

INFORMACION

Comentario al artículo científico publicado por Louis Proust en 1804 sobre los minerales «platas rojas».

Por A. LA IGLESIA (*)

1. INTRODUCCION

El artículo sobre las platas rojas que PROUST publica en 1804, es uno de sus trabajos científicos más importantes. En éste, resuelve definitivamente el problema de la diferenciación de tales minerales. PROUST fue el primero en determinar la composición cuantitativa del mineral que llamó «plata roxa arsenical» y del que llamó «plata roxa antimonial». Medio siglo después, en honor de PROUST, se denominó Proustita al mineral arsenical. Más tarde, a la «plata roxa antimonial» se le llamó Pirargirita.

El artículo se publica tres años después de que PROUST hubiese enunciado la ley de *las proporciones definidas*, que junto a la ley de *la conservación de la masa* enunciado por LAVOISIER en 1789, y la de *las proporciones múltiples* de DALTON en 1803, constituyen los tres pilares donde se asienta la Química Ponderal. Posiblemente cuando PROUST escribe el artículo de las platas rojas, no conocía de forma explícita la ley de *las proporciones múl-*

tiples, enunciada un año antes por DALTON, pero, en varias ocasiones hace uso de ella al emplear los términos: óxido *ad minimum* y óxido *ad maximum* para referirse a distintos óxidos de un mismo elemento. Todo el artículo está impregnado de la idea de *las proporciones definidas*. A lo largo de él, en cinco ocasiones, establece distintas relaciones atómicas o moleculares e incluso se lamenta de no conocer la relación azufre a arsénico en el sulfuro de arsénico:

«No conozco aún la razón entre los factores del sulfureto arsenical (sulfuro de arsénico) porque he hallado varias dificultades para esta valuación.»

En el artículo, PROUST utiliza la moderna nomenclatura Química puesta a punto hacia 1787 por MORVEAU, LAVOISIER, BERTHELOT y FOURCROY, muy similar a la actualmente en uso, nomenclatura que procuraremos respetar, incluyendo entre paréntesis los pequeños cambios de denominación y la fórmula actual cuando fuera necesario.

(*) Instituto de Geología Económica del C. S. I. C. Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad Complutense de Madrid.

Que sea éste nuestro pequeño homenaje al gran químico analista, que dedicó su vida al estudio de la Química Mineral. Su larga estancia en nuestro país sirvió, indudablemente, para sembrar la semilla, de la que brotarían ilustres químicos como Juan Manuel MUNARRIZ, Mateo José BUENAVENTURA ORFILA, Francisco CARBONELL y BRAVO, Andrés ALCON y CALDUCH, etc. (ver LOPEZ PIÑERO et al., 1983).

2. LOS OBJETIVOS DEL ARTICULO DE PROUST

Desde el comienzo del artículo, PROUST plantea claramente los objetivos del trabajo cuando escribe:

«Todos los Mineralogistas anteriores a nuestra era creyeron que la plata roxa estaba mineralizada por el arsénico, hasta que habiendo analizado Klaproth algunos minerales de Saxonia y del Hartz, halló que contenían antimonio en lugar de arsénico, e infirió de ello que la existencia de este último metal en la plata roxa podir haber sido más bien una preocupación mineralógica que una verdad demostrada.

Examinando luego VAUQUELIN algunos ejemplares de la misma especie, halló unos resultados que confirmaron los que Klaproth acababa de publicar, echando de ver, no obstante, en algunos pedazos de arsénico, aunque no excedía de un dos por ciento.

Fundado Sage después en sus propias experiencias, salió a la defensa de los Mineralogistas partidarios del arsénico, y sin negar la existencia de la plata roxa antimonial, aseguró que también había plata roxa arsenical. En efecto, debemos confesar que el régulo de arsénico que sacó en 1789 destilando varios minerales de Santa María de las Minas era un resultado que llamaba tanto la atención, que se debía haber andado menos deprisa en no darle crédito, especialmente cuando convidaba con minerales de su colección, para que así se disipase todo género de dudas.

Los Mineralogistas que han escrito después han contribuido también por un asenso precipitado a borrar del catálogo de los minerales rojos los que son arsenicales, y no se han dignado ni aun mentar en sus obras las reclamaciones de Sage.

¿Existen o no existen minerales de plata roxa arsenical? Esta es la cuestión que en el día debemos volver a ventilar.»

3. ENSAYOS POR VIA SECA

Le basta a PROUST el ensayo al soplete para diferenciar

al mineral arsenical del antimonial; para el primero indica:

«El olor del arsénico (trióxido de arsénico, As_2O_3) mezclado con el de azufre (dióxido de azufre) no es bastante decidido al principio; pero de allí a poco se manifiesta de un modo que es difícil confundirlo con otro.»

para el segundo escribe:

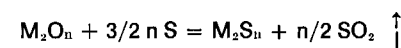
«Tratado al soplete despidió humos de antimonio (trióxido de antimonio, Sb_2O_3) y los de arsénico no se percibieron durante la calcinación.»

En ambos ensayos separa posteriormente la plata, añadiendo bórax como fundente y un pequeño alambre de hierro como reductor.

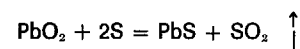
El ensayo en la retorta (antecedente del ensayo en tubo cerrado) le sirve a PROUST para establecer la fácil fusibilidad de los dos minerales y su estabilidad térmica; así escribe para el mineral arsenical:

«Fuera de los dos por ciento ninguna otra cosa se levanta del mineral fundido, y aunque se cubre el cuello de la retorta con algunas flores de oropimente cuando se aumenta el calor, no por esto pierde ella de su peso, lo que conviene mucho notar.»

El ensayo que denomina «con azufre» consiste en fundir en la retorta una mezcla 1:1 del mineral con azufre, continuando el calentamiento hasta que cese el desprendimiento de vapores de azufre en exceso. Si el mineral estuviera constituido por un óxido, se produciría la reacción:



Por pesada, se puede determinar la cantidad de azufre que ha desplazado al oxígeno del compuesto. Este ensayo puede dar resultados erróneos debido a que el azufre puede actuar como reductor, alterando la valencia del ión metálico; así, por ejemplo:



Si un químico de principios del XIX realizara el ensayo «con azufre» en esta reacción, observaría, con sorpresa, que después del gran desprendimiento de dióxido de azufre, el peso de la muestra original no habría variado. Sin

embargo, los ensayos «con azufre» permiten a PROUST demostrar que ninguno de los dos minerales contiene oxígeno; describiendo el resultado del ensayo de esta forma:

«Y sólo manifiestan un leve indio de gas sulfuroso (dióxido de azufre, CO_2) al principio.» «Si el mineral no ha aumentado de peso podré sacar dos consecuencias: la primera, que el mineral está saturado de azufre, y la segunda que el oxígeno tampoco es uno de sus factores.»

Con la expresión «y sólo manifiestan un leve indicio de gas sulfuroso», ya descarta la posibilidad de que el mineral contenga oxígeno; con la expresión «el mineral no ha aumentado de peso», confirma que no ha habido cambio de valencia de ningún elemento constituyente.

4. ANALISIS POR VIA HUMEDA

a) Empleo del ácido nítrico como disolvente

PROUST observa que el mineral arsenical es más soluble en ácido nítrico que el antimonial, e incluso propone un método rápido para diferenciarlos:

«¿Cuáles serán los caracteres para que podamos distinguir los minerales antimoniales de los que son puramente arsenicales, sin necesidad de analizarlos? Voy a manifestar lo que he descubierto, aunque el método que propongo se ha de comprobar con mayor número de ejemplares que los que he tenido a la mano. Se guardan en frascos separados los polvos de ambos minerales, cubiertos con dos o tres dedos de ácido nítrico de 8° (*): el mineral arsenical se vuelve negro (**) al cabo de pocas horas, y el antimonial conserva el mismo color.»

Para la disolución total de los minerales PROUST emplea ácido nítrico 35° (disolución de HNO_3 al 51.5%) en caliente, pasando a disolución los cationes plata, arsénico o, en su caso, antimonio, y oxidando el ión sulfuro a azufre, dióxido de azufre e ión sulfato. Refiriéndose precisamente a la determinación cuantitativa del azufre, escribe en pocas líneas un verdadero tratado de análisis químico:

(*) 8° Baumé, corresponde a una disolución de NO_3H del 10.8 por 100.

(**) Debido al rápido ataque de las partículas por la disolución nítrica se altera su superficie, produciendo el oscurecimiento.

«En cuanto al azufre que se separa por medio de los ácidos debilitados, se cometería un error si se pretendiese apreciar próximamente su peso. En éste y en los demás sulfuretos (sulfuros) he observado que además del azufre que se oxida y del que queda en el residuo, hay una porción que se sublima disuelto en el vapor del ácido, que está hirviendo, y que se condensa en forma de flores en el cuello de la retorta y en el recipiente. Este inconveniente, unido al de formarse ácido sulfuroso, cuando se trata el azufre con ácido nítrico, aunque se haga la operación en retortas grandes, me ha impedido siempre poder lograr un resultado constante en esta oxidación.»

De la disolución nítrica separa la plata por precipitación como muriato de plata (cloruro de plata). Una vez seco el precipitado, la pesada le permite determinar el contenido en plata de ambos minerales. Supone que la plata está en el cloruro de plata en la razón de 100:133 (la razón que se calcula a partir de los pesos atómicos actuales es 100:132.86). A continuación, determina experimentalmente que 15 partes de azufre se combinan con 100 de plata para dar el sulfureto (sulfuro) de plata (la relación que se calcula usando los pesos atómicos actuales es 100:14.86). Usando las dos relaciones anteriores puede calcular el contenido de sulfuro de plata en los 100 gramos del mineral de partida. El tanto por ciento de sulfuro de plata obtenido para el mineral arsenical es 74.35 y para el mineral antimonial es 58.00.

Para la determinación cuantitativa del arsénico emplea la precipitación del catión arsenioso con ácido sulfhídrico. Esta técnica da buenos resultados siempre que en la disolución exista exclusivamente el catión As^{3+} ; en el caso de emplear el ácido nítrico como disolvente, parte de los iones As^{3+} pueden pasar a As^{5+} , al precipitar con SH_2 se obtendría una mezcla de As_2S_3 y As_2S_5 , sin valor en una determinación gravimétrica. Según BURRIEL et al. (1989), la precipitación del catión As^{5+} con sulfhídrico es muy compleja, ya que depende de la acidez y de la temperatura del medio, pudiendo precipitar As_2S_5 a partir de una disolución fría y medio fuertemente ácido, una mezcla de As_2S_3 y As_2S_5 en disolución caliente y medio fuertemente ácido y, por último, una mezcla de As_2S_3 y S en disolución débilmente ácida. Por este motivo, la Química Analítica clásica no emplea la precipitación de sulfuro de arsénico en la determinación cuantitativa de este elemento. No obstante, PROUST no debió tener problemas de oxidación de arsénico, porque se limita a comentar:

«Filtrada la disolución y tratada con el hidrógeno sulfurado, se desenvuelve un color amarillo en toda la masa del líquido y resulta, por último, un precipitado de oropimente, que seco pesa 25 gramos.»

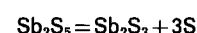
Por tanto, el contenido de As_2S_3 del mineral arsenical es del 25.00 por 100.

La determinación cuantitativa del antimonio es más compleja que la del arsénico. Al tratar cualquier sulfuro de antimonio con ácido nítrico, parte del antimonio precipita como mezcla de óxidos hidratados y parte pasa a disolución en forma de Sb^{3+} y Sb^{5+} , dependiendo de la concentración del ácido nítrico. El ácido clorhídrico disuelve a los óxidos de antimonio. Como en el caso del arsénico, al pasar sulfuro de hidrógeno por la disolución, se obtiene una mezcla de Sb_2S_3 y Sb_2S_5 sin aplicación en la determinación gravimétrica de antimonio; PROUST resuelve el problema de la precipitación conjunta de los sulfuros de antimonio de la siguiente forma:

«Separada la plata de la disolución se aplicó el hidrógeno sulfurado, que la oscureció primero levemente, y se formó pronto el azufre dorado de antimonio.»

«El ácido muriático (clorhídrico) aplicado al residuo que dejó el ácido nítrico disolvió el óxido de antimonio, y esta disolución se pasó después por el hidrógeno sulfurado. El resultado, o bien el azufre dorado, unido al del experimento anterior, se puso en una retorta con igual peso de azufre, caldeándolo hasta enrojecerlo, y dio un producto de 32 a 33 partes de sulfureto antimonial bien fundido.»

El calentamiento de la mezcla de sulfuros de antimonio con azufre (p.eb. 440°C) lo realiza para cubrir dos objetivos: 1) Separar por destilación el posible trisulfuro de arsénico (p.eb. 565°C) existente en la muestra, y 2) Purificar el trisulfuro de antimonio (p.eb. 1.150°C), ya que, por encima de 300°C el Sb_2S_5 se descompone en Sb_2S_3 BUSCARONS, 1964, según la reacción:



PROUST tiene en cuenta el primer objetivo cuando escribe:

«Tenemos, pues, ya conocido un mineral de plata roxa que no contiene el más leve indicio de arsénico. Si lo tuviese, era fácil descubrirlo, porque el hidrógeno sulfurado lo hubiera unido con los precipitados del antimonio y la destilación de ambos con el azufre nos hubiera dado algunas señales de su existencia.»

Como resultado de los análisis cuantitativos llevados a cabo en los dos minerales, PROUST obtiene:

% en peso

Mineral arsenical	experim.	ajustado	teórico	error relat. %
Sulfuro de plata	74.35	74.84	75.13	-0.39
Sulfuro de As	25.00	25.16	24.87	1.17
Pérdida	0.65			

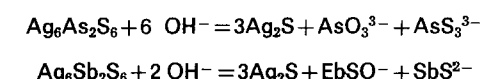
% en peso

Mineral antimonial	experim.	ajustado	teórico	error relat. %
Sulfuro de plata	58.00	64.44	68.64	-6.12
Sulfuro de Sb	32.00	35.56	31.36	13.36
Sílice	3.00			
Oxido de hierro	3.00			
Agua y pérdida	4.00			

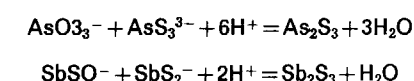
El error relativo de la determinación del mineral arsenical es similar al que obtendría un laboratorio de análisis moderno empleando técnicas sofisticadas. Sin embargo, el error relativo en el mineral de antimonio es demasiado alto, debido posiblemente a la precipitación conjunta de Sb_2S_3 y Sb_2S_5 , como se ha apuntado anteriormente.

b) Empleo de la potasa como disolvente

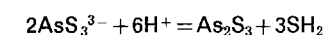
El hidróxido potásico disuelve parcialmente al mineral arsenical y antimonial (VANDER y KERR, 1967) dejando un residuo de sulfuro de plata según indican las siguientes ecuaciones (BURRIEL et al., 1989):



acidulando con HCl, precipita As_2S_3 y Sb_2S_3 según:

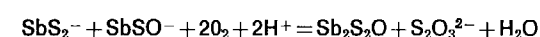


En la precipitación de la mezcla de arsenito y tioarsenito, siempre hay un ligero desprendimiento de sulfhídrico debido a la reacción secundaria:



con lo que no se consigue precipitar todo el arsénico de la disolución.

En el caso del antimonio el problema es más complejo todavía; al acidular una disolución de tioantimonio hay desprendimiento de SH_2 , como en el caso anterior, pero además, al acidular una disolución que contenga tiantimonio y oxitioantimonio en presencia de aire, precipita el oxisulfuro de antimonio según la ecuación:



Existe en la naturaleza un mineral de composición Sb_2S_2O , conocido como Kermesita, que procede de la oxidación parcial de los sulfuros de antimonio.

En el análisis del mineral arsenical, PROUST obtiene un residuo de sulfuro de plata del 74,5%, confirmando el resultado del 74,35% obtenido empleando ácido nítrico como disolvente.

Del ataque de ambos minerales con potasa indica:

«Los sulfuretos arsenicales se disuelven en alka-lis, y se oxidan a costa del agua: los ácidos los precipitan y restituyen al estado de sulfuretos metálicos.»

«La potasa obra sobre el sulfureto de antimonio sin desprendimiento de gases; y si se precipita la disolución por medio de un ácido pasa a convertirse en Kermes.»

Hasta aquí, el trabajo impecable del químico; las conclusiones no pueden ser más rotundas:

«Hay minas de plata roxa arsenical, y también las hay de antimonial; según ha observado Vauquelin, debe haberlas igualmente arsénico-antimoniales; pero en todas estas mineralizaciones se hallan los metales saturados de azufre.»

La diferenciación que establece PROUST entre el mineral plata roja arsenical y el mineral plata roja antimonial es rápidamente recogida por Andrés Manuel DEL RIO en su obra «Elementos de Orictognosia», publicada en México en 1805. En las páginas 24 a 26 de esta obra se describen ambos minerales con las denominaciones de *Rosicler Obscuro* y *Rosicler Claro*, citando el artículo de PROUST. Como caracteres diferenciadores entre uno y otro mineral se establecen los siguientes:

Color

Rojo de cochinilla el mineral de antimonio y rojo sangre a cochinilla el de arsénico.

Peso específico

5.5856 para el mineral antimonial y 5.5637 para el de arsénico. Los valores que se obtienen a partir de los parámetros de celdilla, considerando composiciones químicas ideales, son: 5.86 y 5.69, respectivamente.

Comportamiento al soplete

El mineral de arsénico produce gran cantidad de humos y el de antimonio no (debido a la mayor volatilidad del As_2O_3 frente al Sb_2O_3).

5. LA DENOMINACION PROUSTITA A LA «PLATA ROXA ARSENICAL»

No se puede precisar con exactitud cuándo se introduce el término Proustita en Mineralogía; STRUNZ (1977) in-

dica que fue propuesto por BEUDANT en 1832. Sin embargo, el término no se emplea inmediatamente; PLATTNER, en 1835, publica una obra sobre ensayos de minerales con el soplete, que fue famosa en Europa, traducándose incluso al castellano. En la primera edición de PLATTNER, al referirse al mineral plata roja arsenical escribe: «Im lichten Rothgiltigerz», es decir, plata roja clara, y al mineral de antimonio: «Im dunkeln Rothgiltigerz», plata roja oscura. En la edición alemana de 1847 aparecen los mismos términos; sin embargo, en la edición castellana de 1853, traducida de una inglesa anterior, en los mismos párrafos aparece: «Prustita» (*) y «plata roja oscura». Por tanto, el término Proustita se generalizó en la nomenclatura mineral alrededor de 1850, veinticuatro años después de la muerte de PROUST.

(*) El traductor indica en el prólogo: «He acomodado lo más posible a nuestra lengua la voz Proustita a Prustita.

REFERENCIAS

- BURRIEL MARTI, F.; LUCENA CONDE, F.; ARRIBAS JIMENO, S., y HERNANDEZ MENDEZ, J. (1989): *Química Analítica Cualitativa*. Ed. Paraninfo, Madrid, 846 pp.
- BUSCARONS, F. (1964): *Análisis Químico Cualitativo Sistemático*. Ed. Grijalbo, Barcelona, 268 pp.
- DEL RIO, A. M. (1805): *Elementos de Oricognosia o el conocimiento de los fósiles, dispuestos según los principios de A. G. WERNER para el uso del Real Seminario de Minería de México. Segunda Parte*. Imp. D. M. Zúñiga, México, 200 pp.
- LOPEZ PIÑEIRO, J. M.; GLICK, T. M.; NAVARRO, V., y PORTELA, E. (1983): *Diccionario Histórico de la Ciencia Moderna en España*. Ed. Península, Madrid, 554 y 574 pp.
- PLATTNER, C. F. (1853): *Die Probirkunst mit dem Löthrohre oder Anleitung*. Leipzig, 357 pp.
- PLATTNER, C. F. (1847): *Die Probirkunst mit dem Löthrohre oder Anleitung*, Leipzig, 652 pp.
- PLATTNER, C. F. (1853): *Arte de ensayar con el soplete*. Rivadeneyra, Madrid, 384 pp.
- PROUST, L. (1804): *De la plata roxa arsenical y de la antimonial*, Anales de Ciencias Naturales, VII, 3-17.
- STRUNZ, H. (1977): *Mineralogische Tabellen Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portig K6*, 621 pp.
- VANDER, I. & KERR, P. F. (1967): *Mineral recognition*. John Wiley & Sons, New York, 316 pp.