de equilibrio, definido, tal como dos procesos inversos que se limitan recíprocamente (1).

Ahora refiriéndonos á las materias participantes en la reacción, adoptando el esquema de Böttger en que: $M^{..}$ significa los iones metálicos bivalentes del segundo grupo que reaccionan con el H_2S , formando los sulfuros MS á la vez que hidrógeno-ion y teniendo en cuenta sus concentraciones representadas por $C_{M^{..}}$, C_{H_2S} , C_{MS} y C_{H^+} podríamos aplicarle al proceso de precipitación una ley de todo hecho general, llamada de la acción de la masa ó de Guldberg y Waage y que se expresa así:

$$\frac{C_{M^{..}} \cdot C_{H_2S}}{C_{MS} \cdot C_{H^+}^2} = K$$

Esta ecuación expresa que cuando un sistema de cuatro sustancias ha llegado al estado de equilibrio, el producto de las concentraciones de las sustancias que desaparecen, dividido por el producto de las concentraciones de las sustancias que se forman en la reacción, debe tener un valor constante.

La fórmula para temperaturas y presiones diferentes da para K valores distintos; pero cuando las condiciones externas son idénticas el valor de K es constante.

Si el sistema de que nos ocupamos no está en equi-

(1) OSTWALD, *Elements de Chimie Inorganique*, t. 1, pág. 119, París, 1904.

librio, según la ley que rige este fenómeno, hay espontáneamente cambios.

Se desprende entonces que cada sustancia contribuye á establecer el equilibrio, ó bién que la concentración de cada sustancia participante en el proceso es una condición de equilibrio (Böttger).

La ecuación de la ley de la acción de la masa tiene otra forma para todos aquellos procesos en los cuales participan las diversas sustancias, en masas mayores á sus relativos pesos moleculares.

Los coeficientes que indican el número de moléculas de cada una de las sustancias que reaccionan pasan como exponentes de las concentraciones que dan el valor de la constante K.

La forma más sencilla de esta misma ecuación es aquella que he escrito más arriba, en que las concentraciones no tienen exponentes, porque se supone que las materias que reaccionan lo hacen con sus respectivos pesos moleculares.

INCONVENIENTES

El hidrógeno sulfurado ó ácido sulfhídrico es un gas incoloro, dotado de un olor desagradable, muy penetrante.

La toxicidad del hidrógeno sulfurado es considerable, cuando es introducido por vías respiratorias. Al contrario, ingerido por el estómago al estado de solu-

ción acuosa, es soportado á dosis bastante elevadas; nosotros encontramos la prueba en el uso que se hace corrientemente de las aguas minerales sulfurosas.

El envenenamiento por el hidrógeno sulfurado es siempre accidental; se observa frecuentes ejemplos en los obreros que trabajan en «fosses d'aisance», usinas de gas, sumideros, etc. Intoxicaciones por este gas han tenido lugar en más de un laboratorio (1).

«Difundiendo algunas burbujas de ácido sulfhídrico (que consideraré como un sulfuro) dentro de una habitación cerrada y relativamente amplia, el olfato descubre en seguida y marcadamente el olor; olor que al cabo de algunas horas desaparece, siempre que el aire del ambiente no sea completamente seco.

El gran uso que se hace del ácido sulfhídrico en los laboratorios de instrucción, sería ciertamente más dañoso de lo que es, si el aire no lo hiciera poco á poco desaparecer.

En todos los laboratorios químicos se sabe bien que dejando agua sulfhídrica en frascos mal cerrados, ella se hace opaca, no puede más servir en tal estado como reactivo, precisamente porque no contiene más ácido sulfhídrico ó contiene muy poco.

Lo mismo se observa en la naturaleza con las aguas sulfurosas que manan de los manantiales límpidos, se hacen *albas* y como lactecentes cuando permanecen en

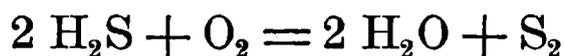
(1) OGIER, *Traité de Chimie Toxicologique*, págs. 128 y 129, París, 1899.

contacto del aire. Es inútil multiplicar los ejemplos de hechos generalmente conocidos; agregaré más bien no ser justa la explicación que del fenómeno es dada, esto es que el ácido sulfhídrico, bajo la influencia de un suave calor y del aire húmedo se combina directamente al oxígeno para transformarse en ácido sulfúrico:



Con esta explicación se cae evidentemente en error, no siendo el ácido sulfhídrico aquel que en las circunstancias naturales se oxida, sino el azufre que resulta de la descomposición del ácido.

El ácido sulfhídrico es descompuesto por el oxígeno transformándose en agua y azufre:



El ácido sulfhídrico, entonces no se oxida directamente como fué creído y la producción de ácido sulfúrico á que da lugar viene despues, es decir es un fenómeno consecutivo á su descomposición; es, lo repito todavía, el azufre de ella resultante aquel que se oxida y no el ácido sulfhídrico.

Dumas habiendo hecho, en 1846, pasar por doce horas una mezcla de aire é hidrógeno sulfurado á través de un tubo calentado á $+ 40^\circ - 50^\circ\text{C}$ y conteniendo tiras húmedas de tela de lino, encontró en estas tiras ácido sulfúrico, que atribuyó á la oxidación directa del ácido sulfhídrico. Pero si ese químico ilustre hubiera empolva-

do con azufre las tiras húmedas y las hubiese hecho atravesar por una lenta corriente de aire, habría igualmente encontrado ácido sulfúrico.»

Este estudio del ácido sulfhídrico ha sido hecho por Pollacci (1) y lo he tomado porque servirá para interpretar descomposiciones idénticas del reactivo que más adelante he de tratar.

Para otros autores, la precipitación de azufre que á veces da el hidrógeno sulfurado, ya sea solo ó en mezcla con las materias á precipitar, constituye un pequeño inconveniente. Otros reactivos preconizados para reemplazar el ácido sulfhídrico, tal como el ácido tioacético, ofrece igualmente este inconveniente; pero en un grado mucho más reducido.

Para hacer pasar la corriente sulfhídrica en una solución se suele hacer uso de un tubo de vidrio terminado en punta que se inmerge en el líquido y ocurre con frecuencia que parte del precipitado se adhiere á él, lo que si no es un inconveniente constituye un aumento de trabajo que en ningún caso presenta el ácido tioacético.

Puedo añadir que en muchos casos el pasaje de la corriente de hidrógeno sulfurado se prolonga durante horas sin conseguir una precipitación completa.

En fin, diré que el ensayo en blanco cuando se quiere probar la pureza es más fácil con el reactivo tioacético, siendo como veremos más adelante su acción más enérgica.

(1) *Atti del IV Congresso Internazionale di Chimica Applicata*, t. I, pág. 485, Roma, 1907.

DERIVADOS SULFURADOS DE LOS ÁCIDOS ORGÁNICOS

El azufre puede reemplazar progresivamente el oxígeno en los ácidos grasos, dando diferentes clases de derivados.

Los ácidos en los cuales el reemplazo se lleva sobre un átomo de oxígeno son denominados *tiolácidos* cuando ellos presentan la forma $R - CO - SH$; son llamados *tionácidos* cuando su forma es $R - CS - OH$. Los derivados en los cuales el reemplazo se lleva sobre dos átomos de oxígeno: $R - CS - SH$, son denominados *tiontiolácidos*.

En estos compuestos, R representa un resto de carburo.

La nomenclatura de Génova conserva el principio de estas denominaciones empleándolas un poco diferente-mente; ella dice, en el primer caso, para el ácido $CH_3 - CO - SH$, en el cual el azufre no está ligado sino por una valencia con el carbono, *ácido etanetiólico*; en el segundo caso para el ácido $CH_3 - CS - OH$, en el cual el azufre se une por dos valencias al carbono, *ácido etanetiónico*; en el tercer caso, para el ácido $CH_3 - CS - SH$, que contiene dos átomos de azufre, *ácido etanetionetiólico* (1).

(1) BERTHELOT ET JUNGFLAISCH, *Traité elem. de Chimie Organique*, t. II, pág. 16, París, 1904.

Los tiolácidos son los más importantes de estos compuestos, ellos corresponden á los tioalcoholes (mercaptanes); los tioanhidridos corresponden lo mismo á los anhídridos y á los sulfuros simples y los disulfuros de ácidos á los peróxidos de ácidos y á los disulfuros de alcoholes.

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{SH}$ etil mercaptan	$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{SH}$ ác. tioacético	$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{OH}$ ác. acético
$(\text{CH}_3 - \text{CH}_2)_2\text{S}$ sulfuro de etilo	$(\text{CH}_3 - \text{CO})_2\text{S}$ anh. tioacético	$(\text{CH}_3 - \text{CO})_2\text{O}$ anh. acético
$(\text{CH}_3 - \text{CH}_2)_2\text{S}_2$ disulfuro de etilo	$(\text{CH}_3 - \text{CO})_2\text{S}_2$ disulfuro de acetilo	$(\text{CH}_3 - \text{CO})_2\text{O}_2$ peróxido de acetilo (1)

Varios métodos han sido indicados para la preparación de los ácidos tiólicos, de los cuales hablaré con detalles al ocuparme del tioacético.

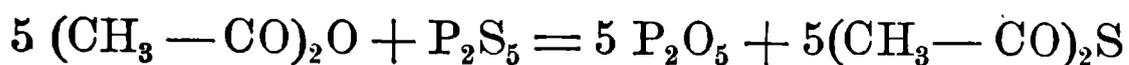
Los tioácidos son cuerpos líquidos, poco solubles, de olor desagradable, que hierven á una temperatura más baja que los ácidos oxigenados correspondientes, son aptos á eterificarse y son descomponibles por los ácidos minerales en ácido sulfhídrico y ácidos orgánicos (2).

(1) RICHTER, *Traité de Chimie Organique*, t. 1, pág. 345, París, 1910.

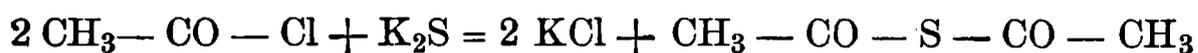
(2) GAUTIER ET DELÉPINE, *Cours de Chimie Organique*, pág. 168, París, 1906.

ANHIDRIDO TIOACÉTICO

Se conoce el anhídrido tioacético, compuesto que se forma cuando se hace reaccionar el pentasulfuro de fósforo sobre el anhídrido acético:



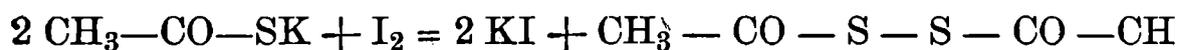
ó también por la acción de un sulfuro alcalino sobre el cloruro acético:



Es líquido, hierve alterándose á 175°C.

DISULFURO DE ACETILO

Se forma por la acción del yodo sobre un tioacetato:



Al ocuparme de las constantes físicas del ácido tioacético, veremos nuevamente otro modo de formación de este compuesto.

Es sólido, cristalino, incoloro, fusible á 20°C, insoluble en el agua. Se descompone lentamente en frío, rápidamente en caliente, en azufre, ácido acético y ácido tioacético.

ÁCIDO TIOACÉTICO

FÓRMULA Y SINONIMIAS

Un derivado sulfurado del ácido acético, ha sido designado en su origen con el nombre de ácido tioacético:

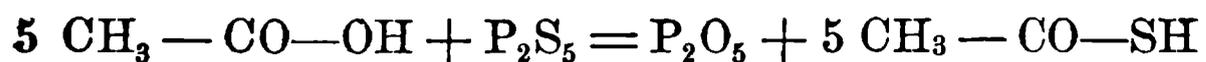


Este ácido, que ha sido denominado posteriormente también como *ácido tiacético*, *ácido tiolacético* y *ácido etanetiólico*, fué descubierto por Kekulé.

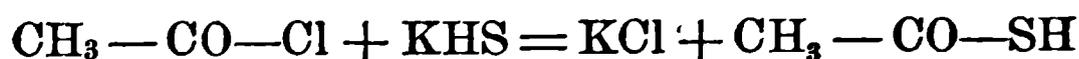
PREPARACIONES

Al ocuparme de los métodos que se siguen para la obtención ó preparación del ácido tioacético no entraré en todos los detalles de cada uno de ellos y solo lo haré con el que he seguido en el laboratorio.

1.º Por la acción del *pentasulfuro de fósforo* sobre el *ácido acético*; la cual realiza la sustitución del azufre al oxígeno en el grupo oxhidrilo (—OH) del ácido acético (Kekulé y Linnemann):



2.º Por la acción del *cloruro de acetilo* sobre un *sulfhidrato de sulfuro* alcalino (Jaquemin y Vosselmann) :

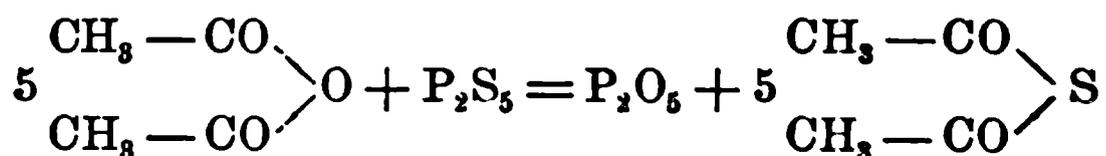


3.º Por la acción del *éter acético del fenol* sobre un *sulfhidrato de sulfuro* alcalino (Kekulé) :

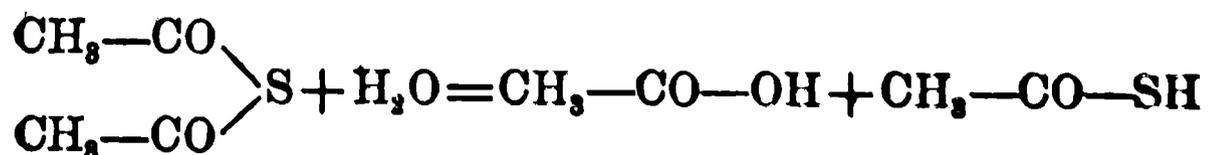


4.º Por la acción en caliente del *acetato de plomo* sobre el *hiposulfito de sodio deshidratado* (Fröhde).

5.º Si se trata el *anhidrido acético* por el *pentasulfuro de fósforo*, el átomo de oxígeno que une los dos radicales ácidos es reemplazado por el azufre:



El cuerpo así formado se descompone por hidrólisis en una molécula de ácido y una molécula de tioácido:



De la mezcla resultante se separa el ácido tioacético por destilación fraccionada ó por enfriamiento que produce á una temperatura relativamente alta la cristalización del ácido acético.

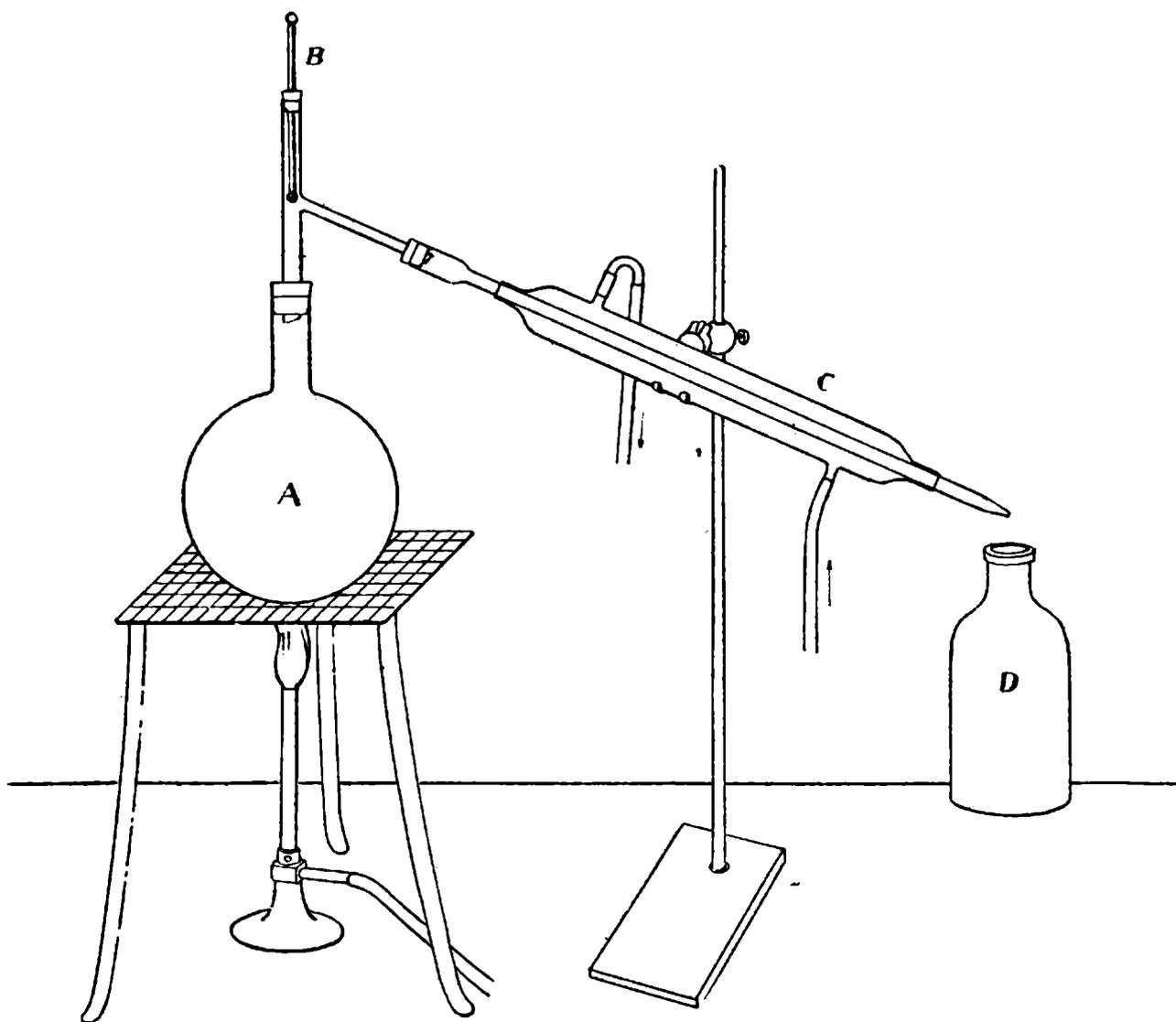


Fig. 1

- A.*—Balón donde se coloca la mezcla á destilar.
- B.*—Termómetro que mide la temperatura de los vapores.
- C.*—Refrigerante Liebig.
- D.*—Frasco donde se reciben los productos de destilación (ác. tioacético impuro).

El Profesor Tarugi (1) prefiere el método de Kekulé y Linnemann, al que le ha hecho algunas modificaciones en el modo de operar. He seguido todas sus indicaciones como también aquellas hechas por Schiff (2) en la preparación del ácido tioacético, operando de la manera siguiente:

En un balón de dos litros de capacidad introduje 300 gramos de pentasulfuro de fósforo bien pulverizado, 300 gramos de ácido acético glacial y 150 gramos de perlas de vidrio, que tienen por objeto evitar la inflación de la masa.

A la boca del balón ajusté un tubo abierto en ambos extremos, el cual estaba provisto hacia su medio de una rama descendente, que conecté con un refrigerante de Liebig.

En la apertura superior del tubo adapté un termómetro que me daba la temperatura de los vapores y la inferior del mismo no sobresalía sino un milímetro más ó menos por debajo del tapón. (Ver fig. 1)

La masa bien mezclada de los cuerpos colocados en el balón, se calienta usando tela metálica y llama luminosa.

El ácido empieza á destilar cuando se llega á 91°C y se recoge hasta que el termómetro se aproxima á 100°C.

(1) TARUGI, *Bollettino Chimico Farmacéutico*, anno XXXIV, fasc. XI, Milano, 1895.

(2) SCHIFF, *BERICHTE*, XXVII, pág. 1204.

Debe regularse por medio de la llama la reacción.

Si la temperatura de los vapores sube á más de 100°C se interrumpe la operación retirando la llama.

El rendimiento es bastante satisfactorio representando el ácido tioacético así obtenido más de un tercio del ácido acético empleado.

Una sola redestilación del líquido amarillo obtenido basta para depurarlo de las más pequeñas trazas de arsénico y antimonio, provenientes de inevitables impurezas del pentasulfuro de fósforo; pero para mayor seguridad volví á destilar, recogiendo lo que pasó entre 92° y 97°C, que de este modo da alrededor de 100 gramos de ácido puro, los que servirán para preparar una cantidad tres veces mayor de reactivo. El tiempo necesario para todas estas operaciones es relativamente corto.

He observado que la cantidad de líquido que destila antes de la temperatura mínima indicada, es muy poca y es casi incoloro y el líquido residual en el balón, cuando se llega á la temperatura de 97°C, es más abundante y de un color amarillo-pardo-oscuro.

El aparato que he empleado para la rectificación del producto obtenido se componía de un balón y un deflegmador provisto de termómetro y refrigerante descendente. (Ver fig. 2)

Todo el material de vidrio utilizado en la preparación y rectificación del ácido tioacético fué lavado con agua regia y ácido sulfúrico concentrado.

Solo he usado tapones de corcho para el ajuste ó conexión de aparatos lavándolos previamente, en caliente, con agua destilada acidulada con ácido clorhídrico.

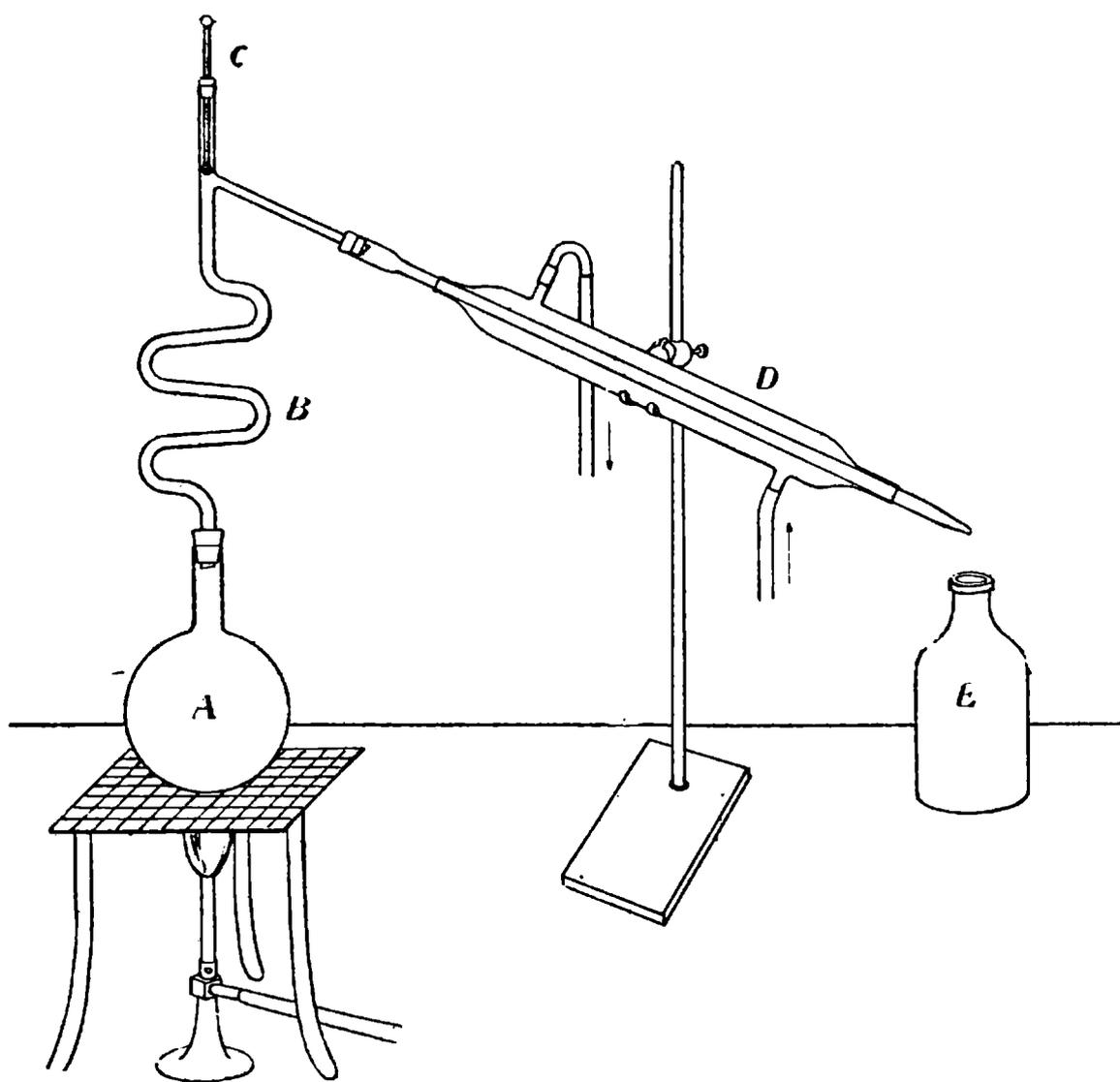


Fig. 2.

- A.*—Balón que contiene el ácido tioacético impuro.
- B.*—Deflegmador.
- C.*—Termómetro.
- D.*—Refrigerante Liebig.
- E.*—Frasco donde se recibe el ácido tioacético puro.

El profesor Tarugi aconseja no hacer uso de balones de vidrio en la preparación del ácido tioacético, sino emplear frascos menos costosos, que quedarán inutilizados, pues, terminada la reacción, queda en el fondo del recipiente una costra tan adherente á las paredes, que no puede ser sacada completamente ni aun usando hidrato de sodio concentrado y lo más frecuente es que se inutilice el balón.

CONSTANTES FÍSICAS

Color. — Algunos tratados dicen que el ácido tioacético es incoloro; pero esto es erróneo por cuanto el líquido puro que se obtiene por el procedimiento que he indicado es de color *amarillo*, tal como lo describe el profesor Tarugi.

Olor. — Poco agradable. Recuerda á la vez aquel del ácido acético y sulfhídrico, predominando sin embargo, este último.

Densidad. — La densidad del ácido tioacético es algo mayor que la del agua y aun cuando le dan algunos autores para temperaturas diferentes, el mismo valor, es de 1.074 á 0°C.

Solubilidad. — La solubilidad de este ácido en el agua varía, según los distintos autores, para unos como Richter es difícilmente soluble, para otros como Gautier y Delépine, Schiff y Tarugi es poco soluble, en fin, para Berthelot es soluble, sobre todo en caliente.

Se vende en el comercio una solución acuosa de ácido tioacético al 6 %.

Se disuelve mejor en el alcohol, éter y agua amoniacal; de esta última me ocuparé con detalles más adelante.

Punto de ebullición. — El ácido tioacético hierve á una temperatura más baja que el oxigenado del cual deriva; sin embargo, hay divergencia respecto del punto exacto de ebullición, como puede verse á continuación:

P. E. = 93°C	(Gautier - Delépine)
P. E. = 95°C	(Schiff y Tarugi)
P. E. = 93°C	(Richter)
P. E. = 98°C	(Berthelot et Jungfleisch)
P. E. = 90° - 95°C	(Tarugi)
P. E. = antes de 100°C	(Molinari)

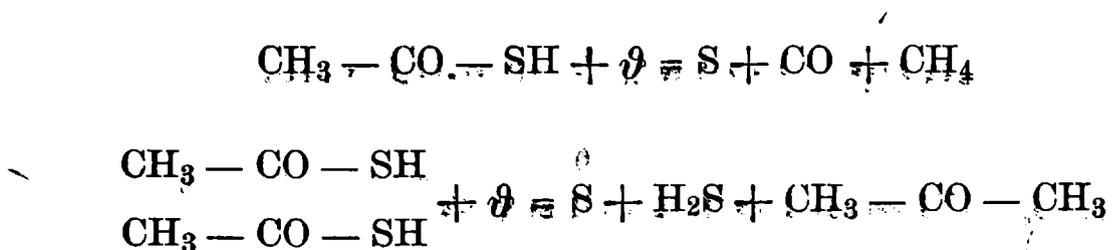
Las temperaturas observadas varían entre límites muy amplios de 93° á 98°C; pero se puede tomar como buena la primera de estas dos.

Conductibilidad eléctrica. — Sometido á la electrólisis el ácido tioacético, se descompone dando hidrógeno, que se desprende en el polo negativo y formando disulfuro de acetilo en el polo positivo (1).

(1) BERTHELOT Y JUNGFLEISCH, obra citada.

PROPIEDADES QUÍMICAS

Acción del calor — El ácido tioacético, resiste á un calor que no alcance la temperatura del rojo sombra, pues calentando hacia 180° - 200°C se descompone, para dar azufre, ácido sulfhídrico y varios otros compuestos:



Acido nítrico. — Tratado por el ácido nítrico concentrado se oxida con una energía particular, dando sobre todo ácido sulfúrico.

En presencia del ácido clorhídrico, que actúa como deshidratante, se une á las sustancias de función aldehídica formando compuestos que recuerdan los mercaptales y los mercaptoles.

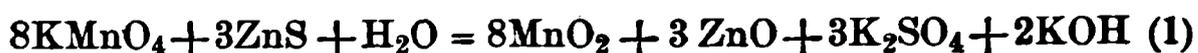
Se conocen éteres y sales cristalizables.

Las sales que el ácido tioacético forma con los metales son en general poco estables y se descomponen muy fácilmente para dar los sulfuros de los mismos, como tendremos oportunidad de ver más adelante.

DOSAJES

Para la determinación volumétrica del ácido tioacético se ha propuesto un método, por el cual se transforma

primero el ácido por medio del zinc en sulfuro de zinc, (ZnS) y este último se determina con una solución valorada de permanganato de potasio:



Se puede también dosar gravimétricamente transformándolo en un sulfuro metálico, en caliente y en medio ácido. El precipitado obtenido se filtra, lava, seca y pesa siguiendo la técnica ordinaria.

La sal más indicada para hacer este dosaje sería el cloruro mercúrico.

APLICACIONES DEL ÁCIDO TIOACÉTICO

Conocidas en términos generales las preparaciones y propiedades del ácido tioacético, mencionaré en esta oportunidad algunas de sus aplicaciones.

Pawlewsky (2) lo utiliza en la acetilación de las aminas aromáticas, pues se presta muy bien para esta operación, dando productos puros y reaccionando rápidamente á la temperatura ordinaria, según la ecuación siguiente:



(1) SOTTILE Y TARUGI, *Società Chimica Italiana*, Sesión 2 de julio 1911.

(2) HANS-MEYER, *Guida pratica alla ricerca quantitativa dei complessi atomici*, pág. 127, Torino, 1906.

También en 1895, Tarugi (1) llama la atención de los toxicólogos sobre el empleo del ácido tioacético como reactivo para la investigación del arsénico y del antimonio en las vísceras, diciendo al efecto, que cuando han sido ejecutadas todas aquellas manipulaciones necesarias para la transformación de la materia orgánica y se ha llegado al punto de hacer pasar la corriente de ácido sulfhídrico al líquido, en vez de éste, basta añadir 2 ó 3 cm³ de ácido tioacético y se lleva á la ebullición; inmediatamente el arsénico que se encuentra al estado de ácido arsenioso, precipita cuantitativamente como As_2S_3 y se puede estar seguro que en el líquido filtrado no hay más trazas de tal cuerpo, lo cual se comprueba dejando enfriar el líquido una vez que se ha efectuado la precipitación y ensayando con el ácido tioacético el filtrado, con el cual se observará que ya no se produce nueva precipitación de As_2S_3 .

El precipitado que se obtiene en estas condiciones, siguiendo la práctica de los métodos ordinarios, se ensaya después al aparato de Marsh y según los resultados que ha obtenido Tarugi el reactivo responde satisfactoriamente á las exigencias de la química toxicológica.

Además, en muchas obras en circulación se encuentra citado el ácido tioacético para usos analíticos; pero sin entrar en detalles al respecto, sin tampoco investigar las condiciones en que mejor actúa, la forma más favorable

(1) *Gazzetta Chimica Italiana*, volumen xxv, parte I, pág. 269, 1895.

para su empleo, ni el límite de las concentraciones salinas, á las que todavía puede ser útil, etc. El estudio detenido y el conocimiento en detalles de todas estas condiciones y algunas otras en la aplicación al análisis químico del ácido tioacético, es el objeto de la presente tesis,

EL ÁCIDO TIOACÉTICO COMO REACTIVO

Hasta ahora he hablado del ácido tioacético, pero no es él tal cual resulta después de la redestilación el empleado con tan buen éxito como reactivo, sino su solución amoniaca, es decir, el tioacetato de amonio que en estas condiciones se forma.

El reactivo tioacético que he usado en todas las experiencias en las cuales comunmente se emplea el ácido sulfhídrico, se prepara vertiendo sobre 10 centímetros cúbicos de ácido tioacético, amoníaco diluido al 10 % en pequeño exceso, con lo cual se obtiene una solución de color amarillo, similar á la que tendría el AuCl_3 disuelto y de un olor que recuerda el del sulfuro de amonio aunque un poco distinto. Esta reacción es de ejecución fácil y rápida y se obtiene así una solución de tioacetato de amonio ($\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{SNH}_2$) que será el reactivo que emplearé en todas mis operaciones ulteriores.

La solución de tioacetato de amonio preparada en estas condiciones se diluye hasta un volumen triple de aquel del ácido libre empleado, es decir, que se tiene de este modo una solución al 33 % de reactivo tioacético.

Conservada largo tiempo, la solución se enturbia algo por las mismas razones que cité al tratar del ácido sulfhídrico y es conveniente entonces preparar cada vez una cantidad de reactivo tal que su consumo se efectúe dentro de los 15 días.

El reactivo preparado en la forma que acabo de indicar se debe distribuir en pequeños frascos cerrados, con tapas atravesadas por pipetas de cerca de 2 centímetros cúbicos de capacidad, á las cuales es muy cómodo colocarles una pequeña pera de goma con el doble fin de no tener que hacer succión para tomar el reactivo y el de evitar el continuo contacto del aire con el tioacetato de amonio, que lo alteraría con más rapidez.

Si á una solución clorhídrica (1) de los metales del grupo del hidrógeno sulfurado, se agrega una cantidad proporcional de solución débilmente amoniaca de tioacetato de amonio al 33 o/o y se calienta hasta 80° - 90°C, todos los metales precipitan inmediatamente al estado de sulfuros, con la gran ventaja de que esta operación se realiza sin percibirse el olor desagradable y nocivo del ácido sulfhídrico.

Una vez obtenida la precipitación completa de los sulfuros, éstos se separan y se caracterizan por los métodos clásicos y el líquido filtrado es directamente utilizable sin otra manipulación para el grupo analítico subsiguiente.

(1) En esta marcha analítica, lo mismo que en la del sulfhídrico, es preferible que la acidez libre del líquido sea debida al HCl para reunir así el óptimo de condiciones favorables á la precipitación.

En este caso que para diferenciar denominaré «*grupo del tioacético*» en contraposición al «*grupo del sulfhídrico*», como se designa el utilizado ordinariamente en la marcha analítica, queda entendido que para pasar al grupo siguiente, (el del amoníaco ó amoníaco y sulfhidrato, según otros), es necesario eliminar previamente por el calor el exceso de ácido sulfhídrico proveniente del tioacético.

Procediendo como queda dicho no se complica en nada la marcha sistemática que se sigue en la investigación de las bases, de manera que este reactivo puede reemplazar con ventaja al ácido sulfhídrico.

La sal amoniacal del ácido tioacético se descompone en el medio clorhídrico con mucha rapidez en caliente, para dar ácido sulfhídrico *naciente*, mucho más activo que el que puede obtenerse en corriente ó solución y siempre que no se acidule demasiado, se evita la precipitación del azufre. Además, esta misma descomposición produce cloruro de amonio y ácido acético, utilizable el primero en la precipitación del hierro, aluminio y cromo y sin acción, el segundo, en las operaciones ulteriores.

La mayor actividad que para combinarse presentan los cuerpos en el momento mismo en que se forman se designa generalmente con el nombre de *estado naciente*, es este un modo fácil de decir, pues con él no se interpreta nada de lo que en realidad pasa. Es muy posible que á esta actividad contribuyan otras causas que la de su estado de formación.

Es muy general que este fenómeno se observe también en muchos otros cuerpos ó elementos en su estado de for-

mación, en condiciones análogas á las del ácido sulfhídrico, puesto en libertad á expensas del ácido tioacético. Es un hecho comprobado que el cloro en el llamado estado naciente presenta una actividad incomparablemente más grande que á su estado formado, es decir, molecular y aplicando una ley general de que en toda reacción hay absorción ó desprendimiento de energía, es lógico suponer que los cuerpos ó elementos que se ponen en libertad lo hagan bajo su forma más sencilla ó atómica y que su pasaje espontáneo ó no á un estado más complejo ó molecular lo hagan con gasto de energía empleada en provocar la unión de sus elementos. Así, pues, en el caso que nos ocupa, la energía que se empleara ó gastase en este pasaje de un estado simple ó naciente á uno más complejo, es aprovechada en aumentar su actividad química, puesto que no es necesario romper previamente el complejo formado para poner sus elementos activos en libertad.

Se conocen materias que después de su análisis tienen la misma composición química; pero que manifiestan propiedades diferentes á causa de poseer cantidades distintas de energía en su molécula. Este fenómeno se designa con el nombre de *alotropía* y lo presentan un gran número de sustancias: oxígeno, ozono, azufre, fósforo, antimonio, estaño, etc., y todas aquellas materias que pueden existir como elementos y bajo la forma de iones.

El fenómeno análogo á la alotropía que presentan algunas materias compuestas se llama *isomería*.

Es posible también que la concentración definida, como la relación que hay entre la cantidad de materia y el

volúmen que ella ocupa, así como un cierto grado de movimiento provocado por la temperatura ó mecánicamente en el seno del líquido, no sean ajenos á este aumento de energía que se observa.

No quiero significar con esto que todas ó una de las razones que dejo anotadas explique suficientemente la causa de la mayor actividad; pero sí que interpretan más, que decir que es debida al estado naciente.

Para terminar con lo referente al reactivo, diré que se observa entre él y el ácido sulfhídrico en corriente ó solución, algo análogo á lo que pasa entre el oxígeno que actúa por intermedio del agua oxigenada y el oxígeno al estado gaseoso ya formado, pues el poder oxidante del primero es muy superior al de este último, lo mismo que el ácido sulfhídrico que actúa por su liberación á expensas del ácido tioacético, es superior al del ácido sulfhídrico ya formado, que se hace actuar sea al estado gaseoso ó disuelto. Se sobre entiende que considero que estos cuerpos que se hacen reaccionar al llamado estado naciente lo hagan en condiciones de poder actuar en el mismo medio en que se encuentran los cuerpos sobre los cuales irán á ejercer su acción.

De las consideraciones precedentes alcanzamos á comprender la diferencia de actividad ó, si nos queremos expresar en otros términos, su mayor energía de reacción entre el ácido sulfhídrico naciente como el que se produce en las condiciones en que operamos y el ácido sulfhídrico empleado en la forma corriente en la marcha analítica, es decir, ya formado y por lo general al estado de corriente gaseosa.

De aquí, como veremos más adelante al detallar las experiencias que he efectuado, que las precipitaciones de los respectivos sulfuros se hayan obtenido en un tiempo apreciablemente inferior al que exigiría el uso del ácido sulfhídrico en las mismas condiciones.

PRECIPITACIÓN DE LOS SULFUROS EN MEDIO ÁCIDO POR EL ÁCIDO TIOACÉTICO

(Correspondiente al grupo del ácido sulfhídrico)

En este capítulo me voy á ocupar de la acción del reactivo tioacético sobre cada una de las bases que forman el grupo llamado del ácido sulfhídrico.

Sigo el órden que al respecto trae Treadwell en su obra, habiendo tenido cuidado de elegir las sales más usadas ó abundantes de cada uno de los metales que forman este grupo, para someterlas al ensayo y termino incluyendo, como lo hace el autor citado, una serie de los llamados cuerpos raros, que también reaccionan en estas condiciones con el ácido sulfhídrico.

Siempre he tratado de hacer las experiencias en igualdad de condiciones; he usado soluciones de título conocido haciendo actuar el tioacetato de amonio en medio alcalino, neutro ó ácido, pero siempre en condiciones precisas, en frío y en caliente.

Indico, como se verá más adelante, al tratar las bases por separado, el límite de sensibilidad alcanzado por el reactivo y entiendo por este límite aquel en que todavía

se puede observar con facilidad la reacción, aun por personas poco ejercitadas en esta clase de trabajos.

En diversas oportunidades, he realizado reacciones comparativas y he podido notar que la precipitación con ácido sulfhídrico gaseoso hecha con las normas corrientes del análisis, no la efectúa aquel, tan bien, como la que provoca el reactivo tioacético en caliente y en medio ácido.

Por efecto del medio y la temperatura el tioacetato de amonio empieza á descomponerse produciendo un lento desprendimiento de ácido sulfhídrico, que persiste aun en frío, siendo su solubilidad favorecida por la presencia de una pequeña cantidad de tioacetato de amonio no descompuesto y tendiendo, en fin, á la completa precipitación de los metales al estado de sulfuro, de acuerdo con la ecuación de Böttger, que he señalado al ocuparme del ácido sulfhídrico, con la ventaja de que aquí la reacción se realiza casi sin reversibilidad.

Para la realización de los ensayos he preparado soluciones salinas á un título que según lo ha demostrado la experiencia deben producir un precipitado apreciable, con el ácido sulfhídrico en las condiciones ordinarias.

Para obtener concentraciones inferiores á estas soluciones tituladas que llamaré *tipos* y las cuales he tomado como punto de partida, he procedido siempre por diluciones de diez en diez veces menores, hasta llegar al límite de sensibilidad de la reacción, es decir, como ya lo he manifestado, aquel en que la reacción no deja lugar á dudas.

Para el ensayo de las bases que á continuación trataré,

me ocuparé más explícitamente de la concentración ó título de las soluciones empleadas y para los cálculos numéricos he adoptado los pesos atómicos dados por la Comisión Internacional de pesos atómicos para 1910.

Antes de pasar adelante, quiero hacer notar que existen ciertos detalles que en el desarrollo de este trabajo exigirán idénticas condiciones; pasaré á exponerlos y para evitar repeticiones inútiles, quedarán sobre entendidos cuando más adelante consigne condiciones análogas.

Todas las sales que he empleado en mis experiencias eran puras y para su disolución he empleado agua bi-destilada; las soluciones fueron conservadas en frascos de tapa esmerilada y en forma apropiada á su sensibilidad á los agentes exteriores.

Los frascos que contenían las soluciones fueron lavados al agua regia, al ácido sulfúrico, agua bi-destilada, hasta reacción neutra y finalmente enjuagados tres veces con la solución que debían contener. Todos los demás utensilios que se utilizaron fueron lavados en idéntica forma, y luego secados perfectamente antes de cada ensayo.

Respecto á la proporción de solución sometida al ensayo por lo general siempre he usado de dos á tres centímetros cúbicos, dejando caer sobre ella una cantidad de reactivo apropiada á la concentración.

Las diluciones las he practicado tomando un centímetro cúbico de las soluciones originales y llevándolo con agua á un volúmen de diez centímetros cúbicos y así he preparado soluciones cuyas concentraciones eran 100, 1000, etc. veces menores que la solución tipo.

Debe entenderse por agua en todos los casos que la menciono, agua redestilada.

MERCURIO

Este metal da dos series de sales correspondientes á sus óxidos: las mercuriosas y las mercúricas, pertenecientes estas últimas al grupo del ácido sulfhídrico.

Título de la solución empleada: 10 gr. de HgCl_2 en 100 centímetros cúbicos de agua acidulada con ácido clorhídrico.

Acidez de la solución = 2.3351 gr. % en HCl.

Los resultados obtenidos por la acción del reactivo tioacético sobre esta sal en sus distintas diluciones los consigno como en todos los casos análogos ulteriores en un pequeño cuadro demostrativo.

BICLORURO DE MERCURIO HgCl_2

Concentración	Acidez libre de la solución en HCl	En frío	En caliente
10 gr. en 100 ^{cms}	2.3351 gr. %	Ppdo. negro abundante	Ppdo. negro abundante
1 " " "	0.2335 " "	" " "	" " "
0.1 " " "	0.0233 " "	" " "	" " "
0.01 " " "	0.0023 " "	Pardo negro	Ppdo. negro
0.001 " " "	0.0002 " "	Débil coloración	Débil coloración

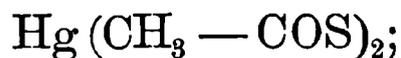
Como se ve, con las tres primeras concentraciones se obtienen precipitados abundantes en frío y en caliente.

Estos precipitados son al principio blancos, se transforman en amarillos, después en pardos y por fin en negros y siendo esta coloración final la más estable, es la única que consigno en el cuadro precedente.

A primera vista, observando el estado final á que se llega, parece no haber diferencia entre la reacción producida en frío y en caliente; pero sin embargo no es así, las transformaciones son rápidas en caliente y más lentas en frío, á medida que la concentración disminuye. En general, la precipitación de los sulfuros por el reactivo tioacético es favorecida por el calor.

Sin duda, aquí el calor actúa como catalizador y la reacción se lleva á cabo por grados de acuerdo con la ley que rige este fenómeno formulada por el Profesor Ostwald (1).

El precipitado blanco que se obtiene al primer momento en frío y que termina siendo negro, cuando se hace actuar el reactivo sobre las sales mercúricas, induciría á creer que no fuese otro que el correspondiente tioacetato al que se le debiera asignar la fórmula:



pero el ácido sulfhídrico gaseoso actuando sobre estas mismas sales también da un compuesto blanco idéntico por sus transformaciones al anterior.

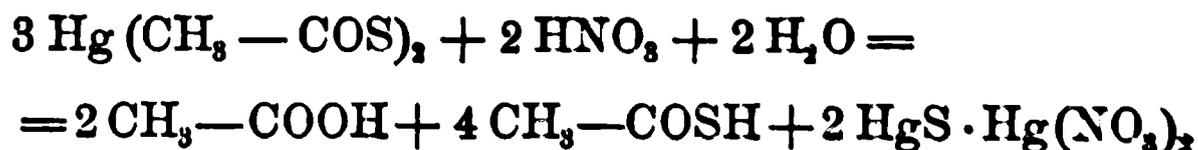
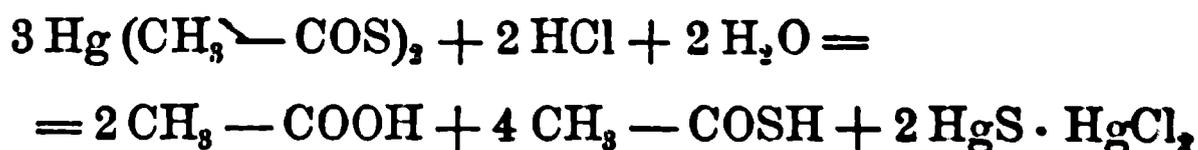
(1) OSTWALD, obra citada, t. I, pág. 246.

Este precipitado blanco que forma el sulfhídrico es el llamado *clorosulfuro de mercurio*:



Por otra parte, se sabe que por esta vía no se prepara el tioacetato de mercurio, «bellísimo cuerpo blanco, cristalino, con reflejos anacarados», inalterable al aire y á la luz, soluble en caliente en el cloroformo, en bencina, muy débilmente en el alcohol y en el sulfuro de carbono, es descomponible por los ácidos clorhídrico y nítrico, dando un polvo blanco amorfo, constituido por clorosulfuro ó *nitrato sulfuro de mercurio*.

Es probable que la acción de los ácidos citados sobre el tioacetato de mercurio de lugar á las reacciones siguientes:



El $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ transforma el tioacetato de mercurio en un compuesto negro que es el sulfuro mercúrico y la reacción se puede expresar por la ecuación siguiente:



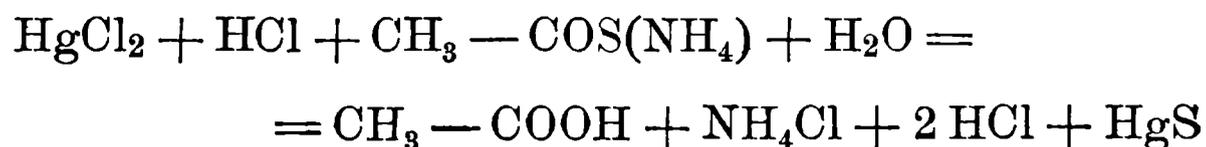
Respecto á las coloraciones que se observan después de la formación del clorosulfuro de mercurio, se admite que son combinaciones en relaciones variables de sulfuro de mercurio con la sal usada, que á su vez se descomponen por la acción del hidrógeno sulfurado para ser transformadas en sulfuro negro puro.

Podrían ser también atribuidas estas coloraciones á mezclas de las distintas sales en transformación.

La solución de concentración 0,001 gr. por ciento da una débil coloración que recuerda aquella del amoníaco con el reactivo de Nessler; la considero como una reacción dudosa y el límite es dado de una manera segura por la solución 0.01 gr. por ciento.

Separando por filtración el precipitado, una vez que este hubiera adquirido la coloración negra, en el líquido que pasa no he encontrado mercurio empleando sus reactivos más sensibles, lo que probaría que su precipitación ha sido completa.

Para terminar con lo referente al mercurio voy á formular la ecuación que interpretaría la reacción final suponiendo que no se formara tioacetato mercúrico:



PLOMO

Titulo de la solución empleada: 10 gr. de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ en 100 centímetros cúbicos de agua acidulada con ácido nítrico.

Acidez de la solución = 4.0369 gr. % en HNO_3 .

Esta sal soluble ensayada con el reactivo tioacético da el resultado siguiente:

NITRATO DE PLOMO



Concentración	Acidez libre de la solución en HNO_3	En frío	En caliente
10 gr. en 100cm ³	4.0369 gr. %	Ppdo. blanco que pasa al negro	Ppdo. negro abundante
1 " " "	0.4036 " "	" " " " "	" " "
0.1 " " "	0.0403 " "	" " " " "	" " "
0.01 " " "	0.0040 " "	Ppdo. gris muy fino	Ppdo. negro muy fino
0.001 " " "	0.0004 " "	Opalescencia	Opalescencia

Observando el cuadro que antecede se ve que en frío se produce un precipitado blanco, que es tioacetato de plomo por sus caracteres analíticos y al que se le asigna la fórmula:



Este cuerpo de aspecto sedoso, inalterable á la luz, es blanco cristalino, soluble en el agua hirviendo, insoluble en cloroformo, bencina, alcohol y sulfuro de carbono.

Calentado suavemente, adicionado de sulfuro de amonio ó también abandonado largo tiempo al reposo, se transforma en sulfuro de plomo.

Haciendo la precipitación en caliente, se obtiene como resultado este último cuerpo. El sulfuro de plomo en este caso se forma rápidamente sin observarse casi coloraciones intermediarias hasta llegar al negro.

Acidulando fuertemente con ácido nítrico cualquier solución de plomo, al agregar el reactivo también precipita un cuerpo blanco, pero en este caso no es tioacetato de plomo sino sulfato de este mismo metal y el calor favorece esta reacción.

Si á una solución diluida de cloruro de plomo se le agrega en frío y en medio ácido débil el reactivo, forma un precipitado rojo.

En igualdad de condiciones el ácido sulfhídrico gaseoso, produce también un precipitado rojo anaranjado de *sulfo cloruro de plomo* (1) al que se asigna según los autores, las siguientes fórmulas:



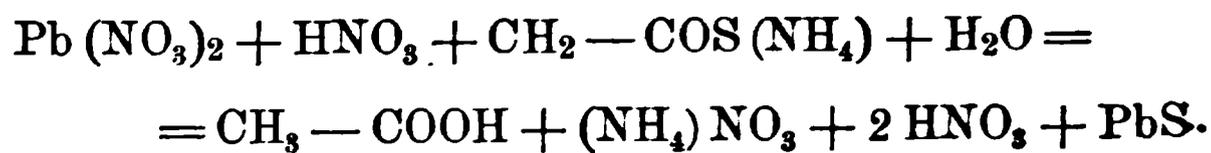
Debe considerarse como límite la reacción que da el

(1) TREADWELL, *Trattato di Chimica Analitica*, t. I, pág. 144 y sig., Milano, 1905.

reactivo con la concentración 0.001 gr. por ciento; á una dilución mayor no se observa reacción.

El líquido filtrado después de la precipitación no manifiesta ninguna reacción del plomo.

Sabiendo que al final se llega, en las condiciones estudiadas, á la formación del sulfuro de plomo, la ecuación que interpreta esta reacción sería:



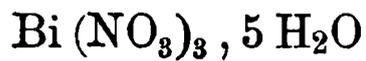
BISMUTO

Titulo de la solución empleada: 10 gr. de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ en 100 centímetros cúbicos de agua acidulada con ácido clorhídrico.

Acidez de la solución = 7.5939 gr. % en HCl.

Como las sales de bismuto son insolubles en líquidos neutros es necesario colocarlas en medio ácido, que las mantiene disueltas, favoreciendo su precipitación con el reactivo tioacético y los resultados obtenidos son los siguientes:

NITRATO DE BISMUTO



Concentración	Acidez libre de la solución en HCl	En frío	En caliente
10 gr. en 100 ^{cm} 3	7.5939 gr. %	Abte. ppdo. rojo-pardo-osc.	Abundante ppdo. negro
1 » » »	0.7593 » »	Abte. ppdo. negro	» » »
0.1 » » »	0.0759 » »	Abte. ppdo. pardo-negro	» » »
0.01 » » »	0.0075 » »	Ppdo. pardo rojizo-claro	Ppdo. pardo rojizo
0.001 » » »	0.0007 » »	—	—

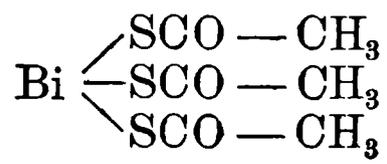
Para las tres concentraciones mayores el precipitado que se obtiene es abundante.

Las distintas coloraciones que presentan en frío los precipitados pasan á ser negras con el tiempo y el reposo.

El cuerpo negro que al final se deposita es sulfuro de bismuto por sus reacciones.

En los productos finales de la reacción no he encontrado tioacetato de bismuto sino unicamente sulfuro de bismuto, lo que es fácilmente comprensible teniendo en cuenta que el tioacetato que se hubiera formado no es estable en las condiciones de la experiencia.

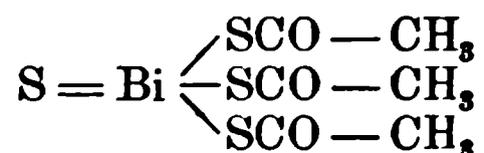
El tioacetato de bismuto:



se presenta en bellos cristales transparentes, alterables al aire y á la luz, viniendo oscuros.

El agua actúa de maneras diferentes sobre el tioacetato de bismuto, según las cantidades que se agreguen y las condiciones en que se experimente.

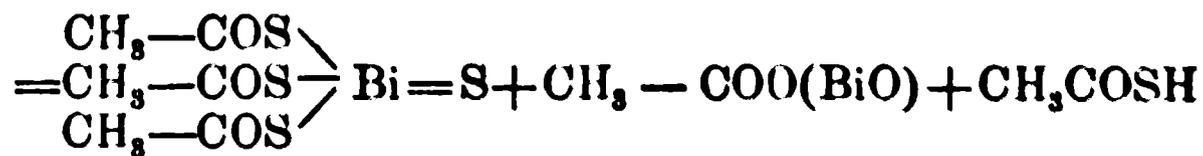
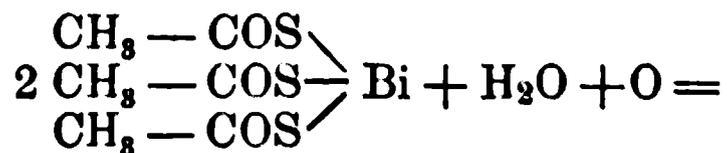
añadiendo poca agua y apenas calentando se transforma la masa cristalina de $\text{Bi}(\text{CH}_3-\text{COS})_3$ en un polvo rojo amorfo al que se le atribuye la composición:



Separado por filtración este cuerpo, en el líquido pasa bismuto posiblemente al estado de $\text{CH}_3 - \text{COO}(\text{BiO})$.

El acetato de bismutilo disuelto es precipitable completamente por el reactivo tioacético en medio clorhídrico y en caliente.

La ecuación siguiente interpretaría este fenómeno al que concurre el oxígeno del aire:



Ahora bien, si sobre el $\text{Bi}(\text{CH}_3-\text{COS})_3$ se hace actuar el agua en exceso y se lleva después á la ebullición no se

forma polvo rojo sino un precipitado bastante oscuro; al mismo tiempo que se desprende ácido sulfhídrico.

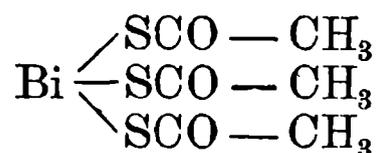
El nuevo cuerpo que en las condiciones señaladas se forma, contiene todo el bismuto al estado de:



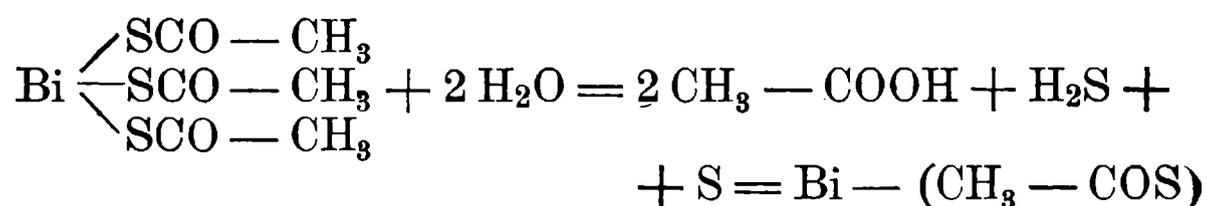
y en el filtrado, no se revelan trazas de este elemento.

El desprendimiento de ácido sulfhídrico se pone en evidencia por medio del papel al acetato de plomo.

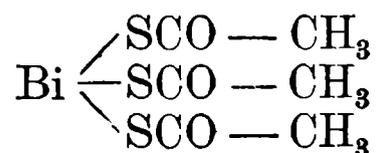
La interpretación de la reacción del



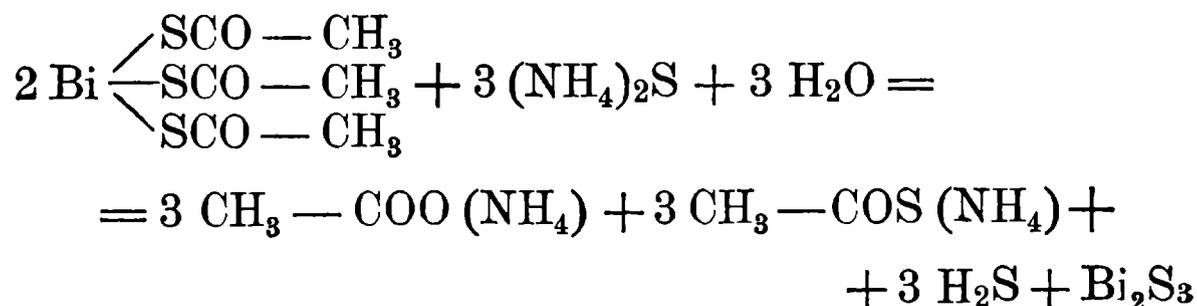
con el agua caliente sería dada por:



El sulfuro de amonio transforma el



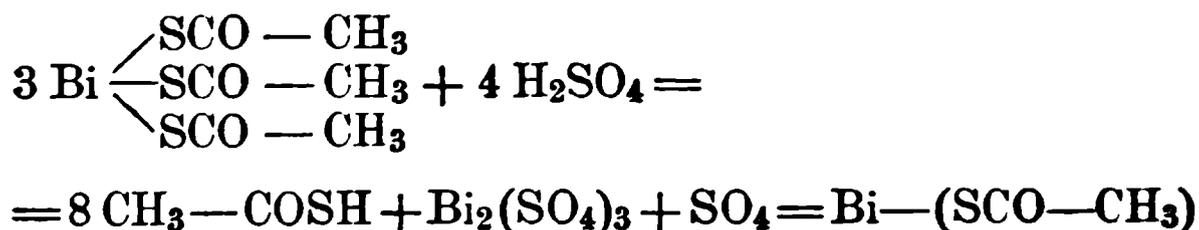
totalmente en un compuesto negro que es el sulfuro de bismuto, según la ecuación:



El ácido clorhídrico diluido disuelve en caliente el tioacetato de bismuto que por enfriamiento y adición de agua precipita como sulfuro negro.

La reacción que da el ácido sulfúrico concentrado y en frío sobre el tioacetato de bismuto es curiosa, pues forma un precipitado rojo, compuesto al que Tarugi le asigna la fórmula $\text{SO}_4 = \text{Bi} - (\text{CH}_3 - \text{COS})$.

La reacción se realizaría de acuerdo con la ecuación siguiente:

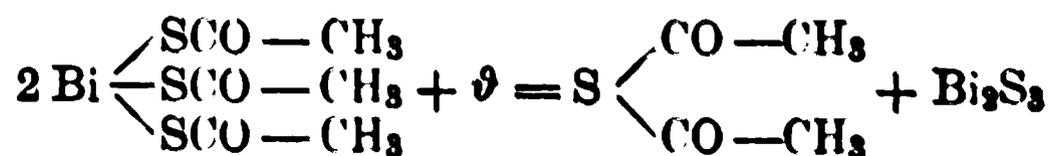


cuerpo este último alterable á la luz y al aire.

Este mismo ácido concentrado y en caliente transforma el tioacetato de bismuto en sulfuro negro del mismo metal.

Calentado en seco el tioacetato de bismuto, funde primero y destila después, dando un líquido de aspecto oleoso, que por sus caracteres es anhídrido tioacético y por contacto prolongado con agua fría se desdobra en ácidos acético y tioacético. Queda como residuo de la destilación sulfuro de bismuto negro.

La descomposición por el calor del tioacetato de bismuto tiene lugar entonces según la ecuación:



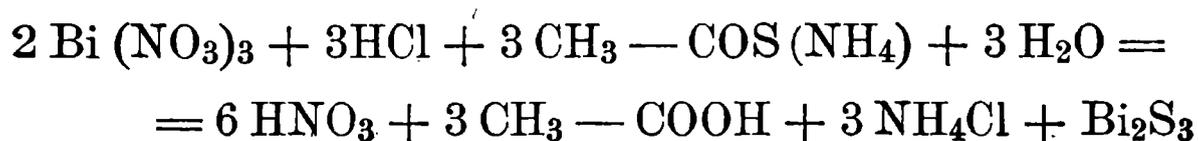
Como para los cuerpos anteriores indico para este también el límite de la acción del reactivo tioacético sobre el nitrato de bismuto.

Considero y esto puede verse en el cuadro correspondiente, la concentración 0.01 gr. % como el término final que no deja duda en la precipitación del bismuto.

El ensayo á una mayor dilución dió resultado negativo.

Filtrado el sulfuro de bismuto resultante de la acción del reactivo tioacético en medio ácido sobre la sal estudiada, no encontré rastros de bismuto en el líquido que pasa.

La precipitación puede formularse así:



COBRE

Título de la solución empleada: 10 gr. de CuSO_4 en 100 centímetros cúbicos de agua acidulada con ácido clorhídrico.

Acidez de la solución = 2.3007 gr. % en HCl .

Procedí á la precipitación con el tioacetato de amonio, dándome el siguiente resultado en frío y en caliente:

SULFATO DE COBRE



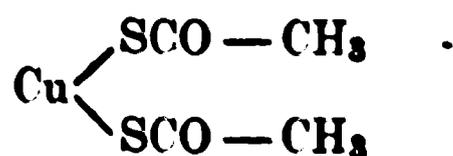
Concentración	Acidez libre de la solución en HCl	En frío	En caliente
10 gr. en 100 cm ³	2.3007 gr. %	Ppdo. negro abundante	Ppdo. negro abundante
1 " " "	0.2300 " "	" " "	" " "
0.1 " " "	0.0230 " "	" " "	" " "
0.01 " " "	0.0023 " "	Ppdo. fino color verdoso	Ppdo. fino color verdoso
0.001 " " "	0.0002 " "	Débil coloración	Débil coloración

Aquí como en los casos anteriores, se obtiene para concentraciones más fuertes naturalmente precipitados más abundantes que disminuyen con el decrecimiento de las primeras hasta llegar á ser simple coloración con el sulfuro al estado coloidal?

El precipitado negro que en general se obtiene en las condiciones anotadas y que separé del líquido, es sulfuro de cobre por su comportamiento.

Operando en medio ácido nunca precipita tioacetato de cobre, cuerpo rojo, amorfo, pulverulento, inalterable al aire y á la luz, insoluble en bencina, cloroformo y alcohol.

Los ácidos clorhídrico, nítrico y sulfúrico diluidos y en caliente, transforman el



en sulfuro negro, esta reacción se produce ya en frío por los mismos ácidos concentrados.

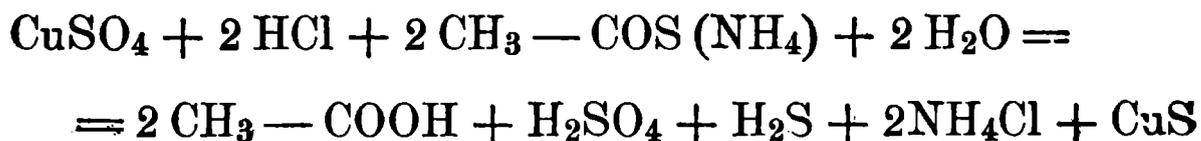
En todas estas reacciones el ácido mineral parece actuar como hidrolizante fijando los elementos del agua para dar el sulfuro metálico y ácidos acético y sulfhídrico libres.

Por una acción ulterior el ácido mineral llega á disolver el sulfuro formado, dando la sal correspondiente.

Antes de terminar, voy á hacer notar que la solución de concentración 0.01 gr. % da un precipitado muy fino que se deposita con color negro al fin de un tiempo largo. El color verdoso que ofrece al principio este precipitado posiblemente es debido á la presencia de pequeñas cantidades de tioacetato de cobre, que por haber disminuido enormemente la acidez podría precipitar.

También es esta concentración la que da la reacción que puede tomarse como límite para la sal cúprica que nos ocupa, porque á una dilución mayor se obtiene una coloración dudosa.

Haciendo actuar el reactivo tioacético sobre sales de cobre, en caliente y en medio ácido todo el metal precipita como sulfuro y la reacción que interpreta el fenómeno sería :



Además, debo agregar que he sometido al ensayo con el reactivo tioacético una sal cuprosa obtenida por la téc-

nica seguida por Treadwell (1). La solución ácida de la sal cuprosa tratada con el reactivo da para concentraciones distintas en frío y en caliente un precipitado negro de sulfuro cuproso.

CADMIO

Título de la solución empleada: 10 gr. de CdSO_4 en 100 centímetros cúbicos de agua acidulada con ácido clorhídrico.

Acidez de la solución = 7.8225 gr. % en HCl.

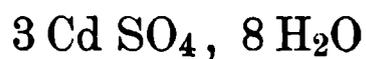
El sulfato de cadmio en medio ácido, es la sal que en un principio ha puesto en evidencia la superioridad como precipitante del ácido sulfhídrico proveniente del ácido tioacético, sobre el ácido sulfhídrico gaseoso comúnmente empleado en el análisis.

Se llega á comprobar que después de prolongados burbujeos del ácido sulfhídrico gaseoso sobre esta sal, no produce ningún precipitado para acideces donde el tioacético da abundante precipitado de sulfuro de cadmio.

El ensayo que he hecho en el laboratorio sobre esta sal, me ha dado los resultados siguientes:

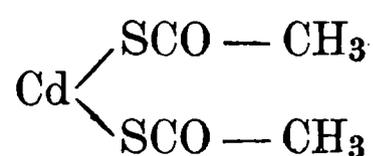
(1) TREADWELL, *Trattato di Chimica Analitica*, t. I, pág. 152, Milano, 1905.

SULFATO DE CADMIO



Concentración	Acidez libre de la solución en HCl	En frío	En caliente
10 gr. en 100cm ³	7.8225 gr. %	Abte. ppdo. blco. amarillento	Abundante ppdo. amr.
1 » » »	0.7822 » »	» » » »	» » »
0.1 » » »	0.0782 » »	Opalescencia y color amarillo	» » »
0.01 » » »	0.0078 » »	Coloración amarilla	Bella coloración amarilla
0.001 » » »	0.0007 « »	—	—

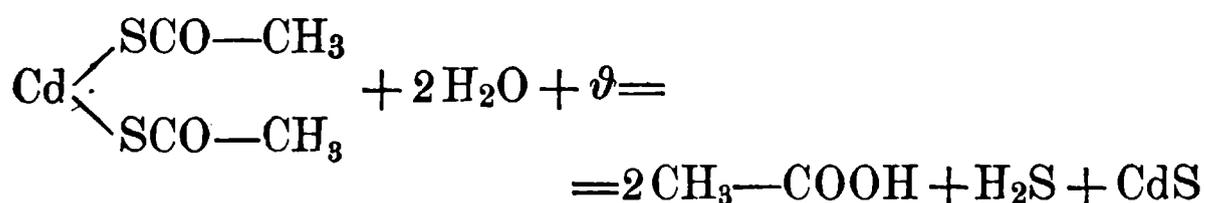
El precipitado blanco que se obtiene en frío está constituido por un polvo amorfo que es el tioacetato de cadmio:



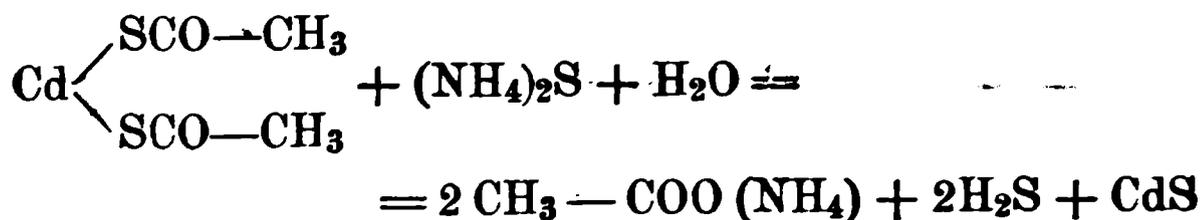
és alterable á la luz, transformándose en sulfuro.

El tioacetato de cadmio es soluble en caliente en los ácidos sulfúrico, nítrico y clorhídrico puros y diluidos.

Haciéndolo hervir con agua se transforma en sulfuro:



El sulfuro de amonio transforma también el tioacetato en sulfuro:



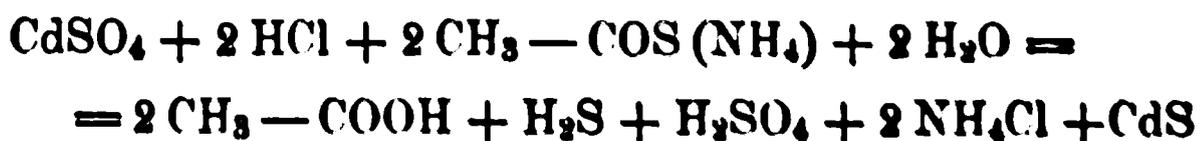
Cuando se opera en caliente se obtiene sulfuro de cadmio amarillo en vez del tioacetato ó mezclas de éste con el sulfuro.

Con las tres primeras concentraciones el precipitado de sulfuro de cadmio es abundante, naturalmente de acuerdo con la cantidad contenida en cada una de las soluciones.

A la concentración de 0.01 gr. ‰ se produce en frío una opalescencia debida al tioacetato y al mismo tiempo una coloración amarilla indica la presencia del sulfuro. En caliente sólo da coloración amarilla correspondiente al sulfuro. Estas reacciones deben tomarse como límite en el análisis cualitativo de esta sal de cadmio por cuanto son ellas inconfundibles.

Después de filtración del precipitado, obtenido en caliente, el líquido que pasa no da ninguna reacción del cadmio.

La reacción que interpretaría el proceso de precipitación puede formularse así:



ARSÉNICO

Título de la solución empleada: 3 gr. de $\text{As}(\text{OH})_3$ en 100 centímetros cúbicos de agua acidulada con ácido clorhídrico.

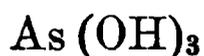
Acidez de la solución = 3.6020 gr. % en HCl.

El arsénico forma dos óxidos: el trióxido (As_2O_3) y el pentóxido (As_2O_5), los cuales se comportan casi siempre como anhídridos ácidos.

Las sales que da el arsénico pertenecen al grupo del ácido sulfhídrico y aquí me voy á ocupar de la acción que sobre ellas puede tener el ácido tioacético, en reemplazo del hidrógeno sulfurado ensayándolo al efecto sobre sales arseniosas y arsénicas.

Como resultado de la acción del reactivo tioacético sobre el ácido arsenioso obtuve los siguientes datos:

ÁCIDO ARSENIOSO



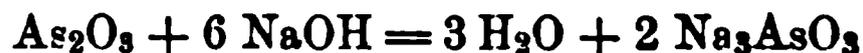
Concentración	Acidez libre de la solución en HCl	En frío	En caliente
3 gr. en 100cm ³	3.6020 gr. %	Abte. ppdo. blco. amarillento	Abte. ppdo. amarillo
0.3 » » »	0.3602 » »	Ppdo. blco. amr.	Ppdo. amr.
0.03 » » »	0.0360 » »	Ppdo. escaso blco. amarillento	Escaso ppdo. amarillo
0.003 » » »	0.0036 » »	Enturbiamiento	Ppdo. coloide amarillo
0.0003 » » »	0.0003 » »	—	—

Se observa en el cuadro anterior que la cantidad de precipitado decrece con la concentración, siendo abundante sólo para la primera que es la de mayor porcentaje.

El color blanco amarillento que se obtiene en frío, termina con el tiempo por ser amarillo como aquel precipitado en caliente.

Este precipitado amarillo es sulfuro arsenioso por sus reacciones.

Antes de ir adelante voy á decir algunas palabras del líquido sobre el cual he operado. Actuando el trióxido de arsénico como *anhidrido ácido*, es fácilmente soluble en los álcalis cáusticos y en efecto lo disolví en hidrato de sodio; en estas condiciones se produce la reacción siguiente:



Los arsenitos trimetálicos que derivan del ácido ortoarsenioso tribásico $\text{As} \begin{matrix} \diagup \text{OH} \\ \text{—} \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{matrix}$, son casi todos inestables transformándose en meta-arsenitos:



La sal $\text{As} \begin{matrix} \text{=O} \\ \diagdown \text{ONa} \end{matrix}$ se comporta en solución acuosa como

As $\begin{cases} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{ONa} \end{cases}$ y en *solución alcalina* como sal trimetálica del ácido orto-arsenioso As $\begin{cases} \text{ONa} \\ \text{ONa} \\ \text{ONa} \end{cases}$ (1).

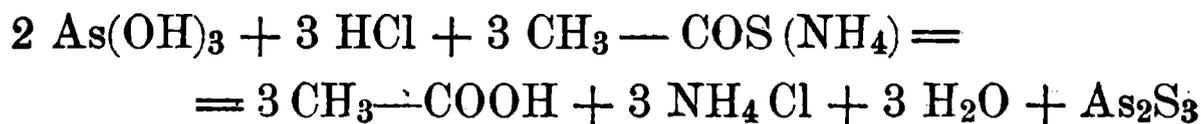
La solución de meta-arsenito de sodio obtenida al diluir el orto-arsenito sódico al ser acidulada con ácido clorhídrico se transforma en:



En último término se tiene una solución de ácido arsenioso en medio clorhídrico; pero como puede verse al principio el ácido clorhídrico se encuentra en un porcentaje relativamente pequeño de manera que sólo se pueden formar cantidades poco considerables de AsCl_3 que en presencia del reactivo tioacético dan lugar á la precipitación de un compuesto inestable distinto del trisulfuro de arsénico (As_2S_3).

Respecto al límite de la reacción, diré que ella es todavía sensible para soluciones que solo contengan 0.00003 gr. de ácido arsenioso por centímetro cúbico de un modo rápido y bien visible cuando se opera en caliente.

Para terminar con lo referente á la sal arseniosa doy en seguida la reacción que interpretaría la precipitación de ella por el tioacetato de amonio:



(1) TREADWELL - GOSCINNÝ, *Chimie Analytique*, t. I, pág. 202 y sig., París, 1910.

También he ensayado el reactivo con el ácido arsénico.

Título de la solución empleada: 10 gr. $\text{AsO}(\text{OH})_3$ en 100 centímetros cúbicos de agua acidulada con ácido clorhídrico.

Acidez de la solución = 1.3804 gr. % en HCl

Al agregar el reactivo tioacético á la solución ácida indicada, en frío y en caliente, pude observar los precipitados que anoto en seguida:

ÁCIDO ARSÉNICO

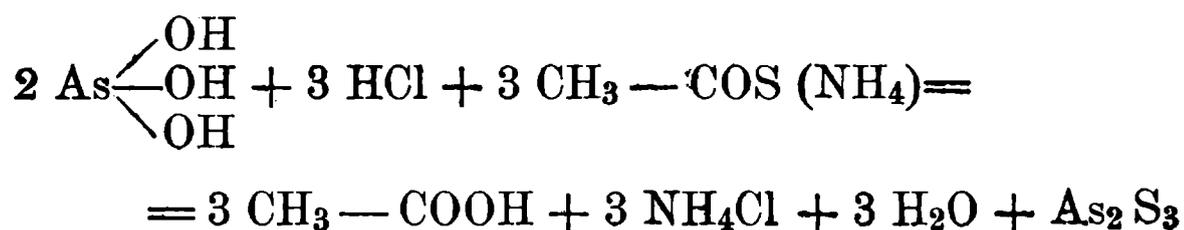
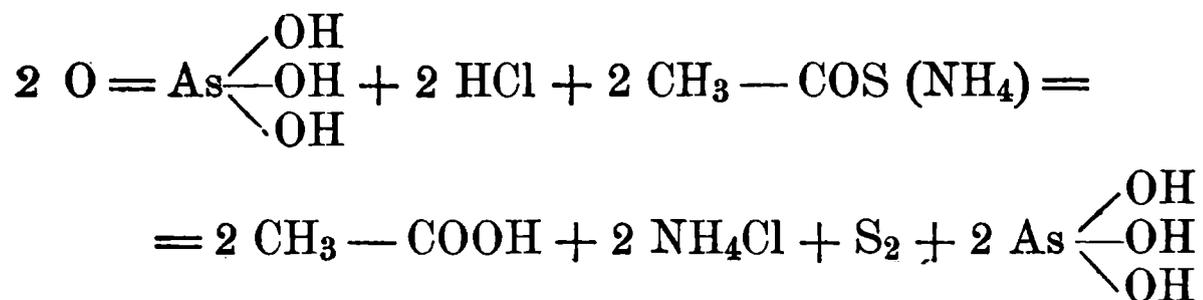


Concentración	Acidez libre de la solución en HCl	En frío	En caliente
10 gr. en 100cm ³	1.3804 gr. %	Abte. ppdo. blco. amarillento	Abte. ppdo. amarillo
1 " " "	0.1380 " "	" " " "	" " "
0.1 " " "	0.0138 " "	Ppdo. blanco amarillento	Ppdo. amr.
0.01 " " "	0.0013 " "	" " "	" "
0,001 " " "	0.0001 " "	Opalescencia	Débil coloración amarilla

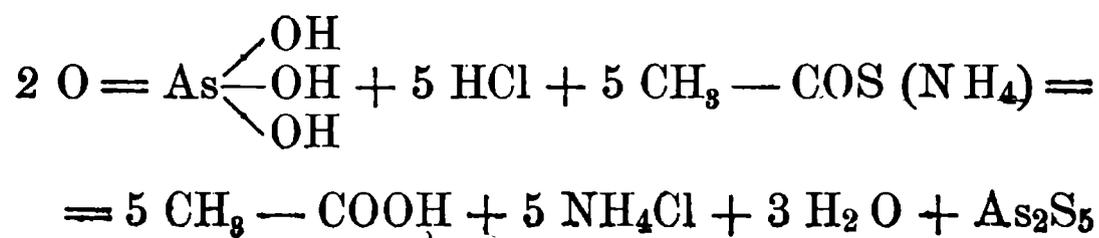
En la precipitación de las sales arsénicas con el reactivo tioacético, la acidez del líquido tiene un rol muy importante.

Cuando se trata de soluciones poco ácidas, como en el caso presente, la reacción se verifica en dos fases, en la primera hay reducción de la sal arsénica á arseniosa y en la segunda precipitación de esta última como As_2S_3 , siendo lo mismo que se opere en frío ó en caliente con la

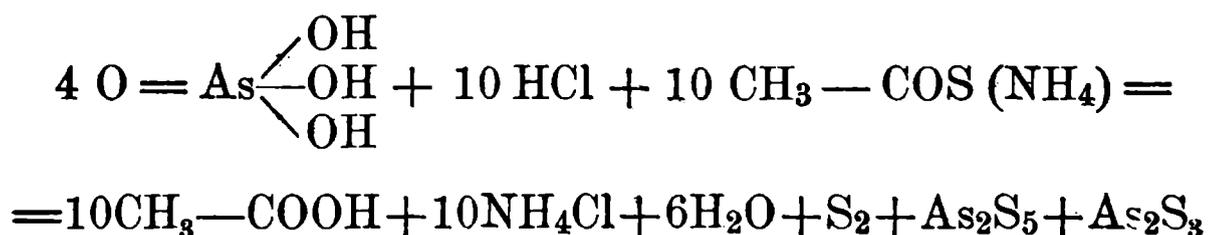
única diferencia que á la temperatura de 80°-90°C las transformaciones son más rápidas.



Pero operando en frío y en presencia de un exceso de ácido clorhídrico concentrado, todo el arsénico precipita al estado de pentasulfuro:



En condiciones idénticas de concentración y acidez se obtiene en caliente un precipitado constituido por una mezcla de *penta* y *trisulfuro* de arsénico:



Respecto á la sensibilidad de la reacción puedo decir que el reactivo da resultado positivo para una concentración de 0.01 gr. $\%$, á diluciones menores los datos que se obtienen son inseguros.

ANTIMONIO

El antimonio es otro de los elementos que actuando como ácido y como base da sales también precipitables por el ácido sulfhídrico.

He ensayado sobre ellas el reactivo tioacético que puede reemplazar á la corriente ó solución de hidrógeno sulfurado con las ventajas que anteriormente he mencionado.

Título de la solución empleada: 10 gr. de SbCl_3 en 100 centímetros cúbicos de agua acidulada con ácido clorhídrico.

Acidez de la solución = 14.4647 gr. $\%$ en HCl.

Esta sal se encuentra en medio ácido suficiente para mantenerse en solución como también para favorecer la acción del tioacetato de amonio que da el resultado siguiente:

TRICLORURO DE ANTIMONIO



Concentración	Acidez libre de la solución en HCl	En frío	En caliente
10 gr. en 100cm ³	14.4647 gr. %	Ppdo. rojo anaranjado	Ppdo. rojo anajdo.intso.
1 » » »	1.4464 » »	» » »	» » » »
0.1 » » »	0.1446 » »	» » »	» » » »
0.01 » » »	0.0144 » »	Escaso ppdo. rojo anaranjado	Escaso ppdo. rojo anajdo.
0.001 » » »	0.0014 » »	—	—

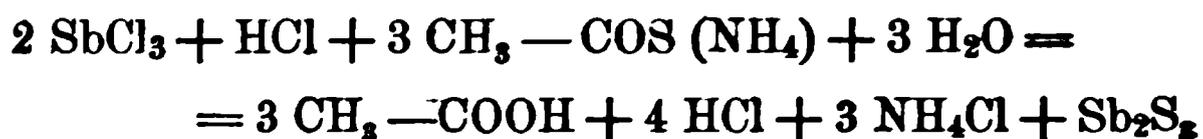
El comportamiento del tricloruro de antimonio con la acidez indicada, en presencia del tioacetato de amonio es bastante similar en frío y en caliente, solo se observa una pequeña diferencia de intensidad en las coloraciones que son más fuertes cuando se hace la precipitación en caliente. Dada las condiciones en que se opera, no es posible atribuir la diferencia de intensidad de coloración á la formación de sales básicas, puede ser debida más bien á diferentes estados de división, como sucede con el óxido de mercurio.

El cuerpo que se obtiene en frío y en caliente es el trisulfuro de antimonio (Sb_2S_3) por sus reacciones. Filtrándolo, en el líquido que pasa no se puede descubrir más trazas de antimonio.

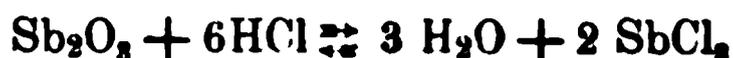
Se puede considerar como reacción límite para la

investigación de este elemento la que da sobre todo en caliente, con la concentración al 0.01 gr. %.

La reacción que interpretaría la precipitación se puede formular:



He ensayado también la reacción sobre el meta-antimonio de potasio (KSbO_2), que al ser puesto en medio clorhídrico se transforma en tricloruro de antimonio y las reacciones que podrían interpretar este fenómeno, son las siguientes:



De esta manera se llega como en el caso anterior á estar en presencia del tricloruro de antimonio y por tanto el comportamiento de esta sal con el reactivo, se reduce al caso anterior del tricloruro de antimonio.

Para terminar con las sales de antimonio diré que el pentacloruro de este elemento en solución ácida moderada, da con el reactivo un precipitado rojo-anaranjado de pentásulfuro de antimonio (Sb_2S_5).

En general, el comportamiento de esta sal en frío y en caliente, así como también respecto á las concentraciones, es análogo á aquel del tricloruro.

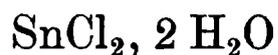
ESTAÑO

Se emplean para ser precipitadas por el ácido sulfhídrico las sales halogenadas del estaño. Sobre estas mismas he hecho actuar el reactivo tioacético en medio ácido, habiendo observado los resultados que anoto más adelante.

Título de la solución empleada: 10 gr. de SnCl_2 en 100 centímetros cúbicos de agua acidulada con ácido clorhídrico.

Acidez de la solución = 3.6162 gr. % en HCl.

CLORURO ESTAÑOSO



Concentración	Acidez libre de la solución en HCl	En frío	En caliente
10 gr en 100 cm^3	3.6162 gr. %	Abte. ppdo. pardo oscuro	Abte. ppdo. pardo oscuro
1 » » »	0.3616 » »	Ppdo. pardo	Ppdo. pardo oscuro
0.1 » » »	0.0361 » »	Ppdo. pard. claro	Ppdo. pardo
0.01 » »	0.0036 » »	—	—

El cuerpo precipitado con el reactivo en frío y en caliente es sulfuro estañoso por su comportamiento.

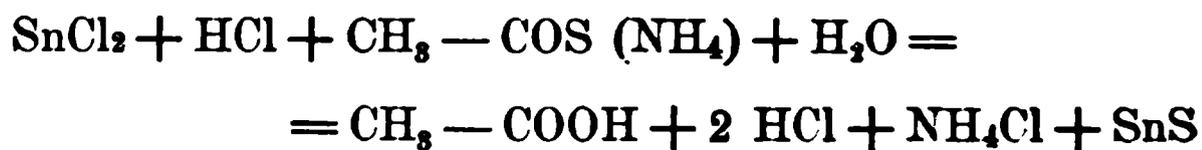
En general los sulfuros precipitados en frío son menos

coloreados y abundantes que aquellos obtenidos en caliente con soluciones de igual acidez y concentración.

El color pardo oscuro propio del sulfuro estañoso se vuelve más claro á medida que la dilución aumenta.

El reactivo no actúa con soluciones muy diluidas y doy como límite de sensibilidad la reacción que se produce con la concentración 0.1 gr. ‰ de esta sal.

La ecuación que interpreta el fenómeno de precipitación puede ser formulada así:



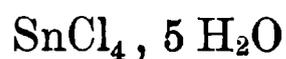
He ensayado también el reactivo tioacético con el cloruro estánico.

Título de la solución empleada: 5 gr. de SnCl_4 en 100 centímetros cúbicos de agua acidulada con ácido clorhídrico.

Acidez de la solución = 5.0626 gr. ‰ en HCl.

Esta sal precipitable como la anterior por el ácido sulfhídrico se comporta del modo siguiente con el reactivo:

COLORURO ESTÁNICO



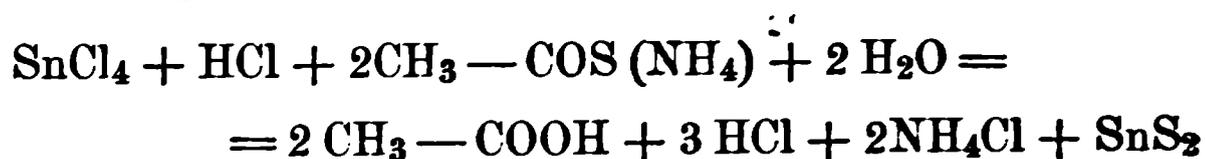
Concentración	Acidez libre de la solución en HCl	En frío	En caliente
5 gr. en 100 cm^3	5.0626 gr. %	Ppdo. amarillo abundante	Ppdo. amr. abundante
1 » » »	1.0125 » »	Ppdo. amarillo más claro	Ppdo. amr. más claro
0.1 » » »	0.1012 » »	Ppdo. amarillo débil	Ppdo. amr.
0.01 » » »	0.0101 » »	—	—

El sulfuro estánico (SnS_2) que precipita en las condiciones de acidez y concentración anotadas en el cuadro es en general de color amarillo, pero un poco más intenso cuando se hace la operación en caliente; además este matiz se debilita á medida que la dilución de la sal aumenta.

El precipitado que desde el primer momento se obtiene, posee todos los caracteres del sulfuro de estaño.

La solución de concentración 0.1 gr. % da con el reactivo resultados que autorizan á creer que siempre se puede investigar el estaño con seguridad de encontrarlo en tal dilución; pero como la cantidad de sulfuro es relativamente abundante es posible creer también que la reacción límite debe estar comprendida entre esta y la concentración diez veces menor que ya no produce precipitado apreciable.

La reacción precipitante se puede formular:



ORO

Las únicas sales de este metal que tienen importancia en análisis cualitativo por vía húmeda, son las aúricas y de entre ellas la que mejor se presta es el tricloruro de oro (AuCl_3), por ser de mayor estabilidad.

Título de la solución empleada: 2 gr. de AuCl_3 en 100 centímetros cúbicos de agua acidulada con ácido clorhídrico.

Acidez de la solución = 0.6855 gr. % en HCl.

Sometida esta sal á la acción del reactivo tioacético se obtienen los siguientes resultados:

TRICLORURO DE ORO



Concentración	Acidez libre de la solución en HCl	En frío	En caliente
2 gr. en 100cms	0.6855 gr. %	Ppdo. negro	Ppdo pardo
0.2 " " "	0.0685 " "	Coloración pard.	Coloración parda
0.02 " " "	0.0068 " "	Azufre	Azufre

El cuerpo que se obtiene haciendo la precipitación en frío es el bisulfuro de oro (Au_2S_2), de color negro por reflexión, pardo-rojo-oscuro por transparencia, para la concentración al 2 ‰; á una dilución diez veces mayor este mismo sulfuro ofrece un color pardo que se puede atribuir á un estado de gran división.

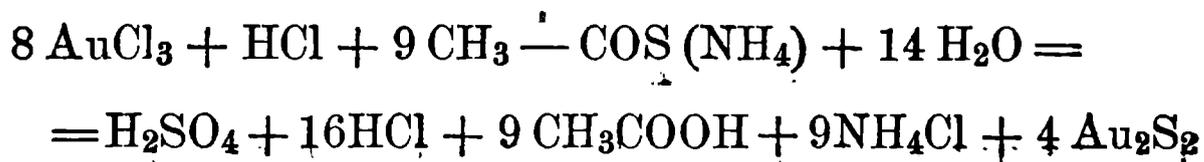
Al 0.02 gr. ‰ el reactivo en un principio no precipita sulfuro, pero se produce una ligera opalescencia que desaparece agitando con sulfuro de carbono y de ahí deduzco que sea debida al azufre; sin embargo después de un reposo de 24 horas precipita también en pequeña cantidad sulfuro de oro.

En caliente no precipita sulfuro sino oro metálico de color pardo, en todas las concentraciones ensayadas.

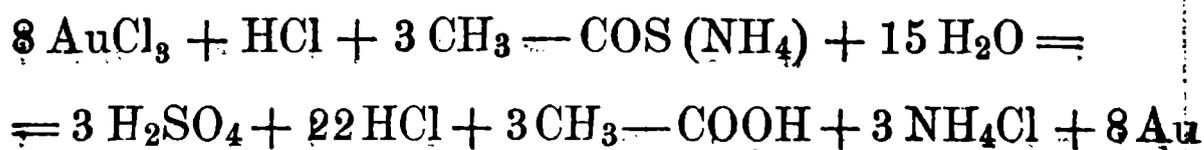
La reacción inequívoca y rápida para investigar oro por esta vía es dada por la solución de concentración al 0.2 gr. ‰; á diluciones mayores tiene el inconveniente de exigir un tiempo relativamente largo para producirse.

Las reacciones precipitantes se pueden formar así:

En frío:



En caliente;



PLATINO

El platino, como todos los elementos que llevo hasta aquí tratados, es incluido en el grupo de los que precipitan con el ácido sulfhídrico, razón por la que he ensayado su compuesto más estable el ácido cloroplatínico (H_2PtCl_6), con el reactivo tioacético.

Título de la solución empleada: 2 gr. de H_2PtCl_6 en 100 centímetros cúbicos de agua débilmente acidulada con ácido clorhídrico.

La acidez que presenta la solución es suficiente para favorecer la formación del precipitado, por el mecanismo que en otra oportunidad he indicado, respecto al ácido tioacético que actúa como precipitante.

A continuación indico el resultado de este ensayo:

ÁCIDO CLOROPLATÍNICO



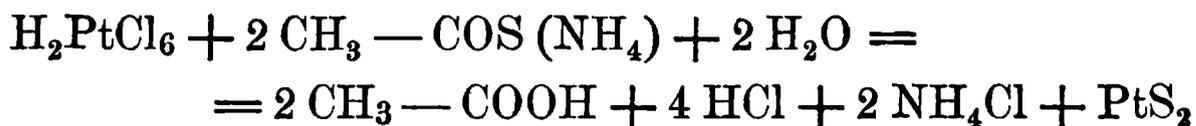
Concentración	Acidez libre de la solución en HCl	En frío	En caliente
2 gr. en 100cms	0.1926 gr. %	Ppdo. rojizo que pasa al negro	Ppdo. negro
0.2 " " "	0.0192 " "	Poco ppdo. pardo claro	Ppdo pardo rojizo oscuro
0.02 " " "	0.0019 " "	Escaso ppdo. pardo	Escaso ppdo. pardo
0.002 " " "	0.0001 " "	—	—

En el cuadro que antecede he anotado solamente el estado estable de los precipitados, pues varios de ellos experimentan algunos cambios, lo que indica que antes de llegar á ser definidos se está en presencia de cuerpos transformables, cuya naturaleza química es difícil investigar.

Puedo decir sin embargo, que la forma estable de ellos está constituida por el sulfuro de platino (PtS_2), como también que las transformaciones son más rápidas cuando se opera en caliente.

La sensibilidad es muy similar á la del oro, en presencia del mismo reactivo.

En fin. termino interpretando la reacción con la fórmula:



Hasta aquí hemos visto la acción precipitante que tiene en general el ácido tioacético, usando su sal amónica; pero no es este su único modo de actuar, también tiene otro comportamiento notable que puedo llamar *inverso* al anterior y del cual expongo en seguida el estudio que han hecho Tarugi y Marchionneschi (1), siéndome imprescindible dejar de citarlo por la calidad y cantidad de conocimientos que los citados autores han sabido buscar, me refiero á la acción disolvente que tiene el ácido

(1) *Atti di IV Congresso Internazionale di Chimica Applicata*, t. I, pág. 156, Roma, 1907.

tioacético sobre los sulfuros recientemente precipitados.

Al efecto dicen, hemos preparado los sulfuros cuidando al recogerlos mediante repetidos lavajes, primero con agua destilada, con alcohol ordinario después y en fin, con alcohol absoluto, con el objeto de eliminar cualquier traza de acidez y de agua.

Hemos después hecho reaccionar los sulfuros así preparados con ácido tioacético puro en caliente, el cual, en ausencia de ácidos minerales y de agua, no se descompone por hidrolización; pero reacciona como tal, como se verá á continuación.

El As_2S_3 en las condiciones indicadas, es decir lavado y seco, se disuelve completamente en el ácido tioacético, desprendiendo hidrógeno sulfurado, hecho evidente por el ennegrecimiento y por la formación de PbS en una solución de acetato, al través de la cual se hacían pasar los vapores mediante una corriente de aire. Al contrario el ácido tioacético hirviente, sólo, desprende vapores que no oscurecen la solución de plomo; pero determinan un precipitado blanco de tioacetato de plomo.

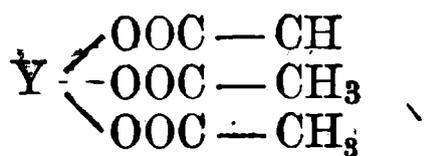
Terminado el desprendimiento de sulfhídrico, hicimos numerosas tentativas en el líquido perfectamente limpio con el objeto de poder separar al estado sólido, el producto de la reacción entre As_2S_3 y el CH_3-COSH ; pero siempre con resultados negativos por lo cual no nos fué posible tener datos analíticos directos, que nos volviese evidente el mecanismo de la reacción.

A primera vista tal reacción se podría considerar análoga á la formación del anhídrido aceto-arsenioso obten-

nido por Pictet y Bon; pero múltiples ensayos indirectos nos han conducido á conceptos diferentes, los cuales después como veremos por analogía, nos han persuadido todavía que la formación del anhídrido aceto-arsenioso de Pictet sea muy discutible y no aún suficientemente demostrada.

A *priori*, consideramos que la sustitución del metal de una sal con un elemento electro-negativo, por ahora y á pesar de los numerosos trabajos hechos sobre tal argumento, no pueda considerarse un hecho demostrado.

Schutzemberger (1), hace unos cincuenta años, haciendo reaccionar el protocloruro de yodo con acetato de sodio, cree haber obtenido el acetato de yodo y después el acetato de cloro; sin embargo, los trabajos de Arhneim demostraron tratarse no de compuestos químicos bien definidos, sino de mezclas de los respectivos anhídridos. También los trabajos posteriores de Schutzemberger sobre la formación del acetato de yodo

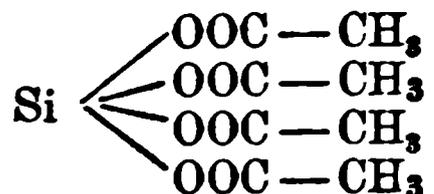


obtenido por acción del anhídrido hipocloroso sobre el anhídrido acético tenido en suspensión, no resuelven ni prueban la constitución química de tales compuestos.

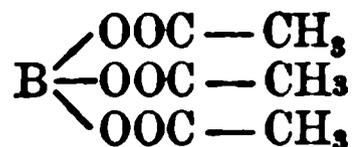
Casi contemporáneamente, Friedel y Ladenburg, ha-

(1) *Compts Rendus*, t. 52, pág. 135, 1861.

ciendo actuar el cloruro de silicio sobre anhídrido acético obtuvieron el acetato de silicio



como también Pictet y Galeznott calentando el ácido bórico á 60°C en presencia de anhídrido acético prepararon el acetato de boro



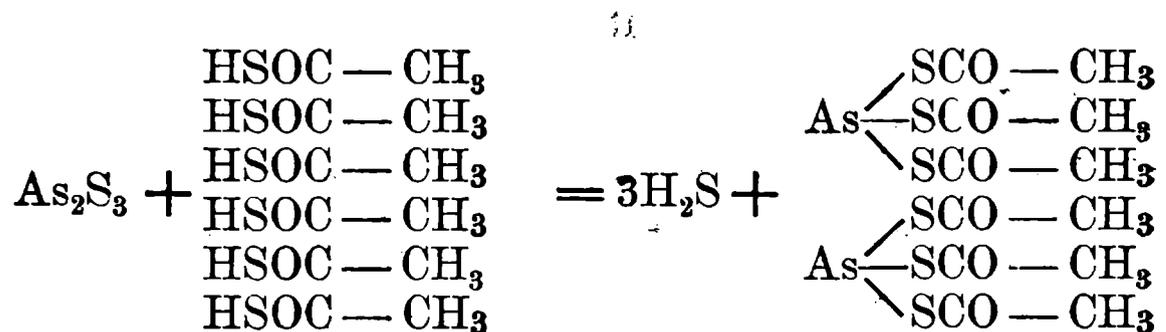
Según nosotros, sin embargo, todos los compuestos pasados en revista, no son como consideran los autores citados, esto es, sales de elementos electro-negativos, sino más bien éteres acetílicos de los oxácidos del elemento negativo mismo, ó más probablemente productos de adición de los anhídridos reaccionando entre ellos.

La reacción estudiada por nosotros, la acción esto es, del ácido tioacético sobre sulfuros, es sin duda, análoga á aquella de Pictet del anhídrido acético sobre el anhídrido arsenioso.

Mientras el ácido tioacético disuelve el sulfuro arsenioso, como hemos precedentemente hecho observar, se nota un abundante desarrollo de H₂S.

La marcha de la reacción puede ser doble: ó el ácido sulfhídrico que se desarrolla, proviene del ácido tioacé-

tico y entonces obtenemos un éter acetílico del anhídrido sulfo-arsenioso, ó bien del As_2S_3 y entonces obtendremos el tioacetato de arsénico:



Cuando termina el desprendimiento de H_2S en el líquido después de haber hecho pasar á través también aire para desalojar las últimas trazas de tal gas, se hizo actuar en una porción amoníaco gaseoso y seco y en otra amoníaco alcohólico.

En ambos casos se tuvo de nuevo abundante desprendimiento de H_2S y contemporánea separación de As_2S_3 primitivamente empleado.

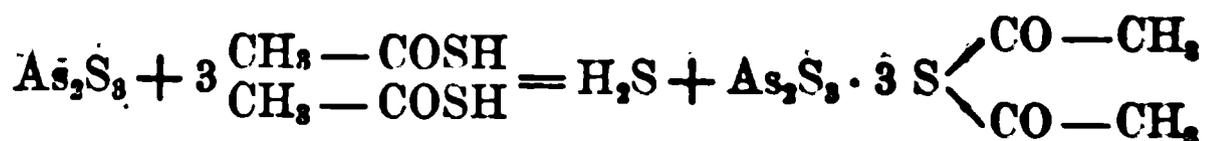
Después de haber separado el As_2S_3 por filtración se dejó todo en reposo, en seguida de lo cual se depositó una masa cristalina blanca, que funde á $78^\circ C$ con todos los caracteres de la diacetamida.

Tal comportamiento demuestra, por lo tanto, que en el producto examinado existe siempre el grupo tioacético, el cual como es evidente, por acción del amoníaco se transforma en el anhídrido correspondiente con desprendimiento de ácido sulfhídrico. Pero si el producto en exámen contiene el grupo tioacético, existe sin embargo fuera de duda en un agrupamiento diferente, porque el ácido tioacético da él, sólo, tratado con amoníaco-

co gaseoso ó alcohólico, mientras desprende ácido sulfhídrico, acetamida mezclada á pequeñas cantidades de diacetamida; nosotros en el producto estudiado hemos obtenido únicamente diacetamida.

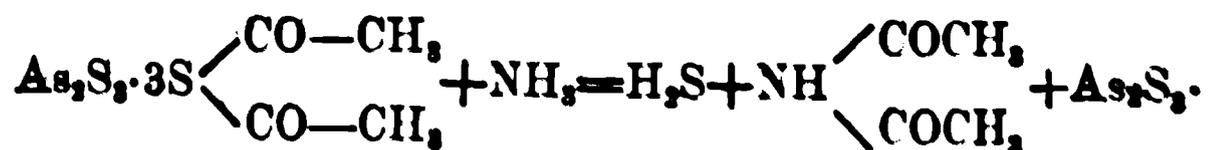
Teniendo en cuenta entonces, que por simple recalentamiento del As_2S_3 con ácido tioacético, se obtiene desprendimiento de ácido sulfhídrico y que del producto residual de la reacción, el amoníaco pone de nuevo en libertad H_2S , separando el arsénico con todo su azufre primitivo, mientras se forma la diacetamida, es necesario admitir que el H_2S , en todos estos casos, proviene siempre del grupo tioacético.

El anhídrido sulfo-arsenioso disolviéndose en el ácido tioacético, produciría la formación del anhídrido tioacético con desprendimiento de H_2S :



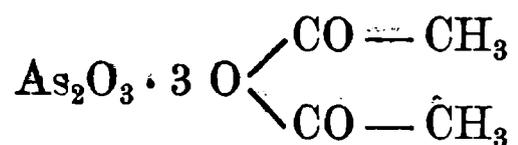
El anhídrido tioacético formado, se adicionaria al As_2S_3 , de la misma manera que tal compuesto se adiciona al bisulfuro de acetilo (1).

El amoníaco seco actuaría después sobre el anhídrido tioacético formando diacetamida, H_2S y volviendo á precipitar el As_2S_3 .

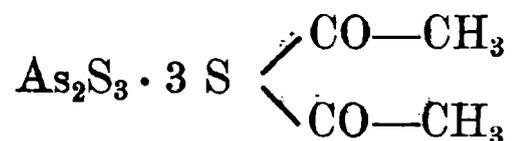


(1) TARUGI.—*Gazzetta Chimica Italiana*, vol. XXVII, parte I, página 153 y sig., 1897.

Entonces también en el caso de la acción del anhídrido acético sobre el arsenioso, la marcha debe ser idéntica: no se forma el acetato de arsénico sino un producto de adición del anhídrido arsenioso con el anhídrido acético



análogo á



ó á lo más un derivado acetílico del ácido arsenioso.

Con estas últimas analogías terminan los citados autores lo referente á la acción del ácido tioacético sobre el sulfuro arsenioso, para dirigirse en seguida, al compuesto correspondiente del antimonio, diciendo al respecto que también el sulfuro de antimonio, preparado con las mismas modalidades descritas á propósito de aquel de arsénico, tratado en caliente con ácido tioacético se disuelve completamente, si bien con mayor dificultad, dando lugar como el anterior, á desprendimiento de H_2S y comportándose, respecto á los otros tratamientos sucesivos, de modo idéntico á aquel del arsénico.

De igual modo se comporta el SnS .

Pero lo que ha contribuido á reforzar nuestra idea sobre el mecanismo de la reacción, ha sido el comportamiento del ácido tioacético, sobre los sulfuros de bismuto y de mercurio.

El Bi_2S_3 se disuelve completamente en el ácido tioacético de modo similar á los otros productos.

Si el ácido sulfhídrico que se desprende proviniese del azufre del sulfuro de bismuto, se habría formado entonces, el tioacetato de bismuto, el cual se hubiera separado al estado cristalino del ácido tioacético, pero no fué posible separarlo de ningún modo bajo la forma sólida.

Por lo tanto, no habiéndose verificado esto, deberá consiguientemente excluirse la formación del tioacetato correspondiente y entonces admitir que el ácido sulfhídrico desprendido pertenece al grupo tioacético. Por otra parte, no todo el azufre de tal agrupamiento viene eliminado en esta primera reacción, pues que también cuando el amoníaco gaseoso produce la formación de la diacetamida, se tiene nuevo desprendimiento de ácido sulfhídrico y precipitación de Bi_2S_3 .

También el HgS reacciona con el ácido tioacético, disolviéndose y desprendiendo H_2S . En este caso no se separa tampoco ningún compuesto cristalino, á pesar de cuantas tentativas se hayan hecho.

Evaporando el líquido en el vacío no se obtiene la separación del tioacetato de mercurio y se observa sólo una descomposición, quedando como producto de la evaporación una sustancia siruposa que tiene en suspensión el HgS .

Se sabe que no se forma tioacetato de mercurio porque los productos de descomposición que da este cuerpo con el amoníaco, son distintos á aquellos que resultan de la reacción del HgS con el ácido tioacético.

Los sulfuros de oro y de platino no reaccionan con el

ácido tioacético y esta propiedad puede ser utilizada en el análisis cualitativo, cual sería el reconocimiento y separación del mercurio de los dos metales últimos citados.

Habiendo terminado con los metales que comunmente se investigan en el grupo del ácido sulfhídrico y persiguiendo mi objeto de reemplazar el uso incómodo del ácido sulfhídrico por el reactivo tioacético y de acuerdo con lo que dije al principio de este capítulo, paso á ocuparme de algunos de los llamados metales raros, que también reaccionan con el hidrógeno sulfurado.

Aquí, naturalmente consigno los ensayos que he hecho en el laboratorio, sin entrar á un estudio más detenido de cada uno de los precipitados ó coloraciones que se obtienen y condenso en parte mis observaciones en cuadros para algunos de ellos.

TALIO. — Título de la solución empleada: 10 gr. de Tl_2SO_4 en 100 centímetros cúbicos de agua acidulada con ácido clorhídrico.

Acidez de la solución = 48.7460 gr. % en HCl.

Ensayada esta solución con la acidez que indico, da en frío un precipitado rojizo que se disuelve en el ácido clorhídrico en exceso. En caliente se pone en libertad abundante cantidad de azufre.

Si este mismo ensayo se hace en medio ácido débil, se obtiene en frío precipitado rojizo soluble en caliente y que vuelve á precipitar al enfriarse. En caliente el pre-

precipitado es negro. El líquido que sobrenada es rojizo por reflexión y azul violáceo por transparencia.

Operando en solución 10 veces más diluida que la original se obtiene:

SULFATO DE TALIO



Concentración	Acidez libre de la solución en HCl	En frío	En caliente
1 gr. en 100cms	4.8746 gr. %	Ppdo. rojizo soluble en H_2SO_4	Ppdo. rojizo sol. y azufre
0.1 " " "	0.4874 " "	Ppdo. rojizo	Ppdo. rojizo
0.01 " " "	0.0487 " "	Ppdo. rojizo violáceo	" "
0.001 " " "	0.0048 " "	Débil coloración rojiza	Débil coloración rojiza

La reacción que da el reactivo tioacético con esta última concentración puede servir como límite para investigar el talio.

Después de haber neutralizado una porción de la solución primitiva alcaliné con hidrato de potasio, agregándole en seguida el reactivo tioacético, dió en frío y en caliente precipitado negro.

Se puede suponer que este último precipitado se origine por la presencia de sulfuro alcalino.

VANADIO.—Preparé una solución de título: 5 gr. de vanadato de sodio en 100 centímetros cúbicos de agua;

su reacción es alcalina fuerte, añadiéndole el reactivo en frío da precipitado pardo-rojizo, que después adquiere una coloración rojiza. En caliente sucede lo mismo.

MOLIBDENO.—Por ser el molibdato ácido de amonio $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}, 4\text{H}_2\text{O}]$, el más importante de los molibdatos que ofrece el comercio, como también uno de los que tiene una fácil solubilidad en el agua y prestarse muy bien para hacer reacciones, es por lo que adopté una solución de 5 gramos de esta sal en 100 centímetros cúbicos de agua, con el fin de someterla al ensayo con el reactivo tioacético en reemplazo del ácido sulfhídrico. La solución presenta una acidez igual á 1.1998 gr. o/o en HCl.

Al poner en contacto el molibdato ácido de amonio con el reactivo se produce una serie curiosa de cambios de coloración que sin pretender interpretar anoto á continuación:

MOLIBDATO DE AMONIO



Concentración	Acidez libre de la solución en HCl	En frío	En caliente
5 gr. en 100cm ³	1.1998 gr. %	Color pardo y finalmente ppdo. rojo-ladr.	Coloración parda y al fin Ppdo. rojo
0.5 » » »	0.1199 » »	Coloración pard. rojiza oscura	Coloración roja
0.05 » » »	0.0199 » »	Coloración rojiza	Coloración rojiza
0.005 » » »	0.0011 » »	—	—

En el presente cuadro para la concentración al 5 gr. % en frío y en caliente, sólo he consignado lo que al principio se observa y á lo que se llega en último término al hacer reaccionar el compuesto molíbdico con el tioacetato de amonio; pero entre estos dos extremos se producen los pasajes siguientes: Color pardo que pasa al pardo-rojizo, éste al pardo-verdoso y en fin al verde. Si cuando llegamos á esta última coloración calentamos nuevamente ó por primera vez en caso de haberlo obtenido en frío, se observa que pasa al pardo, pardo-rojizo, rojo, dando por fin un precipitado rojo ladrillo.

Abandonando á un largo reposo cualquiera de estas coloraciones, todas ellas terminan por desaparecer y sólo queda en su reemplazo, el precipitado rojo ladrillo que menciono en el párrafo anterior. Esto hace ver que el calor tiene una acción catalítica sobre estas transformaciones, que siguen sin duda produciéndose según el orden natural indicado por Ostwald, de las menos á las más estables, no siendo difícil que entre ellas se produzca el tioacetato ú otra sal más compleja con el molibdeno.

WOLFRAMIO.—He hecho actuar el reactivo en frío y en caliente sobre el wolframato de sodio (Na_2WO_4), que es alcalino y en estas condiciones no se manifiesta ninguna reacción.

Como los ácidos minerales precipitan el wolframio al estado de ácido wolfrámico, no es posible ensayar en este medio el tioacetato de amonio.

SELENIO.—Oxidando el selenio metálico por el ácido nítrico, obtuve en forma de agujas incoloras el ácido selenioso (H_2SeO_3), del cual preparé una solución con

5 gramos en 100 centímetros cúbicos de agua y que sometida á la acción del reactivo da:

ÁCIDO SELENIOSO

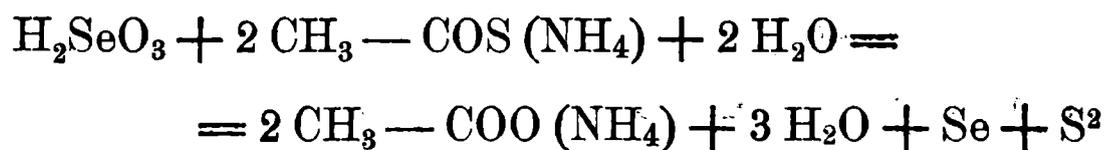


Concentración	Acidez libre de la solución en H ₂ SeO ₃	En frio	En caliente
5 gr. en 100cm ³	5 gr. %	Mezcla de ppdo. rojo y blanco.	Mcla. de ppdo. rojo y blanco
0.5 » » »	0.5 » »	» » » » »	» » » » »
0.05 » » »	0.05 » »	Ppdo. rojo y blanco	Ppdo. rojo y blanco
0.005 » »	0.005 » »	Ppdo. amarillo citrino y blanco	Ppdo. amr. citrino y blco.
0.0005 » »	0.0005 » »	—	—

La mezcla de precipitado que en todos los casos se obtiene, está constituida por selenio color rojo y azufre blanquecino. Se identifican estos elementos calentando la mezcla suspendida en el agua, el selenio pasa á su modificación negra y se extrae después el azufre por el sulfuro de carbono.

A la concentración de 0.05 gr. por ciento la reacción es segura para investigar el selenio en las condiciones antedichas.

La precipitación se realizaría según la ecuación:



TELURO.—Título de la solución empleada: 3 gr. de telurato de sodio (Na_2TeO_4), en 100 centímetros cúbicos de agua; con la que he hecho ensayos á distintas diluciones con el reactivo tioacético. Como el Na_2TeO_4 en solución acuosa tiene reacción alcalina, previa neutralización, acidulé el líquido con ácido clorhídrico.

En estas condiciones la adición del tioacetato de amonio produce en frío un precipitado blanco que pasa rápidamente al pardo. En caliente da los mismos precipitados; pero sus transformaciones son más rápidas todavía que en frío.

Con diluciones mayores hasta llegar á una concentración pequeña siempre obtuve idénticos resultados.

PALADIO.—Adopté para ensayar una solución de cloruro paladoso (PdCl_2), disolviendo 1.5 gr. en 100 centímetros cúbicos de agua, la cual es límpida, ofreciendo un color pardo oscuro. A medida que se diluye toma coloración amarilla clara y en fin es incolora á concentraciones mínimas. El líquido presenta reacción ácida.

En frío, el reactivo da cantidades de precipitados distintas con las diferentes concentraciones; pero siempre de color negro propio del sulfuro paladoso (PdS).

En caliente precipita también sulfuro negro de paladio y la reacción resulta todavía positiva para concentraciones de 0.0015 gr. ‰.

RUTENIO.—Título de la solución empleada: 1 gr. de clorato de rutenio [$\text{Ru}(\text{ClO}_3)_3$], en 100 centímetros cúbicos de agua.

Acidez de la solución = 0.3085 gr. ‰ en HCl.

Las soluciones al 1 gr. y 0.1 gr. o/o son fuertemente coloreadas de pardo por transparencia y negras por reflexión, sobre todo la primera. La solución de concentración 0.01 gr. o/o es también coloreada de pardo oscuro; pero no tanto como las anteriores. A diluciones mayores se obtienen líquidos incoloros.

Ensayando esta sal con el reactivo tioacético se puede observar lo siguiente:

CLORATO DE RUTENIO



Concentración	Acidez libre de la solución en HCl	En frío	En caliente
1 gr. en 100cm ³	0.3085 gr. %	Ppdo. pardo oscuro	Abte. ppdo. pardo oscuro
0.1 » » »	0.0308 » »	Decoloración parcial	» » » »
0.01 » » »	0.0030 » »	» »	Ppdo. pardo oscuro
0.001 » »	0.0003 » »	—	Oscurecimiento y fino ppdo.

La acción precipitante que tiene el reactivo tioacético sobre la solución al 1 gr. o/o en frío no es sino parcial, pues que el líquido que sobrenada conserva su coloración propia, en cambio si se opera en caliente, el líquido que sobrenada es incoloro, indicio seguro de no contener nada ó muy poca sal de rutenio.

Si se calientan ó abandonan á un reposo de 24 horas, los líquidos parcialmente decolorados por el tioacetato de amonio, precipita el mismo cuerpo pardo-oscuro y se

nota por lo tanto, que el calor es un agente indispensable para la precipitación completa.

IRIDIO.—Tomé para ensayar una solución de 1.5 gr. de Na_2IrCl_6 , en 100 centímetros de agua.

Para determinar la acidez de este líquido como para los anteriores fuertemente coloreados, procedí por toques al papel de tornasol.

Hice actuar el tioacetato de amonio en frío sobre las soluciones al 1.5 gr., al 0.15 gr., al 0.015 gr. y al 0.0015 gr. $\%$ que presentan un color rojizo-negruczo las dos primeras, amarillo y amarillo muy débil las dos últimas y todas ellas inmediatamente se decoloran produciendo además, con la primera, precipitación de azufre y en seguida un cuerpo pardo que debe ser Ir_2S_3 . Con la segunda, después de decoloración, da un hermoso color amarillo que pasa al amarillo-anaranjado y con la tercera una débil coloración amarillenta; en fin con la cuarta no da nada.

En caliente, con los líquidos al 1.5 gr. y al 0.15 gr. $\%$, después de decoloración da abundante precipitado pardo. Con la concentración al 0.015 gr. $\%$ produce precipitado pardo-rojizo muy visible después de decoloración; á una dilución diez veces mayor no da nada.

Con la inclusión de todas las sales de los llamados metales raros, que acabo de tratar, doy por terminado lo referente á la acción del tioacetato de amonio, en reemplazo del hidrógeno sulfurado sobre los cuerpos llamados del grupo del sulfhídrico.

ACCIÓN DEL REACTIVO TIOACÉTICO EN EL GRUPO DEL SULFURO DE AMONIO

En la marcha sistemática de Staedeler para la investigación de bases, se encuentra un grupo de cuerpos que en medio amoniacal y tratados por el sulfuro de amonio precipitan al estado de sulfuros; sobre ellos también he querido observar la acción del tioacetato de amonio en condiciones que en seguida empiezo á describir.

Aquí, dejo constancia solamente de lo que se observa al hacer reaccionar los cuerpos de este grupo con el reactivo tioacético, sin entrar á hacer interpretaciones ó estudios especiales de cada uno de los compuestos transitorios ó estables que se tiene oportunidad de constatar en el curso de las experiencias. Tampoco pretendo reemplazar el sulfuro de amonio por el nuevo reactivo, porque es indudable que el primero es superior como precipitante en el sentido de que da siempre compuestos estables y de naturaleza química bien definida, mientras que el segundo da mezclas que en la mayoría de los casos son inestables y por consiguiente difíciles de estudiar. Sin embargo no deja de

tener su importancia como reactivo que á la par de los corrientemente usados puede servir para identificar los elementos de este grupo por las reacciones características y sensibles que suministra con ellos. Es mirando con este criterio que entiendo cumplir lo más posible con el fin que tiene este trabajo.

MANGANESO.—Para hacer ensayos preparé soluciones al 5 gr. o/o de sulfato y de cloruro de manganeso, las dos tienen reacción neutra.

Haciendo actuar sobre el sulfato el reactivo en frío y en caliente, obtuve un precipitado rojo carne, propio del sulfuro de manganeso, con la sola diferencia de que aquel precipitado en frío es más dividido. Tratando los precipitados en medio del líquido donde se encuentran por el sulfuro de carbono puro, este se colora en amarillo lo que indica la presencia de un cuerpo distinto al sulfuro, que bien puede ser el tioacetato de manganeso.

En medio ácido el reactivo en frío da un tinte rosa y en caliente opalescencia, ambos insolubles en sulfuro de carbono.

Aumentando la acidez y disminuyendo la concentración en frío y en caliente se obtiene siempre lo mismo, hasta llegar á un límite en que no se nota nada.

Sometiendo el cloruro de manganeso en idénticas condiciones que el sulfato, á la acción del reactivo se observan con pocas variaciones los mismos fenómenos que con la sal indicada.

ZINC.—Las experiencias que he realizado han sido llevadas á cabo sobre soluciones al 5 gr. o/o de sulfato y de cloruro de zinc, presentando una acidez en clorhídrico

de 0.3647 gr. o/o la primera y de 2.1560 gr. o/o la segunda.

Añadiendo reactivo tioacético á la solución de sulfato en frío y en caliente con su acidez propia forma un precipitado blanco débilmente amarillento que tratado por el sulfuro de carbono se disuelve parcialmente, coloreándose este en amarillo.

Si aumentamos gradualmente la cantidad de ácido, se observa que cada vez se forma menos precipitado, para no suministrar nada cuando se llega al 5 gr. o/o.

El comportamiento del cloruro de zinc en presencia del reactivo operando en condiciones iguales es más ó menos el mismo que el del sulfato.

Para obtener el sulfuro de zinc, en medio ácido partiendo de una sal soluble en el agua, de este metal, por medio del tioacetato de amonio, es necesario operar bajo presión en tubos cerrados á la lámpara, á la temperatura de 90°C y con una acidez que no pase de 3.5 gr. o/o.

En estas condiciones la acción precipitante del reactivo equivale á aquella que tendría el hidrógeno sulfurado gaseoso á la presión de 14.34 atmósferas, según lo han demostrado Bruni y Padoa (1).

NIQUEL.—El tioacetato de amonio con el sulfato de níquel al 5 gr. o/o y de acidez calculada en ácido clorhídrico de 0.5827 gr. o/o da en frío y en caliente un precipitado rosa cuando se agrega poco y rojo anaranjado si se añade mucho reactivo.

(1) *Rendiconti de la Società Chimica de Roma*, Anno III, pág. 183, 1895.

Acidificando paulatinamente con ácido clorhídrico, se observa que hay tendencia á disolverse hasta llegar á una acidez de 5 gr. o/o en que es visible la solubilidad del precipitado.

Tratándolo con sulfuro de carbono puro pasa á este disolvente coloreándolo con distintos matices, según la cantidad que disuelva; rojo-anaranjado cuando es abundante, ó rosa cuando solo es en pequeña cantidad.

Se presenta aquí una cuestión curiosa: por un lado, según se precipite con poco ó mucho reactivo se obtienen dos coloraciones que parece indicar, sino interviene aquí el estado de división, la presencia de dos cuerpos; por otro lado, teniendo una solución rojo-anaranjada en el sulfuro de carbono y diluyendo con más disolvente pasa al rosa lo que hace pensar que el color depende de la concentración.

He hecho la experiencia con este mismo sulfato, 5, 10, 20 veces más diluido y siempre obtuve los mismos precipitados.

- Todos los precipitados y coloraciones desaparecen si se les calienta y hace hervir más ó menos tiempo, según la cantidad.

No deja de llamar la atención el color del compuesto que originan el sulfato de níquel y el tioacetato de amonio en medio ácido, que parece más propio de las sales de cobalto.

También he hecho reaccionar el cloruro y nitrato de níquel con el tioacetato de amonio en condiciones similares á las anteriores, obteniendo precipitados y coloraciones muy parecidos entre ellos; pero que difieren con los que da el sulfato por ser pardos ó rojizos.

COBALTO.—Para terminar con los elementos de este grupo, diré que he ensayado el sulfato, cloruro y nitrato de cobalto al 5 gr. o/o con el tioacetato de amonio. Las tres sales reaccionan á la concentración indicada, dando un compuesto verdoso que inmediatamente pasa al pardo-rojizo, soluble en sulfuro de carbono. A excepción de este compuesto verdoso todos los demás productos que se obtienen participan de las mismas modalidades que aquellos del níquel, razón por la que no los consigno, evitando repeticiones.

Hasta aquí sólo he considerado los resultados obtenidos, con todas las sales de los cuerpos comprendidos en este grupo, cuando ellas se encuentran en medio neutro ó ácido; pero puedo finalmente decir que si se vuelve amoniacal, el reactivo precipita de sus soluciones los sulfuros correspondientes, viniendo de este modo el tioacetato de amonio á tener en condiciones similares una acción semejante, aunque no tan completa como el precipitante general de este grupo de bases.

COMPORTAMIENTO CON OTROS METALES

Bajo esta denominación comprendo la acción precipitante, que tiene el tioacetato de amonio en medio ácido, sobre las sales de hierro y de plata.

HIERRO.—He preparado soluciones al 5 gr. o/o de sulfato y cloruro férrico, teniendo la primera una acidez en clorhídrico de 15.9349 gr. o/o, cantidad que ha sido agregada con el fin de aumentar la velocidad de disolución, que es muy pequeña para esta sal y la segunda posee una acidez de 2.2968 gr. o/o calculada en ácido clorhídrico.

Partiendo de esta solución original de sulfato férrico, prepararé otras, diez, cien y mil veces más diluidas, habiendo obtenido al agregar el reactivo en frío y en caliente á cada una de ellas, un precipitado rojizo que abandonado á si mismo pasa con el tiempo al blanco. El calor produce con más rapidez esta misma transformación.

La cantidad de precipitado varía con la concentración, de tal modo que cuando esta última es muy pequeña, el tioacetato de amonio solo da una opalescencia que bien puede ser azufre, dada la acidez del medio y la acción reductora del sulfhídrico que desprende.

El precipitado rojizo así como la opalescencia de que acabo de hablar, son totalmente solubles en sulfuro de carbono puro, mientras que su producto de transformación, es decir el precipitado blanco, sólo lo es parcialmente.

El cloruro férrico tiene en presencia del reactivo tioacético un comportamiento muy semejante al sulfato.

PLATA.—Con las sales solubles en el agua como el sulfato y el nitrato de plata he preparado líquidos conteniendo 4 gr. y 5 gr. o/o respectivamente, para someterlas á la acción del reactivo tioacético. Las he ensayado á diluciones de diez en diez veces mayores, hasta llegar á concentraciones de 0.004 gr. y 0.005 gr. o/o, en medio neutro, ácido, en frío y en caliente.

En todos los casos he obtenido con estas sales un precipitado blanco que pasa al amarillento, pardo, rojizo y por fin oscurece hasta volverse negro. Estos pasajes son más rápidos cuando se procede á precipitar en caliente. Este precipitado que constantemente cambia de coloraciones, probablemente será tioacetato de plata, demasiado alterable, que no es posible aislar.

El cuerpo negro final á que se llega, tiene los caracteres del sulfuro de plata.

Suspendiendo en el agua sales de plata muy poco solubles, como el cloruro, bromuro ó yoduro y calentándolas con la solución de tioacetato de amonio se transforman totalmente en sulfuro de plata.

Termino aquí esta serie de ensayos, pensando que un trabajo de conjunto como el presente no puede ofrecer el detalle que, sin duda, exige más tiempo y preparación.

CONCLUSIONES

De las experiencias y consideraciones que he consignado en el curso del presente trabajo, me creo autorizado á formular las siguientes conclusiones:

1.º El reactivo tioacético, en medio ácido, precipita las bases del grupo sulfhídrico al estado de sulfuros.

2.º La concentración más conveniente del reactivo tioacético es la de 33 gr. de tioacetato de amonio en 100 centímetros cúbicos de agua destilada.

3.º La acción del reactivo tioacético se ejerce tanto en frío como en caliente, pero de las experiencias que he realizado deduzco que ella es más rápida y sensible en caliente, pues los precipitados ó coloraciones que se producen se presentan bajo una forma más estable.

La temperatura óptima para la reacción es de 80°-90°C y en medio clorhídrico.

4.º El reactivo tioacético precipita cuantitativamente las bases del grupo del sulfhídrico.

5.º El empleo del reactivo tioacético ofrece una evidente superioridad sobre el ácido sulfhídrico gaseoso ó en solución, pues en igualdad de condiciones, posee una

acción precipitante superior, lo que encontraría su explicación en la ley de Guldberg y Waage y es además confirmada por los trabajos de Tarugi, Bruni y Padoa.

6.º El reactivo tioacético es más fácil y cómodo en su manejo que el ácido sulfhídrico.

7.º El reactivo tioacético produce precipitados y coloraciones, algunos de ellos muy característicos, con las bases del grupo del sulfhidrato de amonio.

NAZARIO ALVAREZ.

PROPOSICIONES ACCESORIAS

- I.—VALOR DE LOS TIOACETATOS EN ANÁLISIS MINERAL.
- II.—CONCEPTO MODERNO DE VALENCIA.
- III.—CLASIFICACIÓN RACIONAL DE LOS CUERPOS SIMPLES.

La Plata, Septiembre 30 de 1912.

Presentada en la fecha pase á estudio de la Comisión Examinadora, correspondiente, debiendo expedirse de acuerdo con las disposiciones reglamentarias, dentro del término de un mes, fijando las proposiciones accesorias con quince días de anticipación á la fecha del exámen oral.

E. HERRERO DUCLOUX,
Director interino.

V.º B.º

La Plata, Noviembre 9 de 1912.

La Comisión Examinadora que firma la presente acta opina que la tesis del ex-alumno Nazario Alvarez puede aceptarse.

*E. Herrero Ducloux. — Atilio A.
Bado. — G. F. Schaefer. — E.
J. Poussart. — P. T. Vignau.*

ÍNDICE BIBLIOGRÁFICO

- BÖTTGER.—*Principi di Analisi Chimica Qualitativa*, pág. 25 y sig. Firenze, 1906.
- OSTWALD.—*Elements de Chimie Inorganique*, t. I, pág. 119, París, 1904.
- OGIER.—*Traité de Chimie Toxicologique*, págs. 128 y 129, París, 1899.
- POLLACCI.—*Atti del IV Congresso Internazionale di Chimica Applicata*, t. I, pág. 485, Roma, 1907.
- BERTHELOT ET JUNGFLEISCH.—*Traité di Chimie Organique*, t. II, pág. 16, París, 1904.
- RICHTER.—*Traité de Chimie Organique*, t. I, pág. 345, París, 1910.
- GAUTIER ET DELÉPINE.—*Cours de Chimie Organique*, pág. 168, París, 1906.
- TARUGI.—*Bollettino Chimico Farmaceutico*, Anno XXXIV, Fasc. XI, Milano, 1895.
- SCHIFF.—*Berichte* XXVII, pág. 3438, XXVIII, pág. 1204.
- BERTHELOT ET JUNGFLEISCH.—Obra citada.
- SOTTILE y TARUGI.—*Società Chimica Italiana*, Sesión, 2 Julio de 1911.
- HANS-MEYER.—*Guida pratica alla ricerca quantitativa dei Complessi Atomici*, pág. 127, Torino, 1906.
- TARUGI.—*Gazzetta Chimica Italiana*, vol. XXV, Parte I, pág. 269, 1895.
- OSTWALD.—Obra citada, t. I, pág. 246.
- TREADWELL.—*Trattato di Chimica Analitica*, t. I, pág. 144 y sig. Milano, 1905.
- TREADWELL-GOSCINNY.—*Chimie Analytique*, t. I, pág. 202 y sig. París, 1910.
- TARUGI y MARCHIONNESCHI.—*Atti del IV Congresso Internazionale di Chimica Applicata*, t. I, pág. 156, Roma, 1907.
- SCHUTZEMBERGER.—*Compts Rendus*, t. 52, pág. 135, 1861.
- TARUGI.—*Gazzetta Chimica Italiana*, vol. XXVII, Parte I, pág. 153 y sig. Milano, 1897.
- BRUNI Y PADOA.—*Rendiconti de la Società Chimica di Roma*, Anno III, pág. 183, 1895.



Biblioteca Central
Fac. Cs. Exactas
U.N.L.P

DONACION.....
A.....
Fecha 20-8-99.....
Inv. B.....Inv.....B. 56:311.

