

ESTUDIO QUIMICO DEL PROCEDIMIENTO METALURGICO

CONOCIDO  
CON LOS NOMBRES DE

AMALGAMACION MEXICANA O BENEFICIO DE PATIO

POR EL INGENIERO DE MINAS

JUAN D. VILLARELLO M. S. A.

SEGUNDA PARTE.



MEXICO

IMPRENTA DEL GOBIERNO FEDERAL.

(3ª de Revillagigedo núm. 3.)

1905



*So Dr*

*Paul Waigels*





## ESTUDIO QUÍMICO DEL PROCEDIMIENTO METALÚRGICO

CONOCIDO

CON LOS NOMBRES DE

## AMALGAMACION MEXICANA

6

## BENEFICIO DE PATIO

Por el Ingeniero de Minas

JUAN D. VILLARELLO, M. S. A.

SEGUNDA PARTE <sup>(1)</sup>

## TEORÍA QUÍMICA DEL BENEFICIO DE PATIO.

"La Azoguería en cuanto arte, llegó casi desde sus principios al punto de perfección á que pudo llegar: desde este punto ha de comenzar la ciencia: mas para que ella pueda hacer progresos es necesario que primero de la luz necesaria á los hechos que han de servir de base."

*Joseph Garces y Eguta*

Al comenzar esta parte de mi estudio deseaba colocar en primer lugar las teorías propuestas por sabios distinguidos, y con justicia afamados químicos; pero necesito seguir otro orden, porque siendo muchas y muy diferentes las teorías propuestas hasta ahora, si camino sin guía en el estudio de todas éstas, no podré decir al fin con M. C<sup>k</sup> Roswag: "au lecteur á choisir," <sup>(2)</sup> pues mi estudio resultaría confuso; y para evitar esto creo conveniente indicar primero, en toda esta segunda

(1) Véase la Primera Parte, t. 19 de estas *Memorias*.

(2) Encyclopédie chimique publiée sous la direction de M. Fremy. Paris. Tomo V. 2<sup>a</sup> Parte. 1885, p. 297.



parte de mi escrito, los razonamientos que me han conducido á una teoría química; y después, sirviendo de base estos razonamientos estudiaré y discutiré, en la tercera parte, las teorías propuestas para explicar los fenómenos químicos de los cuales depende el Beneficio de Patio; y así podrá el lector colocar con facilidad cada teoría en el lugar que le corresponda, según su verdadero valor científico.

En la primera parte de este escrito indiqué cuáles son los minerales apropiados para este beneficio, y cuáles son también los agentes químicos empleados en él, minerales y reactivos que en resumen son los siguientes:

Minerales apropiados para el  
Beneficio de Patio.

Argentita— $\text{Ag}_2\text{S}$

Pyrargirita— $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$

Polybasita— $\text{Ag}_5\text{SbS}_6$

Stephanita— $\text{Ag}_5\text{SbS}_4$

Miargyrita— $\text{AgSbS}_2$

Proustita— $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$

Cerargyrita— $\text{AgCl}$

REACTIVOS EMPLEADOS EN EL BENEFICIO DE PATIO.

Agentes principales.

Sal (principio activo cloruro de sodio)— $\text{NaCl}$

Sulfato de cobre.....— $\text{CuSO}_4$

Mercurio.....— $\text{Hg}$

Correctivos de la calentura.

Cal.....  $\text{CaO}$ .

Ceniza (principio activo carbonato de sosa)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Cobre precipitado.....  $\text{Cu}$

Thiosulfato de sosa.....  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Indicados ya los minerales y los reactivos, estudiaré primero el beneficio de la argentita; y después me ocuparé del de las otras especies minerales argentíferas, así como de las



reacciones accidentales, y de los detalles y accidentes del Beneficio de Patio.

Para el estudio termoquímico de las reacciones adoptaré como unidad de medida la gran caloría de M. Berthelot, <sup>(1)</sup> ó sea la cantidad de calor necesaria para llevar un kilogramo de agua de cero á más un grado centígrado, de tal suerte que: al combinarse 2 gramos de hidrógeno con 16 gramos de oxígeno, para formar 18 gramos de agua ( $H_2O$ ), se desprenden 69 calorías kilogramo-grado.

## SECCIÓN I.

### BENEFICIO DE PATIO DE LA ARGENTITA.

#### *Reacciones químicas verificadas en el ensalmar.*

"*Ensalmar*" <sup>(2)</sup> es agregar sal y sulfato de cobre á la torta que se quiere beneficiar. La cantidad de sal que se usa varía entre el 2½ y el 5 por ciento del peso del mineral; de sulfato de cobre se emplea de 2½ á 3½ kilos por tonelada de mineral, y la humedad de este último es aproximadamente el 33 por ciento, cuando la lama tiene la consistencia conveniente para el mejor éxito de este sistema metalúrgico.

Tomando un promedio de los datos anteriores puede decirse que: en 10 toneladas de mineral, cuya ley de plata sea 1.<sup>08</sup> kilos por tonelada, se encontrarán: 375 kilos de sal marina y 27.<sup>5</sup> kilos de sulfato de cobre, disueltos en 3,300 kilos de agua; y por lo mismo, esta solución contendrá: 11.<sup>30</sup> de sal, y 0.<sup>83</sup> de sulfato en 100 partes de agua.

Los pesos atómicos que adoptaré para este estudio son los siguientes, de la tabla de Stas. <sup>(3)</sup> tomando como base 0=16

(1) M. Berthelot. Essai de Mécanique chimique fondée sur la Termochimie. Paris, 1879. Tomo I, p. 321.

(2) La explicación de estos términos se encuentra en la Primera Parte de este Estudio.

(3) D. Tommasi. Traité théorique et pratique d'électrochimie. Paris, 1889, pags. 79 y 80.

gramos, datos que son casi iguales á los de Mr. Teodoro William Richards. <sup>(1)</sup>

Sodio—Na=23.05 Cloro—Cl=35.45 Azufre—S=32.06  
Cobre—Cu=63.33 Plata—Ag=107.93 Mercurio—Hg=200.1  
Oxígeno—O=16 Hidrógeno—H=1.

y por lo tanto, los pesos moleculares de la argentita, y de los reactivos empleados en este beneficio, son:

COLORURO DE SODIO.

$$\text{Na} = 23.05$$

$$\text{Cl} = 35.45$$

$$\text{Na Cl} = 58.50$$

SULFATO DE COBRE

(cristalizado)

$$\text{Cu} = 63.33$$

$$\text{S} = 32.06$$

$$40 = 64.00$$

$$10\text{H} = 10.00$$

$$50 = 80.00$$

$$\text{CuSO}_4 5\text{H}_2\text{O} = 249.39$$

ARGENTITA.

$$2\text{Ag} = 215.86$$

$$\text{S} = 32.06$$

$$\text{Ag}_2\text{S} = 247.92$$

AGUA

$$2\text{H} = 2$$

$$\text{O} = 16$$

$$\text{H}_2\text{O} = 18$$

(1) Proceed. of the Amer. Academy of arts and science. Tomo 36, p. 544 (1901).

Dividiendo el peso en gramos de los compuestos contenidos en las diez toneladas de mineral, cuyo beneficio voy á estudiar, entre sus respectivos pesos moleculares se obtiene el número de moléculas de cada uno, ó sean los coeficientes de las fórmulas que me servirán para representar las reacciones. De cloruro de sodio hay 375000 gramos, cantidad que dividida entre 58.50 da 6410; y por lo mismo, la fórmula de la sal marina empleada es: 6410 Na Cl. De sulfato de cobre hay 275000 gramos, cantidad que dividida entre 249<sup>39</sup> da 110; y por lo tanto, la fórmula del sulfato empleado es: 110 Cu SO<sub>4</sub> 5 H<sub>2</sub>O. Supuesta la existencia de 10<sup>8</sup> kilos de plata, habrá en las diez toneladas de mineral, 12400 gramos de argentita, cantidad que dividida entre 247.92 da 50, y la fórmula del sulfuro de plata contenido será: 50 Ag<sub>2</sub>S. Por último, hay en la torta 3300000 gramos de agua que divididos entre 18 dan 183330, y la fórmula de la agua empleada es: 183330 H<sub>2</sub>O; pero como este es un exceso de agua para las reacciones, dividiré esta fórmula en dos partes, designando por A q á 182670 H<sub>2</sub>O; y por lo tanto, 183330 H<sub>2</sub>O = 660 H<sub>2</sub>O + A q.

De acuerdo con las anteriores indicaciones, en las diez toneladas de mineral por beneficiar, y al ensalmar la "torta" se encontrarán los siguientes compuestos:

Reactivos { 375 kilos de sal marina = 6410 Na Cl  
 { 27.<sup>5</sup> kilos de sulfato de cobre = 110 Cu SO<sub>4</sub> 5 H<sub>2</sub>O  
 disueltos en 3300 id. de agua ..... = 660 H<sub>2</sub>O + A q.

Mineral de plata — 12.<sup>40</sup> kilos de Argentita = 50 Ag<sub>2</sub>S

Matrices { cuarzo ..... = a Si O<sub>2</sub> <sup>(1)</sup>  
 { calcita ..... = b Ca CO<sub>3</sub>  
 { arcilla ..... = c H<sub>3</sub> Al<sub>2</sub> Si<sub>5</sub> O<sub>20</sub>  
 { óxido de hierro hidratado. = d H<sub>6</sub> Fe<sub>4</sub> O<sub>9</sub>

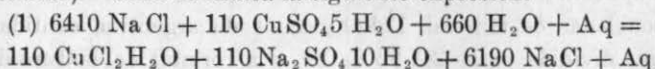
Minerales { Galena = e P b S  
 acompañantes. { Blenda = f Z n S  
 { Pyrita = g F e S<sub>2</sub>

(1) a. b. c. d. e. f. g. son coeficientes desconocidos en este caso.

Para estudiar las reacciones químicas que tienen lugar en el "ensalmar" consideraré: primero, los agentes químicos solos; y después, la acción que ejercen estos reactivos sobre el mineral argentífero, sobre la matriz y sobre los minerales acompañantes.

*Reacciones entre los reactivos empleados al ensalmar.*

Al obrar el cloruro de sodio disuelto sobre el sulfato de cobre también disuelto se forma bicloruro de cobre y sulfato de sosa, <sup>(1)</sup> como lo indica la siguiente expresión:



Esta reacción es exotérmica y desprende +44 calorías, conforme al siguiente cálculo:

ESTADO INICIAL.

6410 (Na + Cl) = 6410 NaCl disuelto, desprende:	6410 × 96.2 = 616642
110 (Cu + S + 40) = 110 Cu SO <sub>4</sub> „ „	110 × 196.6 = 21626
550 (2H + O) = 550 H <sub>2</sub> O líquida „ „	550 × 69.0 = 37950
660 (2H + O) = 660 H <sub>2</sub> O „ „	660 × 69.0 = 45540
	Suma = 721758

ESTADO FINAL.

110 (Cu + 2Cl) = 110 CuCl <sub>2</sub> disuelto, desprende;	110 × 62.6 = 6886
110 (2H + O) = 110 H <sub>2</sub> O líquida „ „	110 × 69.0 = 7590
110 (2 Na + S + 40) = 110 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> disuelto, „ „	110 × 326.8 = 35948
1100 (2H + O) = 1100 H <sub>2</sub> O líquida, „ „	1100 × 69.0 = 75900
6190 (Na + Cl) = 6190 NaCl disuelto, „ „	6190 × 96.2 = 595478
	Suma = 721802

DIFERENCIA:

Estado final — Estado inicial = 721802 — 721758 = +44 calorías.

(1) Véase Bousingault. Ann. de Chim. et de Phys 51. p. 354 (1832).



Esta reacción química además de ser exotérmica es necesaria, porque se verifica á la temperatura ordinaria, sin la intervención de ningún trabajo preliminar ó energía extraña que la provoque, y por último, no es invertible.

Como dije en la primera parte de este escrito, al "ensalmar" una "torta" se reparte la sal y el sulfato con la mayor uniformidad posible, y se "repasa" en seguida para que estos compuestos se disuelvan y se mezclen perfectamente con la lama. Este trabajo físico inicial permite la formación de un sistema químico homogéneo, encontrándose disueltos los compuestos que deben obrar entre sí; y como los que resultan de la reacción (1) son también solubles en el agua no cesará el contacto recíproco, la mezcla íntima entre los primeros cuerpos, y la reacción comenzará al disolverse la sal y el sulfato de cobre y continuará casi hasta concluirse sin el auxilio de ninguna energía extraña. En efecto, las moléculas de los cuerpos en disolución son parcialmente disociadas en "iones," y las moléculas del disolvente son parcialmente asociadas en moléculas múltiples; <sup>(1)</sup> y de acuerdo con estas teorías modernas <sup>(2)</sup> de la disolución dice Berthelot <sup>(3)</sup> que: las sales metálicas disueltas no deben considerarse como una simple mezcla de la agua con la sal sólida, sino que se produce cierto equilibrio entre estos dos cuerpos, y resulta un sistema complejo conteniendo á la vez: sal neutra y agua por una parte; y cierta cantidad de ácido libre y una sal básica ú óxido libre por otra parte. Si á esta disolución se agrega una sal alcalina cuyo ácido sea más débil que el de la sal metálica se trastornará el equilibrio que existía entre el ácido libre y la sal básica ú óxido libre por una parte, y el agua y la sal neutra por la otra; el

(1) J. J. Van Laar.—Archives du Musée Teyler 2<sup>a</sup> serie. Tomo 6, p. 1.

(2) Edgar F. Morris.—Memoirs and Proceedings of the Manchester Literary & Philosophical Society. Memoir 16 (1900).

Crum Brorom. Proceedings of the Royal Society of Edinburgh. XXI, p. 57.

(3) L. e. Tomo II, pags. 713 y 725.

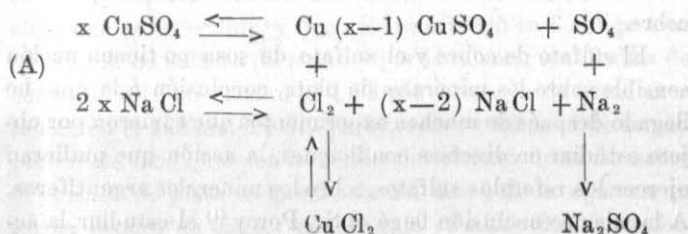
ácido fuerte desaparecerá porque se unirá á la base alcalina de preferencia al ácido débil, el que se unirá al óxido metálico; el equilibrio perturbado por la saturación del ácido fuerte se restablecerá al descomponerse una nueva porción de la sal metálica, con formación de una nueva pequeña cantidad de ácido libre, el cual obrará sobre la sal alcalina, y esta acción se repetirá hasta que la reacción sea completa ó casi completa.

En el caso de que me ocupo, al disolverse el sulfato de cobre existirán en equilibrio en la solución: el sulfato neutro no disociado, y el agua por una parte; y una pequeña cantidad de ácido sulfúrico libre y de sal básica, de composición variable con la concentración, por otra parte. Al disolverse el cloruro de sodio se disociará parcialmente en los dos "iones"  $\overset{+}{\text{Na}}$  y  $\overset{-}{\text{Cl}}$ , los cuales se encontrarán juntos con una cierta cantidad de cloruro de sodio disuelto pero no disociado, dependiendo las proporciones relativas de la parte disociada y la no disociada de la concentración de la solución, <sup>(1)</sup> pues la temperatura no influye de manera apreciable en las disociaciones. <sup>(2)</sup> Ahora bien, al mezclarse las dos soluciones anteriores, el ácido sulfúrico libre desaparecerá al combinarse con la sosa para formar sulfato de sosa, y el cloro se unirá al óxido de cobre para formar bicloruro de cobre. La saturación del ácido sulfúrico libre y del cloro perturba el equilibrio que existía en la disolución, y una nueva cantidad de sulfato de cobre y de cloruro de sodio se disociará, formando nueva cantidad de ácido sulfúrico libre y de cloro, y la misma acción se repetirá y continuará hasta la metamorfosis total del sulfato de cobre en sulfato de sosa.

(1) Louis Kahlemberg. Bulletin of the University of Wisconsin. Science. Serie I, Tomo 2, p. 6 (1897-1901).

(2) Harry C. Jones y James M. Douglas. Amer. Che. Journ. XXVI, p. 453 [1901].

La transformación anterior puede representarse aproximadamente, y de la manera más sencilla, como sigue:



Esta reacción química es, como dice Berthelot, <sup>(1)</sup> la consecuencia de la formación del sulfato de sosa, el cual es más estable que ningún otro en presencia del agua, y desprende al mismo tiempo más calor al formarse que el desarrollado en la combinación del compuesto alcalino antagonista.

En vista de todo lo anterior puedo decir que: la reacción química entre el cloruro de sodio y el sulfato de cobre es exotérmica, no invertible, necesaria, y se verifica por completo ó casi completamente cuando se encuentran en disolución los referidos compuestos; y como según la reacción (1) el cloruro de sodio empleado en el Beneficio de Patio es mucho más que suficiente para descomponer á todo el sulfato de cobre, poco después del "ensalmoro" no existirá en la "torta" el sulfato de cobre, y se encontrarán en disolución solamente: el exceso de cloruro de sodio; el bicloruro de cobre; y el sulfato de sosa, compuestos los últimos formados de la manera ya indicada.

*Acción de los agentes químicos agregados en el ensalmar  
ó producidos en esta operación  
sobre el mineral de plata y su matriz.*

Son cuatro los agentes químicos que podrían obrar sobre el mineral de plata en esta operación del beneficio: los com-

(1) L. c. Tomo II, pag. 726.

puestos agregados á la torta en el "ensalmarar," el sulfato de cobre y el cloruro de sodio; y los compuestos formados por la reacción (1) ya estudiada, el sulfato de sosa y el bicloruro de cobre.

El sulfato de cobre y el sulfato de sosa no tienen acción sensible sobre los minerales de plata, conclusión á la cual he llegado después de muchos experimentos que tuvieron por objeto estudiar en diversas condiciones, la acción que pudieran ejercer los referidos sulfatos sobre los minerales argentíferos. A la misma conclusión llegó el Sr. Percy <sup>(1)</sup> al estudiar la acción del sulfato de sosa, pues dice que: un experimento hecho en su laboratorio por H. Louis indicó que: el sulfato de sosa no tiene acción sobre el sulfuro de plata aun cuando se caliente con él.

El cloruro de sodio y el bicloruro de cobre atacan aunque con mucha lentitud al sulfuro de plata, y debo estudiar en detalle esta acción lenta para poder concluir cuál es el efecto que produce durante el "ensalmarar."

Los notables químicos Malaguti y Durocher practicaron gran número de experimentos con objeto de estudiar los fenómenos químicos de los cuales depende el Beneficio de Patio, y de estos experimentos debo mencionar desde luego los siguientes, para fundar la opinión que voy á emitir relativa al efecto que producen el cloruro de sodio y el bicloruro de cobre sobre el sulfuro de plata, en la operación del "ensalmarar."

Dicen los Sres. Malaguti y Durocher: <sup>(2)</sup> 100 g<sup>s</sup> de cloruro de sodio puro se disolvieron en 300 g<sup>s</sup> de agua destilada, y se agregaron 0.94 g<sup>s</sup> de sulfuro de plata; se filtró la disolución después de 18 días de contacto, y se hizo pasar en ella una corriente de ácido sulfhídrico hasta saturación, obteniendo por la acción de este ácido un precipitado que se depositó fá-

(1) John Percy. Metallurgy. London 1880. 1<sup>a</sup> Parte, p. 39.

(2) Malaguti y J. Durocher. Recherches sur l'association de l'argent aux minéraux métalliques. Annales des mines. 1850. 4<sup>a</sup> Serie. Tomo XVII, pag. 95.



cilmente, y cuyo peso fué 0.006 g<sup>a</sup>. El sulfuro de plata se transformó parcialmente en cloruro, y éste se disolvió en la sal. Este experimento indica claramente la lentitud de la reacción, que es invertible, y que sólo se efectuó en 6 miligramos de los 940 de sulfuro de plata; y por lo mismo, en 18 días de contacto sólo se cloruró el 0.63 por ciento de la plata contenida en el sulfuro. El Sr. Percy, como resultado de un experimento dice que: por la acción del cloruro de sodio sobre el sulfuro de plata en presencia del aire y de la agua no se forma cloruro de plata, "no chloride of silver had been formed." (1)

Para comprobar la lentitud de la reacción entre el bicloruro de cobre y el sulfuro de plata los Sres. Malaguti y Durocher procedieron de la siguiente manera: mezclaron 0,110 g<sup>a</sup> de sulfuro de plata con 10 g<sup>a</sup> de óxido de fierro, que eligieron como matriz, trataron esta mezcla por soluciones de bicloruro de cobre; y para comparación, trataron por estas soluciones el sulfuro de plata sólo. Los resultados obtenidos fueron los siguientes, después de dos meses de contacto y en presencia del aire: vestigios, hasta el 21 por ciento de la plata contenida en el sulfuro se cloruró cuando el sulfuro de plata estaba mezclado con la matriz; y cuando este sulfuro estaba solo se cloruró: del 21 al 65 por ciento de la plata contenida en él. (2)

Los siguientes datos pertenecen á los mismos químicos Malaguti y Durocher, y se refieren á la acción del bicloruro de cobre sobre el sulfoarseniuro y sulfoantimoniuro de plata. (3)

[1] Percy. L. c. p. 74.

[2] Malaguti y Durocher. L. c. p. 543.

[3] Malaguti y Durocher. L. c. p. 555.

	En meses.	Tratados por 30 c. c. de disolución conteniendo 0.30 gs de bicloruro de cobre.		
		Sin otral sal.	Con adición de 0.272 gs. desal marina.	Con adición de 5 gs. de sul- fato de cobre y 25 gs. de sal marina.
de 0.8 <sup>o</sup> 140 de sulfo- arseniuro de plata se cloruró de la pla- ta contenida en él.	3	10 %	„	„
De 0.8 <sup>o</sup> 166 de sulfo- antimoniuro se cloruró.	2	51 %	47 %	47 %

En vista de estos resultados dicen los Sres. Malaguti y Durocher <sup>(1)</sup> que: aun en presencia de la sal marina la cloruración del sulfuro de plata por el bicloruro de cobre es muy lenta, y es más lenta todavía la del sulfoarseniuro y sulfoantimoniuro de plata por la acción del mismo agente clorurante.

Para estudiar la acción del bicloruro de cobre sobre los minerales argentíferos procedí yo en gran escala: ensalmorando "tortas" que se repasaban diariamente sin "incorporarlas" en seis días; pasado este tiempo se agregaba el mercurio correspondiente, y pude convencerme por la "tentadura" y el ensaye de residuos de que casi nada de plata se clorura por la acción del cloruro de sodio y del bicloruro de cobre al obrar sobre el mineral argentífero durante seis días.

Experimentando Sonneschmidt <sup>(2)</sup> el "beneficio del curtir," que consiste en: "preparar los minerales primero con sal y magistral, y no echarles el azogue hasta que la pinta platera se halla dispuesta de poder unirse de una vez con aquel metal," llegó á la siguiente conclusión: "que no obstante la preparación hecha con sal y magistral no podía salir la plata, á menos que después de agregar el azogue no se le agregase también de nuevo una porción de magistral."

(1) L. c. p. 624 y 625.

(2) Sonneschmidt. Tratado de Amalgamación en México. México, 1804, pags. 118 y 119.

Experimentos como los anteriores, y aun agregando fierro que redujera al cloruro de plata formado por la acción de los cloruros de sodio y de cobre, condujeron al Sr. V. Fernández á la misma conclusión anterior. En efecto, dice <sup>(1)</sup> este autor: "encargué, en distintas épocas, á dos beneficiadores amigos míos, de distintas "haciendas", que de un mismo "cajete" de sus respectivas oficinas sacase cada uno dos pequeñas "tortas" y pusiesen, según su costumbre, á cada torta la misma cantidad de sal y "magistral" (ó sulfato de cobre), y en todo las tratasen de la misma manera, esto es, las diesen el mismo número de "repasos," la misma pastosidad, etc., etc., exceptuando solamente el que á una no le pondrían azogue . . . de las dos tortas que cada uno manejaba, una, la que contenía azogue, servía á mis amigos para saber cuando estaban rendidas, y á mí me servía este resultado para saber que las otras contenían ya toda la plata al estado de cloruro . . . . . Ahora bien, hecho así, en dos épocas diferentes, en dos haciendas distintas, y por dos personas que ni sabían tener el mismo encargo va á verse que tuvieron el mismo resultado . . . se puso fierro, se repasaron las tortas para facilitar el contacto del fierro con el cloruro de plata, y cuando se creyó que ésta estaría libre, se añadió el azogue, se repasó de nuevo para producir la pella, en seguida se hizo una "tentadura," y no contuvo sino pizcas de plata . . . la plata no se había clorurado."

Los experimentos anteriores me parecen suficientes para probar la lentitud de la acción del cloruro de sodio y del bicloruro de cobre sobre el sulfuro de plata; y teniendo en cuenta además que el incorporo se hace el mismo día del ensalmar, ó cuando más uno ó dos días después, puede decirse que: los agentes químicos agregados á la torta en el ensalmar, y los producidos por reacción química entre los anteriores, no

(1) V. Fernández. Periódico "La Naturaleza." México. Tomo IV. 1877-79 [Apéndice] p. 10.

tienen acción sensible sobre los minerales argentíferos durante esta operación del Beneficio de Patio.

\* \* \*

Los agentes químicos que se encuentran en la torta durante el ensalmar no atacan al cuarzo ni á las arcillas; pero en cambio, obran sobre la calcita cuando este mineral forma parte de la matriz. En efecto, el sulfato de cobre y el bicloruro de cobre atacan al carbonato de cal formando un carbonato de cobre, insoluble en el agua salada, y sulfato de cal ó cloruro de calcio. Esta reacción obliga á emplear mayor cantidad de sulfato de cobre de la que se necesita para el beneficio del mineral argentífero.

Los minerales que acompañan comunmente á los de plata, como la pirita, la blenda y la galena, ejercen una acción química sobre el bicloruro de cobre, pero esta acción es sumamente lenta. En efecto, dicen los Sres. Malaguti y Durocher, que: la blenda atacada por el bicloruro de cobre entra en disolución después de ocho meses; y la acción del mismo bicloruro sobre la galena y la pirita es muy lenta. <sup>(1)</sup>

\* \* \*

Como resumen de lo anterior puedo decir que: durante el ensalmar sólo se verifican en el Beneficio de Patio las siguientes reacciones químicas: El cloruro de sodio y el sulfato de cobre forman bicloruro de cobre y sulfato de sosa, como lo indica la reacción (1). Cuando el mineral tiene calcita, entre la matriz, este carbonato se descompone al sulfato y cloruro de cobre con formación de un carbonato de cobre insoluble, y sulfato de cal ó cloruro de calcio, ocasionando la presencia de

(1) Malaguti y Durocher. L. c. pags. 250 y 251.



esta matriz mayor gasto de sulfato de cobre en el Beneficio de Patio.

*Reacciones químicas verificadas desde el incorporo hasta rendir la torta.*

En el "incorporo" se agrega mercurio á la torta en proporción de 3 á 4 kilos por cada kilo de plata contenido en la referida torta. Aceptando para el caso que estudio una cantidad intermedia, ó sea 34 kilos de mercurio por los 10.8 kilos de plata contenidos en las diez toneladas de mineral en beneficio; y dividiendo 34000 gramos entre 200.1, peso atómico del mercurio, el símbolo será:  $\frac{34000}{200.1} \text{ Hg} = 170 \text{ Hg}$ ; y por lo tanto, en las diez toneladas de mineral por beneficiar, se encontrarán al hacer el incorporo los siguientes compuestos:

Agentes químicos	{	362.1 kilos de sal marina = 6190 Na Cl.
		16.7 íd. de bicloruro de cobre = 110 Cu Cl <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O
		35.4 íd. de sulfato de sosa = 110 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10 H <sub>2</sub> O
		34 íd. de mercurio = 170 Hg.

disueltos en 3288.3 íd. de agua = Aq.

Mineral de plata: 12.4 kilos de argentita = 50 Ag<sub>2</sub>S

Estudiaré ahora la acción química de los anteriores agentes entre sí; y después, su acción sobre el mineral argentífero.

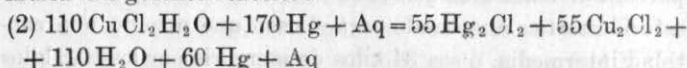
*Reacciones entre los agentes químicos que se encuentran en el Beneficio de Patio después del incorporo.*

El cloruro de sodio y el sulfato de sosa lo mismo que el sulfato de cobre no ejercen ninguna acción química sobre el mercurio, según lo he comprobado por varios experimentos. A esta misma conclusión llegó Sonneschmidt <sup>(1)</sup> experi-

[1] Sonneschmidt. L. c. pag. 167.

mentando la acción del magistral sobre el mercurio. En vista de lo anterior solo tendré que estudiar la acción del bicloruro de cobre sobre el mercurio, en presencia del cloruro de sodio y del sulfato de sosa.

El bicloruro de cobre al obrar sobre el mercurio produce protocloruro de mercurio y protocloruro de cobre, <sup>(1)</sup> como lo indica la siguiente reacción.



reacción exotérmica que desarrolla + 1529 calorías, como se ve por el siguiente cálculo:

#### ESTADO INICIAL.

$$110 (\text{Cu} + 2\text{Cl}) = 110 \text{ CuCl}_2 \text{ disuelto, desarrolla: } 110 \times 62.6 = 6886 \text{ c.}$$

$$110 (2\text{H} + \text{O}) = 110 \text{ H}_2\text{O} \text{ líquida} \quad \text{id.} \quad : 110 \times 69.0 = 7590$$

---


$$\text{Suma} = 14476$$

#### ESTADO FINAL.

$$55 (2\text{Hg} + 2\text{Cl}) = 55 \text{ Hg}_2\text{Cl}_2 \text{ sólido, desarrolla: } 55 \times 81.8 = 4499 \text{ c.}$$

$$55 (2\text{Cu} + 2\text{Cl}) = 55 \text{ Cu}_2\text{Cl}_2 \quad \text{id.} \quad \text{id.} \quad : 55 \times 71.2 = 3916$$

$$110 (2\text{H} + \text{O}) = 110 \text{ H}_2\text{O} \text{ líquida,} \quad \text{id.} \quad : 110 \times 69.0 = 7590$$

---


$$\text{Suma} = 16005$$

#### DIFERENCIA.

$$\text{Estado final} - \text{Estado inicial} = 16005 - 14476 = + 1529 \text{ calorías.}$$

Esta reacción exotérmica y no invertible se produce al poner en contacto el mercurio con una solución de bicloruro de cobre, á la temperatura ordinaria, y sin la intervención de ninguna energía extraña ó trabajo preliminar que la provoque; por cuyos motivos es una reacción necesaria.

[1] Véase Boussingault Ann. de Chim et de Phys. LI p. 847.

No obstante ser esta reacción exotérmica, no invertible y necesaria puede no ser completa, pues para que llegue á su final es indispensable la intervención de un trabajo de orden puramente físico. En efecto, al formarse los protocloruros de mercurio y cobre, por la reacción que estoy estudiando, el mercurio se colora de aplomado y aun negro al cubrirse con una película adherente formada por los protocloruros mencionados, y con especialidad por el de mercurio, película que impide el contacto entre el bicloruro de cobre y el mercurio; y por lo tanto, la reacción se suspende mientras no interviene un trabajo físico (agitación ó frotamiento) que restablezca el contacto y reproduzca las condiciones de la acción primitiva. El sistema químico formado por los cuerpos que intervienen en esta reacción no es homogéneo, según la definición de Walter Nernst, <sup>(1)</sup> sino heterogéneo, puesto que se encuentran en él: dos líquidos insolubles entre sí, y dos cuerpos sólidos; siendo los dos primeros, el mercurio y la solución de bicloruro de cobre; y los dos segundos, los protocloruros de mercurio y de cobre; y por lo tanto, la acción química en este sistema obedece, según Berthelot, <sup>(2)</sup> á leyes muy distintas de las que rigen en los sistemas homogéneos, pues las proporciones relativas no ejercen su influencia de la misma manera, sino que interviene el "principio de las superficies de separación." <sup>(3)</sup>

Muchos autores se han ocupado de determinar la velocidad de las reacciones en los sistemas químicos heterogéneos, y entre otros James Bottomley, al estudiar la ecuación de la superficie instantánea engendrada por la disolución de un sólido, llega á las siguientes conclusiones considerando este asunto químicamente. La velocidad de disolución de un sólido es proporcional á la extensión de la superficie expuesta al di-

[1] Walter Nernst. Theoretical Chemistry.

[2] L. c. Tomo II, p. 97.

[3] Annales de Chimie et de Physique [1872] 4<sup>e</sup> Serie. t. XXVI, pag. 408.

solvente, y es también una función del ácido no saturado; <sup>(1)</sup> pero para que esta conclusión sea verdadera es preciso suponer como dice el mismo autor: que el líquido esté en agitación, para que en todo tiempo pueda considerarse homogéneo; que las superficies sucesivamente expuestas á la acción del disolvente sean homogéneas, para que en todas las normales á esa superficie la acción sea igual; y por último, que la temperatura sea constante. Por lo tanto, la disolución requiere no solo la presencia de un agente capaz de formar un compuesto soluble con el sólido, sino la presencia también de algún medio que remueva continuamente el producto formado; y en caso que se forme un compuesto insoluble que cubra al sólido disminuye notablemente, dice Bottomley, <sup>(2)</sup> la velocidad de la disolución.

Los Sres. Spring y Van-Aubel expresan la velocidad de la disolución de una esfera, por la siguiente ecuación: <sup>(3)</sup>

$$V = K S_0 (A - C)^2 A^{1/2}$$

en la cual:  $V$ , es la velocidad de la solución;  $S_0$ , la superficie inicial de la esfera;  $A$ , la concentración inicial del ácido empleado;  $C$ , la cantidad de ácido consumido en la operación, y  $K$ , es una constante para una temperatura determinada, constante que Walter Nernst <sup>(4)</sup> llama coeficiente de la velocidad.

La fórmula anterior no puede aplicarse al ataque del glóbulo de mercurio por la disolución del bicloruro de cobre en las condiciones del Beneficio de Patio por varios motivos, siendo el principal que: los subcloruros que resultan de este ataque al adherirse á la superficie del glóbulo de mercurio lo cubren, é impiden su contacto con la solución de bicloruro de

[1] Memoirs and Proceedings of the Manchester Literary & Philosophical Society [1889] 4ª Serie. Tomo II, pag. 170. James Bottomley.

[2] L. c. pag. 170.

[3] Spring y Van-Aubel, Memoirs and Proceedings of the Manchester Literary & Philosophical Society [1889] 4ª Serie. Tomo II, pag. 181.

[4] L. c. pag. 359.



cobre; y por esto, la acción química se interrumpe ó se retarda, pues la agitación y frotamiento producidos por el "repaso" ni son continuos ni son perfectos.

En vista de lo anterior puedo decir que; la acción química que ejerce el bicloruro de cobre sobre el mercurio en el "incorporo" de una torta en beneficio, y que está representada por la reacción (2), es exotérmica, no invertible y necesaria, pero intermitente; y que la velocidad de esta reacción se acelera: al aumentar la superficie de los glóbulos de mercurio, por el repaso fuerte y activo; al aumentar la concentración de la solución, ó sea el número de moléculas-gramo de bicloruro de cobre contenido en un litro de solución; y al elevarse la temperatura, pues esta elevación acelera las reacciones tanto en los sistemas químicos homogéneos como en los heterogéneos. (1)

La reacción química anterior se verifica en las condiciones del Beneficio de Patio en presencia de dos compuestos en disolución: el cloruro de sodio y el sulfato de sosa; y es preciso estudiar ahora la influencia de estas dos substancias. El sulfato de sosa en las condiciones del Beneficio de Patio, y según varios experimentos que he hecho, no tienen acción sensible ni sobre el protocloruro de mercurio ni sobre el protocloruro de cobre; y por lo tanto, estudiaré solamente la acción del cloruro de sodio sobre los dos protocloruros mencionados.

\* \* \*

Según los químicos Miahle y Selmi (2) los cloruros alcalinos pueden transformar al protocloruro de mercurio en mercurio y bicloruro de mercurio. Wurtz (3) explica la descomposición anterior por la tendencia que tiene el bicloruro de mercurio á formar cloruros dobles, entre los cuales se encuentra

[1] Walter Nernst. L. c. p. 486.

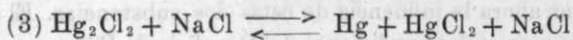
[2] Journal Pharm. 26. 108—Ann. Chym. et Phys [3] 5.177 [1842]

[3] Wurtz. Dictionnaire de Chimie.

el  $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{NaCl}$ , compuesto que se descompone fácilmente al disolverse en el cloruro de sodio, y da  $\text{HgCl}_2 \cdot \text{NaCl}$ . (1) Por último, dice Bonsdorff (2) que evaporando una solución de  $\text{NaCl}$  agitada con un exceso de  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  se forma un polvo inalterable al aire, y soluble en 0.33 partes de agua á  $15^\circ\text{C}$ , formado por  $(\text{HgCl}_2 \cdot \text{NaCl}) + 3\text{H}_2\text{O}$ .

La descomposición anterior se produce también por la acción de la luz sobre el protocloruro de mercurio, el cual se vuelve amarillo y después gris, coloración debida á la descomposición parcial en bicloruro de mercurio y mercurio metálico. (3)

Esta descomposición es limitada por la acción inversa: la formación del protocloruro de mercurio por la acción del bicloruro de este metal sobre el mercurio metálico. La reacción es invertible por lo tanto, y de acuerdo con el uso introducido por van't Hoff puede representarse así:



La descomposición del protocloruro de mercurio por el cloruro de sodio progresará hasta llegar después de cierto tiempo á un estado de equilibrio químico en el cual, la cantidad de protocloruro descompuesto sea igual á la cantidad regenerada por la reacción inversa en el mismo intervalo de tiempo; y por lo tanto, el equilibrio químico establecido en este sistema heterogéneo no es estático sino dinámico. (4)

La velocidad total de la reacción (3) será igual á la velocidad parcial de la reacción verificada de izquierda á derecha en la expresión (3), menos la velocidad parcial de la reacción inversa, ó sea la verificada de derecha á izquierda; y cuando

[1] Ann. der Chem. u Pharm. t. CIV p. 341.

[2] Wurtz. Dictionnaire de Chimie.

[3] Wurtz. Dictionnaire de Chimie.

[4] Walter Nernst. L. c. p. 487.

esta diferencia de velocidades sea igual á cero, la velocidad total será nula, y el sistema se encontrará entonces en equilibrio químico.

La elevación de la temperatura acelera notablemente las reacciones <sup>(1)</sup> y aumenta la velocidad con la cual los sistemas químicos tienden á su estado de equilibrio, <sup>(2)</sup> avanzando más la reacción en muchos casos, como en el presente, en el sentido en el cual hay absorción de calor, <sup>(3)</sup> es decir en la dirección de izquierda á derecha de la expresión (3).

La acción química de la cual me estoy ocupando, y que es conocida con el nombre de reacción Miahle, fué estudiada detalladamente por los Sres. W. Richards y H. Archibald <sup>(4)</sup> quienes dicen: que esta acción disminuye mucho con la dilución; que ni la luz ni el oxígeno son causas importantes para determinarla; que el aumento de temperatura ayuda mucho á esta descomposición; y que es una sal de mercurio al máximo la que se encuentra disuelta en la solución de cloruro de sodio, pues ni el bicromato ni el permanganato de potasa son decolorados por la referida solución, la cual precipita en blanco al tratarla por el protocloruro de estaño.

Dos interpretaciones distintas se han dado para explicar la reacción de que me ocupo. Según la opinión de algunos autores es debida á que el bicloruro de mercurio no disociable se combina con la parte no disociada del electrólito, cloruro de sodio, formando una sal doble indisociable, reacción que representa Berthelot de la siguiente manera, cuando se verifica por el ácido clorhídrico:  $Hg_2Cl_2 + n HCl = HgCl_2 + n HCl + Hg$  Es evidente dice este autor que  $Hg_2Cl_2 = HgCl$  (sólido) + Ag (líquido) absorbe 19 calorías, y supone que la reacción se ve-

[1] Spring. Zeitsch. phys. Chem. 1888. 2. p. 13.

[2] Walter Nernst. L. c. p. 568.

[3] Walter Nernst. L. c. p. 566.

[4] W. Richards y H. Archibald. Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences. 37, p. 345 [1902].

rifica por la formación del clorhidrato de cloruro de mercurio, que desprenderá más de 19 calorías. <sup>(1)</sup> Según otros autores la reacción se verifica porque el bicloruro de mercurio se combina con el "ion" cloro, y forma un "ion" complejo.

Para resolver cual de las dos interpretaciones anteriores es la más aceptable, los Sres. Richards y Archibald <sup>(2)</sup> hicieron las medidas de conductibilidad electrolítica; pues si se acepta la primera explicación, ó sea la formación de una sal doble indisociable, la conductibilidad de la solución de cloruro de sodio debe disminuir considerablemente con la adición del bicloruro de mercurio. Estas medidas de conductibilidad ejecutadas por los referidos autores indicaron que no hay esa disminución notable con la adición del bicloruro de mercurio, sino que es insignificante. Este mismo resultado obtuvieron los Sres. Le Blanc y Noyes <sup>(3)</sup> operando con el ácido clorhídrico en vez del cloruro de sodio, y dicen que: la concentración del "ion" hidrógeno no disminuye con la adición del bicloruro de mercurio. Los experimentos anteriores indican que no es una sal doble la formada por la descomposición del protocloruro de mercurio por el cloruro de sodio, no es un cloromercurato como lo llama Wurtz, <sup>(4)</sup> sino que el bicloruro de mercurio se une al "ion" cloro y forma un compuesto altamente ionizado. Los Sres. Le Blanc y Noyes creen que en una solución diluída conteniendo un exceso de electrólito soluble el nuevo "ion" es bivalente, formado por la reacción  $2\text{Cl}' + \text{HgCl}_2 = \text{HgCl}''$ .

La descomposición del protocloruro de mercurio por el ácido clorhídrico la representan los Sres. Richard y Archibald <sup>(5)</sup> de la siguiente manera:

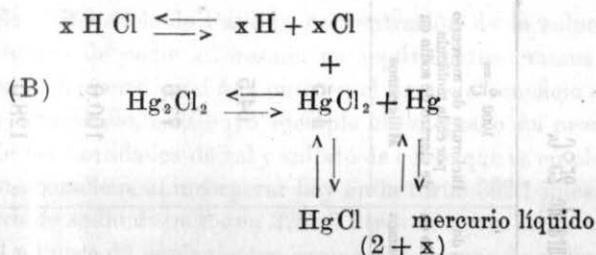
[1] Berthelot. Bull. Soc. Ch [2] XXXV, p. 291 [1881].

[2] L. c. p. 355.

[3] Le Blanc y Noyes. Zeitschr. phys. Chem. 6. 389 [1890].

[4] Wurtz. Dictionnaire de Chimie.

[5] Richard y Archibald. L. c. pag. 356.



y dicen los mismos autores: que la acción de los cloruros disueltos sobre el calomel no es catalítica sino que resulta del establecimiento de un equilibrio definido; y que la extensión de la reacción en soluciones no muy concentradas es aproximadamente una simple función del cuadrado de la concentración del "ion" cloro. <sup>(1)</sup>

Las medidas directas de la extensión de esta reacción las hicieron los Sres. Richard y Archibald <sup>(2)</sup> colocando un exceso de calomel químicamente puro en varios tubos de vidrio perfectamente limpios, y vertiendo en cada uno de estos sobre 50 c. c. de solución de cloruro de sodio puro. Después de 5 ó 6 horas de agitación á la temperatura de  $25^\circ\text{C} \pm 0.05^\circ$ , abrían uno de los tubos, filtraban la solución mercurial, precipitaban el mercurio con hidrógeno sulfurado, lavaban el precipitado con alcohol y sulfuro de carbono, repetían el lavado con alcohol, secaban el sulfuro de mercurio á  $100^\circ\text{C}$  y lo pesaban. Después de transcurrida otra hora destapaban otro tubo, y procedían como dije antes, encontrando que á las 7 ú 8 horas de agitación no se observaba ya ningún cambio, no aumentaba la cantidad de mercurio en la disolución; y por lo mismo, es evidente que: después de transcurrido este tiempo se establece un equilibrio químico, y la reacción no puede llamarse catalítica.

Los resultados obtenidos por los experimentos anteriores son los que constan en el cuadro adjunto:

[1] Richard y Archibald L. c. p. 361.

[2] Richard y Archibald. L. c. pags. 349-350.



Cloruro de mercurio encontrado en la solución de cloruro de sodio a la temperatura de 25°C.

Peso de la solución Gramos	Volumen de la solución c. c.	Peso del sulfuro de mercurio encontrado Miligramos	Peso del bicloruro de mercurio en un litro de solución Gramos	a = Peso medio del bicloruro de mercurio en un litro de solución Gramos	C = Concentración de la solución de cloruro de sodio en Equivalentes-gramos	1000 $\frac{a}{C}$ = Bicloruro de mercurio por cada molécula de cloruro de sodio en Miligramos
64.5	62.0	2.2	0.041	0.041	1.0	41.5
66.1	63.5	2.3	0.042	0.129	2.0	64.5
65.9	61.1	6.8	0.130	0.194	2.5	77.6
80.3	74.5	8.2	0.128	0.380	3.8	100.0
75.4	68.8	11.4	0.194	0.643	5.0	128.0
83.0	75.7	12.6	0.194			
73.8	64.6	21.1	0.382			
80.3	70.3	22.8	0.379			
58.7	49.4	27.2	0.642			
69.7	58.8	32.5	0.644			

En el Beneficio de Patio la concentración de la solución de cloruro de sodio expresada en equivalentes-gramos es aproximadamente igual á 2, pues en el caso de beneficio que estoy estudiando, para cuyo ejemplo he aceptado un promedio de las cantidades de sal y sulfato de cobre que se emplean en este beneficio, al incorporar hay en la torta: 362.1 kilos de cloruro de sodio disueltos en 3288.3 litros de agua; por lo mismo el número de equivalentes-gramos de cloruro de sodio en un litro de agua será:

$$\frac{362100^{\text{gr}}}{58.5} : 3288.3 : : x : 1 \quad x = 1.88$$

equivalente NaCl =  $\frac{362100^{\text{gr}}}{58.5}$

Para esta concentración, é interpolando en la tabla anterior, puede decirse que: en el Beneficio de Patio por cada litro de solución de cloruro de sodio habrá cuando más 118 miligramos de bicloruro de mercurio disuelto; y por lo tanto, en los 3288.3 litros del caso que estudio habrá aproximadamente: 388 gramos de bicloruro de mercurio ( $1.4 \text{ HgCl}^2$ ), cantidad que para formarse según la reacción (3), requiere 674 gramos de protocloruro de mercurio ( $1.4 \text{ Hg}^2 \text{Cl}^2$ ).

La cantidad de bicloruro de mercurio disuelto no puede pasar en el Beneficio de Patio de 118 miligramos por litro, porque esta cantidad indica el límite de la extensión de la reacción (3) de izquierda á derecha á la temperatura y concentración ya indicados, y al llegar á este límite se establecerá el equilibrio químico ya estudiado. En cambio, si la temperatura se eleva aumentará la cantidad de bicloruro de mercurio en la solución, como se ve por los siguientes datos: calentando á 40 ó 50°C por varias horas 25 partes de protocloruro de mercurio con una solución de 100 partes de cloruro de sodio en 833 de agua, concentración que en equivalentes-gramos es igual á 2, se forman 0.33 partes de bicloruro de mercurio, es decir, 330 miligramos por cada litro de solución; pero si se hace hervir una parte de protocloruro de mercurio con una solución

de una parte de cloruro de sodio, y después de algún tiempo se quita esta solución reemplazándola por una de cloruro de sodio igual á la primera, se hace hervir de nuevo y se repiten estas operaciones diez veces, todo el protocloruro de mercurio será descompuesto. <sup>(1)</sup>

Por los datos anteriores se comprende: que la descomposición del protocloruro de mercurio por el cloruro de sodio progresa al aumentar la temperatura; y que eliminando de la solución el bicloruro de mercurio á medida que se forme la descomposición avanza hasta llegar á ser completa, pues el equilibrio químico ya estudiado se trastorna al eliminarse por cualquier motivo el bicloruro de mercurio, y una nueva cantidad de protocloruro se descompondrá para restablecer el equilibrio; y al eliminarse el nuevo bicloruro formado se repetirá la operación anterior, y seguirá hasta la descomposición total del protocloruro de mercurio. En el Beneficio de Patio, y por las razones que indicaré más adelante, la descomposición anterior, indicada por la reacción (3), tiende á ser completa.

Conocida ya la acción del cloruro de sodio sobre el protocloruro de mercurio, paso á estudiar la acción del mismo cloruro de sodio sobre el protocloruro de cobre.

\* \* \*

El protocloruro de cobre se disuelve en la solución de cloruro de sodio como lo indican los siguientes datos: <sup>(2)</sup> La solución saturada de cloruro de sodio disuelve: 16.9% á 90°C, 11.9% á 40°C, y 8.9% de protocloruro de cobre á 11°C. Una solución de 15 partes de cloruro de sodio en 100 de agua disuelve: 10.3% á 90°C, 6% á 40°C y 3.6% á 14°C. Una solución de 5 partes de cloruro de sodio en 100 de agua disuelve 2.6%

[1] Arthur M. Comey, Dictionary of Chemical Solubilities inorganic. Londres [1896] pag. 226.

[2] Arthur M. Comey. L. c. pag. 135.

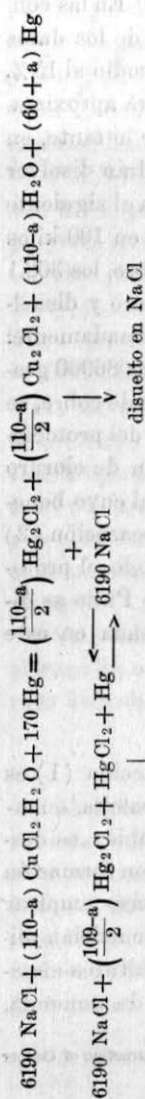
á 90° y 1.1 % de protocloruro de cobre á 40°C. <sup>(1)</sup> En las condiciones del Beneficio de Patio puede aceptarse de los datos anteriores el relativo á la solución de cloruro de sodio al 15 %, y aceptando la temperatura de 14°C, se disolverá aproximadamente el 3.6 % de protocloruro de cobre; y por lo tanto, en el caso de beneficio que estoy estudiando se podrán disolver 86.9 kilos de protocloruro de cobre como lo indica el siguiente cálculo. Si 15 kilos de cloruro de sodio disueltos en 100 kilos de agua disuelven 3.6 kilos de protocloruro de cobre, los 362.1 kilos de sal contenidos en la torta en el incorporo y disueltos en 3288.3 kilos de agua disolverán aproximadamente:  $15 : 3.6 : : 362.1 : x = 86.9$  kilos. Dividiendo estos 86900 gramos entre 197.56, peso molecular del protocloruro de cobre, se obtiene el número 440; y por lo tanto, la fórmula del protocloruro de cobre que puede disolverse en la solución de cloruro de sodio contenida en las 10 toneladas de mineral cuyo beneficio estudio será  $440 \text{ Cu}_2\text{Cl}_2$ ; y como según la reacción (2) solo se forman 55  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ , puede decirse que: todo el protocloruro de cobre que se forma en el Beneficio de Patio se disuelve en la solución de cloruro de sodio empleada en este sistema metalúrgico.

\* \* \*

El bicloruro de cobre formado según la reacción (1) es descompuesto en parte, como dije antes, por la calcita, cuando este mineral se encuentra como matriz, y también es descompuesto por otros minerales, como la galena, con formación de sulfuro de cobre, <sup>(2)</sup> razón por la cual es preciso emplear mayor cantidad de sulfato de cobre cuando se benefician minerales argentíferos que contienen otros varios sulfuros metálicos. Por otra parte, el desgaste de los aparatos de molienda,

[1] Véase también Dr. Sterry Hunt. "A new Process for the Extraction of Copper from its Ores." Folleto.

[2] Malaguti y Durocher. L. c. p. 570 [nota] y 571. 627. 628.



cuando son estos de acero, introduce en las lamas cierta cantidad de fierro, metal que precipita al cobre del bicloruro de cobre:  $\text{CuCl}_2 + \text{Fe} = \text{FeCl}_2 + \text{Cu}$ .<sup>(1)</sup> La cantidad de bicloruro de cobre descompuesta por las reacciones anteriores varía mucho como se comprende con facilidad; y solamente una análisis cuantitativa, ó experimentos en cada caso, podrán indicar cual sea esa cantidad, que yo designaré por la letra  $x$ , y  $\frac{x}{134.23} = a$  será el número de moléculas de bicloruro de cobre descompuesto por las reacciones referidas.

En vista de lo anterior, las reacciones químicas entre los agentes que se encuentran en el Beneficio de Patio después del incorporo, pueden representarse aproximadamente de la manera que se ve al margen:

\*  
\*  
\*

En resumen: por la acción química del bicloruro de cobre sobre el mercurio se forman protocloruro de mercurio y protocloruro de cobre; el primero, en presencia de un exceso de sal marina, y por una reacción invertible en equilibrio químico, se descompone en mercurio metálico y bicloruro de mercurio que queda disuelto, sin exceder la cantidad de este último en las condiciones normales del Beneficio

[1] Véanse reacciones [24] y [R].



de Patio de 118 miligramos por cada litro de solución de cloruro de sodio; y el protocloruro de cobre se disuelve en la solución de cloruro de sodio sin atacar al bicloruro de mercurio. Por último, el sulfato de sosa no interviene en ninguna reacción química de este sistema metalúrgico

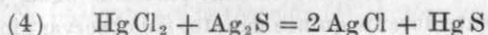
*Reacciones entre el sulfuro de plata y los agentes químicos que se encuentran en el Beneficio de Patio después del incorporo.*

Después del "incorporo" son tres los agentes químicos que pueden obrar sobre el mineral argentífero: el protocloruro de mercurio, el protocloruro de cobre y el mercurio, agentes químicos que se encuentran en presencia de un exceso de cloruro de sodio. Me ocuparé por separado de la acción de cada uno de estos protocloruros sobre el sulfuro de plata, en presencia del cloruro de sodio y del mercurio.

El protocloruro de mercurio, como dije ya, se descompone por la acción del cloruro de sodio disuelto, en bicloruro de mercurio y mercurio metálico.

(Reacción (3)):  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{NaCl} \rightleftharpoons \text{HgCl}_2 + \text{Hg} + \text{NaCl}$

Ahora bien, el bicloruro de mercurio ataca fácilmente al sulfuro de plata, y forma: cloruro de plata y sulfuro de mercurio.



Esta reacción es exotérmica y desarrolla + 15.6 calorías, como se ve por el siguiente cálculo:

ESTADO INICIAL:

(Hg + 2 Cl) = HgCl<sub>2</sub> disuelto, desprende: 59.6

(2 Ag + S) = Ag<sub>2</sub>S sólido, id. 3.0

Suma = + 62.6

## ESTADO FINAL:

$2 (\text{Ag} + \text{Cl}) = 2 \text{AgCl}$ sólido, desprende:	2 × 29.2 = 58.4
$(\text{Hg} + \text{S}) = \text{HgS}$ id. id.	19.8
	Suma = + 78.2

## DIFERENCIA:

Estado final — Estado inicial = 78.2 — 62.6 = + 15.6 calorías.

Esta reacción se verifica á la temperatura ordinaria, á la cual operé en muchos experimentos que he ejecutado de la siguiente manera. Coloqué en un vaso sulfuro de plata natural ó artificial y una solución de bicloruro de mercurio químicamente puro; después de algunas horas de contacto filtré el contenido del vaso; lavé con agua el residuo que quedó en el filtro, y lo traté después por amoníaco. En esta solución amoniacal encontré el cloruro de plata, el cual se precipitó al tratar la solución por el ácido azótico, después de haber expulsado por ebullición la mayor parte del amoníaco. El residuo que quedó en el filtro después del lavado con amoníaco lo analicé, siguiendo el método indicado por los Sres. Malaguti y Durocher, <sup>(1)</sup> con objeto de ver si existía en este residuo alguna cantidad de plata metálica. Con este objeto, traté el residuo por ácido azótico, diluido en ocho partes de agua, y calenté suavemente durante quince minutos sin observar ningún desprendimiento gaseoso; dejé enfriar, filtré, y evaporé la solución para que se desprendiera la mayor parte del ácido azótico; traté luego el líquido por unas gotas de clorhídrico, y no se formó ningún precipitado ni después de transcurrido mucho tiempo. En el residuo del tratamiento por el ácido azótico diluido encontré: sulfuro de plata, que aun no había sido atacado por el bicloruro de mercurio, y que se disolvió con sepa-

[1] L. c. pag. 545 [nota].

ración de azufre en el ácido azótico concentrado; y sulfuro de mercurio negro que quedó insoluble en el ácido anterior, pero que se disolvió en ácido clorhídrico agregando algunos cristales de clorato de potasa, solución ésta en la cual comprobé la presencia del mercurio tratándola por el protocloruro de estaño.

Resultados iguales á los anteriores he obtenido varias veces al tratar el sulfuro de plata natural ó artificial por el protocloruro de mercurio puro, en presencia del cloruro de sodio en solución; y lo cual se explica fácilmente, puesto que este cloruro descompone al protocloruro de mercurio con formación de bicloruro del mismo metal (reacción (3)).

La reacción (4) no es invertible, al menos en las condiciones del Beneficio de Patio, pues los experimentos de los Sres. Maluguti y Durocher <sup>(1)</sup> indican que no se descompone el cloruro de plata disuelto en amoníaco ó thiosulfato de sosa ni por el sulfuro de mercurio natural, ni por el vermellón sublimado, ni por el cinabrio artificial sublimado, resultados que he podido comprobar por varios experimentos, y empleando también la disolución de cloruro de plata en el cloruro de sodio. Por lo tanto, siendo la reacción (4) exotérmica, no invertible, y verificándose á la temperatura ordinaria, sin la intervención de ninguna energía extraña que la provoque, puede decirse que: es una reacción necesaria.

No obstante ser la reacción (4) exotérmica, no invertible y necesaria, es intermitente, pues el cloruro de plata al formarse impide el contacto perfecto entre el bicloruro de mercurio y el sulfuro de plata; y para que la reacción continúe es necesaria la intervención de un trabajo físico que restablezca este contacto, y con él las condiciones de la acción primitiva. Según esto, y por las mismas razones que indiqué al estudiar la reacción (2), solo puedo decir que la velocidad de la acción

[1] L. c. pag. 278.

química que estoy estudiando aumentará: con la frecuencia y perfección del "repaso," con la finura de la molienda, pues con esta mayor subdivisión del sulfuro de plata aumentará la superficie de contacto; y por último, con la elevación de la temperatura y con la concentración del bicloruro de mercurio, aunque ésta solo puede llegar á ser en el Beneficio de Patio de 118 miligramos por litro, ó sea, cuatro diezmilésimos de la solución normal, molécula-gramo, de bicloruro de mercurio.

La reacción (4) se verifica en el Beneficio de Patio en presencia de un exceso de cloruro de sodio y de mercurio, y en presencia también del protocloruro de cobre disuelto en el cloruro de sodio; y hay necesidad de estudiar la acción química de estas substancias sobre el cloruro de plata y el sulfuro de mercurio producidos por la reacción (4).

\* \* \*

La solución de cloruro de sodio disuelve al cloruro de plata como lo indican los siguientes datos. <sup>(1)</sup>

Cloruro de sodio Gramos	Disuelto en agua C. C.	A la temperatura de °C	Disuelve cloruro de plata Miligramos
100	280	15	485
100	620	15	15
100	280	109	2170
100	620	104	774

La solubilidad del cloruro de plata en la solución del cloruro de sodio aumenta notablemente con la elevación de temperatura, y disminuye con rapidez al diluirse la solución del cloruro de sodio.

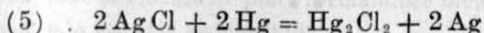
(1) Arthur M. Comey. L. c. pag. 371-373.

En las condiciones del Beneficio de Patio, tanto por la concentración de la solución del cloruro de sodio, como por la temperatura, puede aceptarse el primer dato del cuadro anterior como aproximado, y por lo tanto, si 100 gramos de cloruro de sodio en esas condiciones, pueden disolver 485 miligramos de cloruro de plata, 362100 gramos de cloruro de sodio contenidos después del incorporo en las diez toneladas de mineral, cuyo beneficio estudio, disolverán:....  
 $100 : 0.485 : : 362100 : x = 1756$  gramos de cloruro de plata, cuya fórmula será  $\frac{1756}{143.38} \text{ Ag Cl} = 12 \text{ Ag Cl}$ .

El cloruro de sodio no ejerce ninguna acción química sobre el sulfuro de mercurio en las condiciones del Beneficio de Patio.

\* \* \*

El mercurio descompone al cloruro de plata disuelto en la solución de cloruro de sodio formándose protocloruro de mercurio; y la plata que queda libre, se amalgama con el exceso de mercurio.



Esta reacción es exotérmica y desprende + 23.4 calorías como lo indica el siguiente cálculo.

ESTADO INICIAL.

$$2 (\text{ Ag} + \text{ Cl}) = 2 \text{ Ag Cl sólido, desarrolla: } 2 \times 29.2 = 58.4$$

ESTADO FINAL.

$$(2 \text{ Hg} + 2 \text{ Cl}) = \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \text{ sólido, desarrolla: } \dots\dots\dots 81.8$$

DIFERENCIA.

Estado final — Estado inicial = 81.8 — 58.4 = 23.4 calorías.

Esta reacción química exotérmica y que se verifica á la



temperatura ordinaria es muy lenta, como se comprende por los siguientes datos. <sup>(1)</sup> Manteniendo en agitación durante 50 horas mezclas formadas por: 0.<sup>gr</sup>130 de cloruro de plata (= = 0.<sup>gr</sup>100 de plata metálica) disuelto en 150 c. c. de agua salada y 20.<sup>gr</sup> de mercurio, se amalgama el 46.1 % de la plata contenida en el cloruro de este metal. Empleando la mitad de la cantidad de cloruro de plata antes indicada se amalgama solo el 7.5 % de la plata contenida; y reduciendo el cloruro de plata por el mercurio sin la intervención del cloruro de sodio, sino variando la cantidad de mercurio, solo se amalgama del 1.4 al 21.8 % de la plata contenida, después de 30 horas de rotación á 25 vueltas por minuto. Según Fischer, <sup>(2)</sup> el cloruro de plata en presencia del agua se reduce por el mercurio, pero espacio y de una manera imperfecta.

Conocida ya la acción muy lenta que ejerce el mercurio sobre el cloruro de plata estudiaré ahora la acción del protocloruro de cobre sobre el cloruro de plata, en presencia del cloruro de sodio y del mercurio.

\* \* \*

Los Sres. Malaguti y Durocher <sup>(3)</sup> dicen que: el protocloruro de cobre reduce facilmente y á la temperatura ordinaria al cloruro de plata, con formación de subcloruro de plata y bicloruro de cobre. Los mismos señores dicen que: haciendo obrar dos soluciones hechas por separado de cloruro de plata y de protocloruro de cobre no se ha encontrado el subcloruro de plata; pero poniendo en contacto con cloruro de plata en polvo una disolución de protocloruro de cobre en sal marina, cualquiera que sea el grado de su concentración, se encuentra al cabo de varios días la prueba de la formación del sub-

(1) Malaguti y Durocher. L. c. pag. 510 y 497.

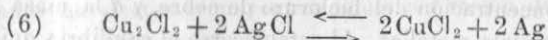
(2) Fischer. Das Verhältniss der Chemisch. Verwandtschaft zur galvanisch Electricität p. 116 y 119 (1830).

(3) L. c. p. 513.

cloruro de plata. <sup>(1)</sup> Por otra parte, dice el Sr. Percy<sup>(2)</sup> que: cuando se mezclan en proporciones convenientes las soluciones amoniacales de protocloruro de cobre y de cloruro de plata se precipita inmediatamente toda la plata al estado metálico, con formación de bicloruro de cobre. El resultado es el mismo continúa diciendo el Sr. Percy cuando solo uno de los cloruros está disuelto en amoníaco, ó cuando se mezcla la solución amoniacal de uno de los cloruros con el otro cloruro disuelto en cloruro de sodio; pero si los dos cloruros están disueltos en soluciones de cloruro de sodio y se mezclan las soluciones, la acción es tan pequeña, dice Karsten, <sup>(3)</sup> como si tuviera lugar en presencia del agua solamente.

Para poder concluir cual es la acción que ejerce el protocloruro de cobre sobre el cloruro de plata en las condiciones del Beneficio de Patio, es decir, en presencia de un exceso de mercurio y de una solución de cloruro de sodio, doble de la normal, debo estudiar en detalle esta reacción y también las autorizadas opiniones que acabo de indicar.

El protocloruro de cobre, en determinadas condiciones, descompone al cloruro de plata formándose bicloruro de cobre y quedando la plata en libertad.



Esta reacción invertible y sujeta á las leyes del equilibrio químico es semejante á la precipitación del cobre metálico por la acción del protocloruro de fierro en solución acuosa sobre el bicloruro de cobre, reacción ésta invertible también, y perfectamente estudiada por H. C. Biddle.<sup>(4)</sup>

La reacción (6) al verificarse de izquierda á derecha es endotérmica y absorbe 4.4 calorías, como se ve por el siguiente cálculo.

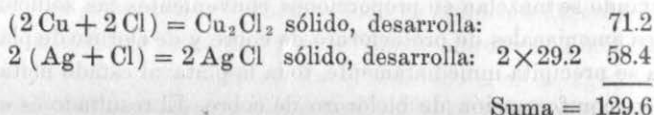
[1] Malaguti y Durocher. L. c. p. 515.

[2] L. c. pag. 90.

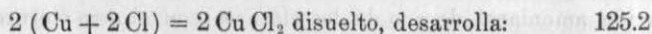
[3] Karsten. Archiv, 2 serie, 25, p. 183 y Percy L. c. pag. 91.

[4] H. C. Biddle. Amer. Chem. Jour. XXVI. p. 379 [1901].

## ESTADO INICIAL.



## ESTADO FINAL.



## DIFERENCIA.

Estado final — Estado inicial =  $125.2 - 129.6 = -4.4$  calorías.

Al verificarse la reacción (6) de derecha á izquierda será exotérmica y desprenderá + 4.4 calorías.

La velocidad de la reacción (6) al verificarse de izquierda á derecha será:  $v = k. a. b.$  <sup>(1)</sup> en la cual  $a$  es la concentración del protocloruro de cobre disuelto,  $b$  es la concentración de la solución de cloruro de plata, y  $k$  es el coeficiente de la velocidad, ó sea una constante para la temperatura á la cual se verifica la descomposición. La velocidad de la reacción al verificarse de derecha á izquierda será:  $v' = k'. c. d.$  en la cual,  $c$  es la concentración del bicloruro de cobre, y  $d$  la masa activa de la plata metálica. Al establecerse el equilibrio químico, es decir, cuando el cambio de izquierda á derecha es compensado por el cambio de derecha á izquierda, las velocidades anteriores serán iguales y la velocidad total de la reacción será igual á cero, es decir:  $V = v - v' = k. a. b. - k'. c. d. = 0$ ; y la velocidad con la cual tenderá la descomposición del cloruro de plata para alcanzar este equilibrio puede representarse en cualquier momento por la ecuación:  $V = k. a. b. - k'. c. d.$

La ecuación de este equilibrio químico es la siguiente:

$$(7) \quad C = \frac{k}{k'} = \frac{c d}{a b}, \text{ en la cual, } C \text{ es el coeficiente de equi-}$$

(1) Nernst. L. c. pag. 359

libro según la designación de Nernst. <sup>(1)</sup> Según esta ecuación la precipitación de la plata será favorecida por el aumento de la concentración del protocloruro de cobre  $a$  y del cloruro de plata  $b$ , y por la disminución de la concentración del bicloruro de cobre  $c$ ; por lo tanto, la dirección en la cual se verificará la reacción invertible (6) dependerá de las concentraciones relativas de los cloruros que en ella intervienen, conclusión ésta igual á la obtenida por Biddle, después de estudiar la reducción del bicloruro de cobre por el protocloruro de fierro, y que expresa en los siguientes términos: "The precipitation of metallic copper by solutions of ferrous salts is a reversible action, whose direction in any case is determined by the relative concentration of the ferrous, ferric and copper ions." <sup>(2)</sup>

En vista de lo anterior puedo decir que: si en la solución existe una cantidad apreciable de bicloruro de cobre, ó no se descompone inmediatamente el que se forma según la reacción (6), la plata no se precipitará, porque este metal es fácilmente clorurado por el bicloruro de cobre en solución; pero si en la solución existe poco bicloruro de cobre, es decir, que sea muy poco concentrada, y esta concentración no aumenta por la reacción (6), la plata se precipitará con una velocidad tanto mayor cuanto mayor sea la concentración del protocloruro de cobre.

Conocido lo anterior es ya muy fácil explicar los resultados obtenidos en los experimentos que mencioné antes. En efecto, si el protocloruro de cobre y el cloruro de plata se encuentran en contacto solamente y en presencia del agua, ó están disueltos en cloruro de sodio, la precipitación de la plata será nula ó insignificante como dice Karsten, porque en este caso la reacción (6) al verificarse de izquierda á derecha tiende á aumentar la concentración del bicloruro de cobre, el cual no se descompone ni por la acción del agua ni por la del clo-

(1) Nernst. L. c. pag. 365.

(2) Biddle. L. c. pag. 380.

ruro de sodio; y por lo tanto, según las conclusiones anteriores, la descomposición del cloruro de plata no se verificará aun cuando permanezca mezclado con el protocloruro de cobre por tiempo indefinido, ni aun elevando la temperatura. (1) Si el cloruro de plata y el protocloruro de cobre están disueltos en amoníaco y se mezclan las dos soluciones, ó si uno de estos cloruros está disuelto en amoníaco y el otro en cloruro de sodio y se mezclan estas soluciones; ó por último, si uno está sólido y el otro cloruro disuelto en amoníaco, la precipitación de la plata será inmediata y completa, como dice Percy; y esto se explica fácilmente porque en todos estos casos se encuentra el amoníaco en la solución, y al producirse el bicloruro de cobre conforme á la reacción (6) verificada de izquierda á derecha será descompuesto este bicloruro por el amoníaco con formación de una sal básica de cobre, (2) que no ataca á la plata metálica; y por lo mismo, no aumentará la concentración del bicloruro de cobre, y la reacción (6) tenderá sin límite hacia la precipitación completa de la plata contenida en el cloruro de este metal si el amoníaco está en exceso.

Las observaciones de los Sres. Malaguti y Durocher relativas á la reacción (6) se explican fácilmente; y en cambio, las razones que indican estos señores para fundar la formación del subcloruro de plata están muy lejos de ser concluyentes, como dice Percy al referirse á ellas: "evidence which appears to me to be far from conclusive." (3) En efecto, dicen estos señores que el experimento se ejecuta así: se colocan en un frasco protocloruro de cobre, cloruro de plata y agua; después de algunos minutos se decanta el agua; se trata el residuo por amoníaco; se lava con solución amoniacal hasta que filtre ésta incolora; y finalmente se lava con agua pura. Por este tratamiento se obtiene un residuo de plata metálica

(1) Véase Percy. L. c. p. 91.

(2) Wurtz. Dictionnaire de chimie.

(3) Percy. L. c. pag. 91.



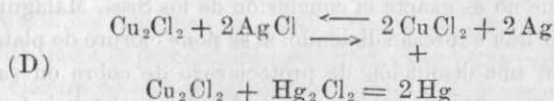
finamente dividida. Esta fina división de la plata obtenida es lo que hace creer á estos señores que el cloruro de plata se reduce á subcloruro, pues dicen que: no hay otro motivo para que la plata quede tan subdividida, y tal como resulta por la precipitación de una solución. Esta razón como se ve es muy deficiente para fundar la formación del subcloruro de plata; y más aún, cuando en realidad en el experimento así ejecutado la plata se precipita de una solución, En efecto, entre tanto se encontraron en contacto el cloruro de plata y el protocloruro de cobre en presencia solamente del agua ó de la solución de cloruro de sodio no hubo ninguna reducción, por los motivos ya indicados; pero al tratar el residuo por amoníaco, se disolvieron los dos cloruros, y de esta solución se precipitó inmediatamente la plata metálica por estar el amoníaco presente, descomponiendo al bicloruro de cobre. Se ve por esto que no es exacta la conclusión de los Sres. Malaguti y Durocher que expresan diciendo: si se pone cloruro de plata en polvo en una disolución de protocloruro de cobre en sal marina se encuentra al cabo de varios días la prueba de la formación del subcloruro de plata, pues no se verifica ninguna reacción sino hasta que se hace intervenir el amoníaco, lavando con éste el residuo formado por el cloruro de plata y el protocloruro de cobre que queda adherido.

Explicados ya satisfactoriamente, según creo, los diversos resultados de los experimentos hechos por los autores que mencioné antes debo estudiar ahora el asunto principal, cual es: si en las condiciones del Beneficio de Patio se verifica la reducción del cloruro de plata por el protocloruro de cobre.

En las condiciones normales del Beneficio de Patio el protocloruro de cobre reduce al cloruro de plata de la misma manera que se verifica esta reacción cuando los cloruros mencionados están disueltos en el amoníaco. En efecto, en el Beneficio de Patio los dos cloruros están disueltos en la solución de cloruro de sodio, y el mercurio que se encuentra en

exceso desempeña el mismo papel que el amoníaco; pues al verificarse la reacción (6) de izquierda á derecha el bicloruro de cobre que se forma en descompuesto inmediatamente por el mercurio, y conforme á la reacción (2) se formará protocloruro de mercurio y protocloruro de cobre; por lo mismo, no disminuirá la concentración del protocloruro de cobre, y no aumentará la concentración del bicloruro de este metal. El equilibrio indicado por la reacción (6) será trastornado al descomponerse el bicloruro de cobre y una nueva cantidad de cloruro de plata será reducida, acciones que continuarán repitiéndose hasta la completa precipitación de la plata contenida en el cloruro de este metal.

La reacción (6), en presencia del mercurio en exceso, como se verifica en el Beneficio de Patio, puede representarse por la siguiente expresión:



Como se ve, el mercurio en exceso es el agente que permite la reducción anterior del cloruro de plata, y la plata precipitada se unirá al exceso de mercurio para formar una amalgama. Esta conclusión ha sido comprobada entre otros experimentos por los de Sonneschmidt, quien dice: no puede reducir al cloruro de plata "el azogue por sí sólo, ni aun acompañado de magistral, ni aun la sal solo con el azogue; pero se reduce con facilidad después de agregar sal y magistral,"<sup>(1)</sup> es decir, cuando se forma el protocloruro de cobre.

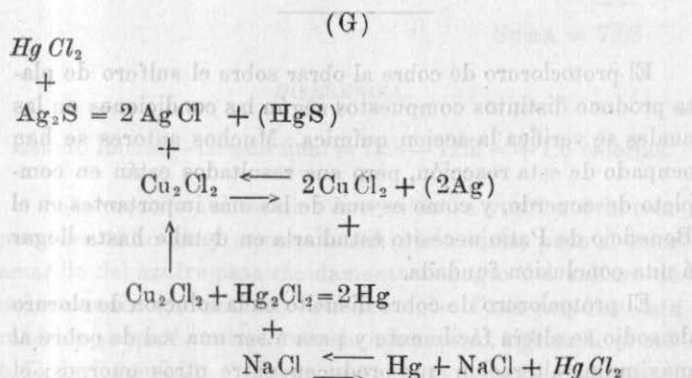
El protocloruro de mercurio formado por las reacciones (D) será descompuesto por el cloruro de sodio, conforme á la reacción (3), y se regenerará el bicloruro de mercurio, el cual atacará á otra porción del sulfuro de plata según la reacción (4).

(1) Sonneschmidt. L. c. pag. 204 y también pags. 197 y 198.





Como el sulfato de sosa y el bicloruro de mercurio no tienen acción química sobre el cloruro de plata <sup>(1)</sup> ni sobre el sulfuro de mercurio, he concluído el estudio de la acción del bicloruro de mercurio sobre el sulfuro de plata en presencia del cloruro de sodio, del protocloruro de cobre y del mercurio, acción que puede representarse en resumen, como sigue:



Como se ve por la expresión anterior: la molécula de bicloruro de mercurio que ataco á una molécula de argentita es regenerada al final de las reacciones; la molécula de protocloruro de cobre necesaria para la descomposicion de dos moléculas de cloruro de plata también se regenera por la siguiente reacción; y por lo tanto: el sistema vuelve á sus condiciones primitivas; y las reacciones representadas por la expresion (G) seguirán repitiéndose mientras exista sulfuro de plata en la torta, y siempre que ésta no se caliente. Por las reacciones (G) se ve que: por cada dos moléculas de plata puestas en libertad (215.86 gramos de plata) se transforma en sulfuro una molécula de mercurio (200.10 gramos de mercurio); y por lo

(1) Arthur M. Comey. L. c. pag. 373.

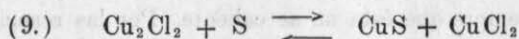


mismo, puede decirse que; por estas reacciones, el "consumido" de mercurio en peso es aproximadamente igual á la plata amalgamada.

Estudiada ya la accion del protocloruro de mercurio sobre el sulfuro de plata, en las condiciones del Beneficio de Patio, paso á estudiar la accion del protocloruro de cobre sobre el mismo sulfuro de plata.

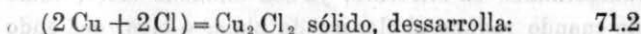
El protocloruro de cobre al obrar sobre el sulfuro de plata produce distintos compuestos según las condiciones en las cuales se verifica la accion química. Muchos autores se han ocupado de esta reacción, pero sus resultados están en completo desacuerdo, y como es una de las más importantes en el Beneficio de Patio necesito estudiarla en detalle hasta llegar á una conclusion fundada.

El protocloruro de cobre disuelto en la solucion de cloruro de sodio se altera fácilmente y pasa á ser una sal de cobre al máximum, alteracion que producen entre otros cuerpos; el cloro; ó el azufre, en presencia del amoniaco. Al combinarse con el cloro el protocloruro de cobre se convierte fácilmente en bicloruro del mismo metal, accion química de la cual depende como dije antes la reduccion del cloruro de plata á plata metálica en presencia del amoniaco ó del mercurio en exceso. En presencia del azufre el protocloruro de cobre en solucion amoniacal se transforma en bicloruro de cobre, que descompone el amoniaco y se forma protosulfuro de cobre.

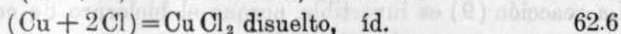
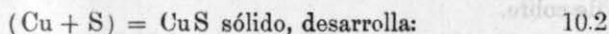


Esta reacción al verificarse de izquierda á derecha es exotérmica y desarrolla + 1.6 calorías, como se ve por el siguiente cálculo:

## ESTADO INICIAL.



## ESTADO FINAL.



$$\text{Suma} = 72.8$$

## DIFERENCIA.

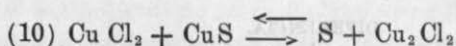
$$\text{Estado inicial} - \text{Estado final} = 72.8 - 71.2 = +1.6 \text{ calorías.}$$

Esta reacción exotérmica invertible se verifica á la temperatura ordinaria y es muy sensible á la vista, pues el color amarillo del azufre pasa rápidamente al negro del sulfuro de cobre cuando el amoníaco está presente. Para estudiar esta reacción preparé protocloruro de cobre puro, siguiendo el método de Rosenfeldt, <sup>(1)</sup> disolví este protocloruro en amoníaco hasta saturación, y agregué azufre puro, el cual enegreció desde luego, y la solución se coloró en azul; filtré, lavé el precipitado con solución amoniacal; y traté éste con una solución de cianuro de potasio, el cual disolvió al sulfuro de cobre que acababa de precipitarse. Por este último tratamiento desapareció la coloración negra, y el azufre quedó con su característico color. La solución del sulfuro de cobre en el cianuro de potasio la traté por ácido clorhídrico y, al descomponerse el cianuro de potasio, se depositó un polvo negro, el cual después de lavado se disolvió en ácido nítrico, y esta última solución dió las reacciones características del cobre y del ácido sulfúrico.

(1) Ber. Berl Chem. XII, 954 (1879) y Amer. Journ. of Science and Arts 3<sup>e</sup> XVIII. 67 (1879).

Como se ve por lo anterior, el protocloruro de cobre puede transformarse en bicloruro; ya sea tomando cloro, como sucede cuando reduce al cloruro de plata; ó bien, cediendo cobre al azufre, como acabo de decir, ó cediéndolo al oxígeno como diré más adelante al estudiar la formación del oxocloruro de cobre.

La reacción (9) es invertible, porque el bicloruro de cobre ataca rápidamente al sulfuro del mismo metal con formación de protocloruro de cobre y azufre <sup>(1)</sup>



En esta reacción química está fundado un procedimiento electrometalúrgico para la extracción del cobre. <sup>(2)</sup>

A la reacción (9) puede aplicarse el mismo estudio que hice antes de la reacción (6), y puede decirse que: se verificará de izquierda á derecha cuando el bicloruro de cobre que se forma pueda descomponerse inmediatamente; como sucede en presencia del amoníaco ó del mercurio en exceso; pues de lo contrario, el bicloruro de cobre obraría sobre el sulfuro de cobre, y la reacción se verificaría entonces de derecha á izquierda de la reacción (9), ó de izquierda á derecha de la (10).

El sulfuro de cobre formado según la reacción (9) es atacado rápidamente por el bicloruro de mercurio, con formación de sulfuro de mercurio y bicloruro de cobre.



reacción exotérmica que desarrolla + 12.6 calorías, como se ve por el siguiente cálculo:

(1) F. Sterry Hunt Amer. Journ. Scienc and Arts 2<sup>a</sup> XLIX. 157 (1870).

(1) Hüpfner. Zeitschrift für angewandte Chemie p. 110 (1891) y C. Sehnabel metalurgia. 231.

## ESTADO INICIAL:

$(\text{Hg} + 2\text{Cl}) = \text{HgCl}_2$ disuelto, desarrolla:	59.6
$(\text{Cu} + \text{S}) = \text{CuS}$ sólido, id.	10.2
	—
Suma	69.8

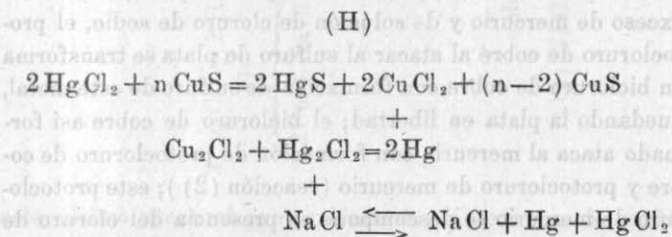
## ESTADO FINAL:

$(\text{Hg} + \text{S}) = \text{HgS}$ sólido, desarrolla:	19.8
$(\text{Cu} + 2\text{Cl}) = \text{CuCl}_2$ disuelto, id.	62.6
	—
Suma	82.4

## DIFERENCIA:

Estado final—Estado inicial =  $82.4 - 69.8 = +12.6$  calorías.

Cuando la reacción (11) se verifique en presencia de un exceso de mercurio y de cloruro de sodio, el bicloruro de cobre formado atacará al mercurio y se formará protocloruro de cobre y protocloruro de mercurio, el cual será descompuesto por el cloruro de sodio reacción (3) regenerándose el bicloruro de mercurio. Estas reacciones pueden representarse como sigue:



La molécula de bicloruro de mercurio así regenerada atacará á otra molécula de sulfuro de cobre, y las reacciones an-

teriores continuarán hasta la transformación casi completa del sulfuro de cobre.

El protocloruro de cobre disuelto en cloruro de sodio puede descomponer al sulfuro de mercurio con formación de sulfuro de cobre, quedando el mercurio en libertad, mas para que esta reacción se verifique así es precisa la presencia de alguna substancia que descomponga al bicloruro de mercurio, porque de lo contrario este bicloruro obraría sobre el sulfuro de cobre conforme á la reacción (11) y el sulfuro de mercurio no sería descompuesto por el protocloruro de cobre. Para que esta descomposición se verifique es preciso hacerla en presencia del cobre ó de una liga de cobre y zinc, como se hace en el procedimiento hidrometalúrgico para el tratamiento del cinabrio, propuesto por F. P. Sieverking <sup>(1)</sup> en 1876. En estas condiciones se verificarán las siguientes reacciones, como se ve en la página del frente.

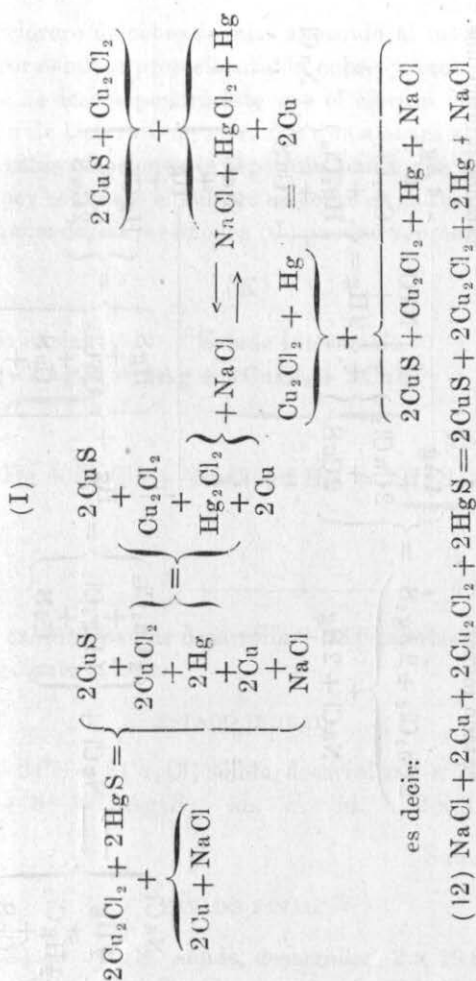
\* \* \*

En las condiciones normales del Beneficio de Patio no existe cobre metálico, y no pudiendo reducirse el bicloruro de mercurio por este motivo, la reacción (11) será la que se verifique.

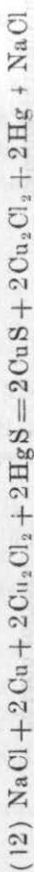
Estudiadas ya las reacciones anteriores muy interesantes para el presente caso, puedo decir que: en presencia de un exceso de mercurio y de solución de cloruro de sodio, el protocloruro de cobre al atacar al sulfuro de plata se transforma en bicloruro de cobre con formación de sulfuro de este metal, quedando la plata en libertad; el bicloruro de cobre así formado ataca al mercurio con formación de protocloruro de cobre y protocloruro de mercurio (reacción (2)); este protocloruro de mercurio se descompone en presencia del cloruro de sodio en mercurio y bicloruro de mercurio (reacción (3)); y

(1) Wagner y Gautier, *Chimie industrielle*. Paris, Tomo I, p. 195 (1878) Véase también Schnabel. *Métallurgie*.

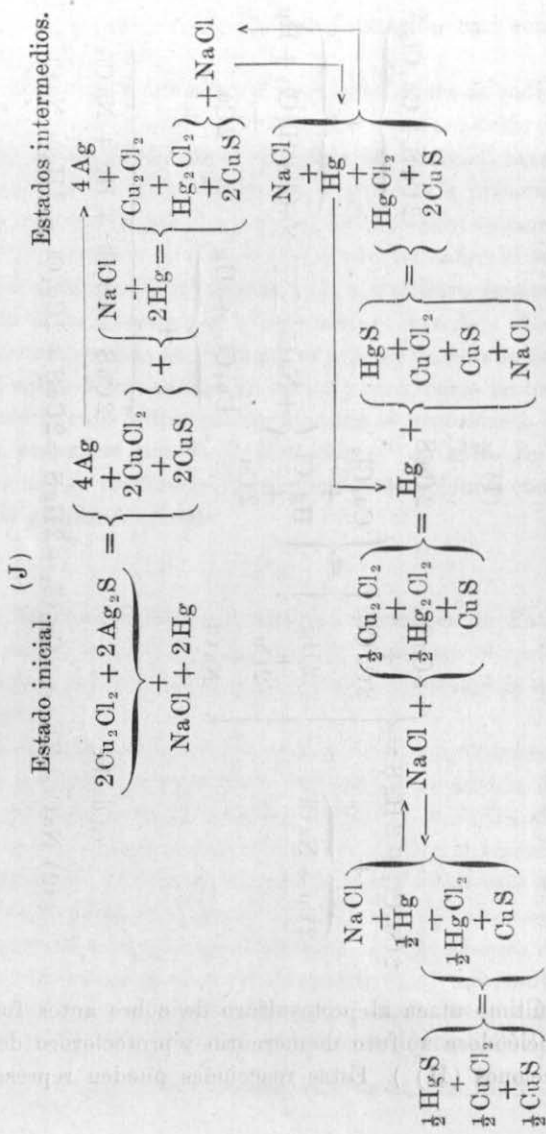




es decir:

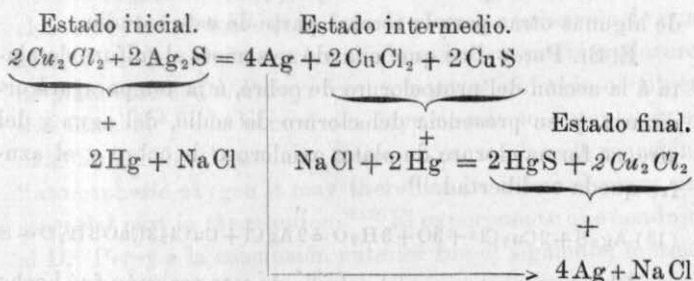


este último ataca al protosulfuro de cobre antes formado, produciéndose sulfuro de mercurio y protocloruro de cobre (reacciones (H)). Estas reacciones pueden representarse así.



El bicloruro de cobre seguirá atacando al mercurio, continuará formándose protocloruro de cobre y protocloruro de mercurio, se descompondrá éste por el cloruro de sodio con formación de bicloruro de mercurio que atacará al sulfuro de cobre, y estas reacciones se repetirán hasta que se transforme casi por completo el sulfuro de cobre en sulfuro de mercurio. Resumiendo, las reacciones (J) pueden representarse así:

(K)



reacción exotérmica que desarrolla + 33.6 calorías como se ve por el siguiente cálculo:

ESTADO INICIAL.

$$\begin{array}{r}
 2(2Cu + 2Cl) = 2Cu_2Cl_2 \text{ sólido, desarrolla: } 2 \times 71.2 = 142.4 \\
 2(2Ag + S) = 2Ag_2S \text{ id., id. } 2 \times 3.0 = 6.0 \\
 \hline
 \text{Suma} = 148.4
 \end{array}$$

ESTADO FINAL.

$$\begin{array}{r}
 2(Hg + S) = 2HgS \text{ sólido, desarrolla: } 2 \times 19.8 = 39.6 \\
 2(2Cu + 2Cl) = 2Cu_2Cl_2 \text{ id. id. } 2 \times 71.2 = 142.4 \\
 \hline
 \text{Suma} = 182.0
 \end{array}$$

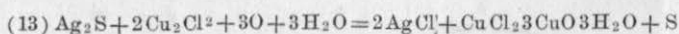
DIFERENCIA.

$$\text{Estado final—Estado inicial} = 182.0 - 148.4 = +33.6 \text{ calorías.}$$

Se ve por las reacciones (K) que: por cada cuatro moléculas de plata extraída (431.72 gramos de plata) se transforman en sulfuro dos moléculas de mercurio (400.20 gramos de mercurio); y por lo tanto, puede decirse que: por esta reacción, el "consumido" es aproximadamente igual al peso de la plata amalgamada.

Creo muy interesante estudiar desde luego las opiniones de varios autores acerca de la acción química entre el protocloruro de cobre y el sulfuro de plata, reservando la discusión de algunas otras para la tercera parte de este estudio.

El Sr. Percy dice que: cuando se somete el sulfuro de plata á la acción del protocloruro de cobre, á la temperatura ordinaria, y en presencia del cloruro de sodio, del agua y del aire, se forma cloruro de plata, oxiclорuro de cobre y el azufre queda en libertad. <sup>(1)</sup>

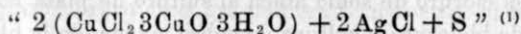


El experimento para el estudio de esta reacción fué hecho en el laboratorio del Dr. Percy de la siguiente manera. <sup>(2)</sup> Se mezcló el sulfuro de plata con el protocloruro de cobre y el cloruro de sodio en solución, en presencia del aire después de algún tiempo el líquido tenía un color verdoso, color que no presentaba al comenzar el experimento, y había también un depósito de color verde. Se filtró el líquido, el cual contenía una pequeña cantidad de ácido sulfúrico; el residuo se lavó con agua, y luego se secó, 10 gramos de esta substancia insoluble y seca se trataron por ácido azótico diluido, el cual disolvió la mayor parte; se filtró la solución y se trató por azotato de plata para precipitar el cloro combinado con el cobre; y el residuo insoluble en el ácido azótico, después de lavarlo y secarlo se calcinó poco á poco entretanto se quemaba el azufre. El residuo calcinado, formado por cloruro de plata, se

(1) Percy L. c. pag. 84.

(2) Id. L. c. págs. 74, 76, 77, 78.

humedeció con una mezcla de ácido azótico y clorhídrico y se calentó en seguida. Por los datos obtenidos con esta análisis cuantitativa se dedujo la fórmula química del depósito verde formado por la acción del protocloruro de cobre sobre el sulfuro de plata, en presencia del cloruro de sodio y del aire, fórmula que es la siguiente:



Sin la intervención del aire la acción química del protocloruro de cobre sobre el sulfuro de plata, en presencia de una solución concentrada de cloruro de sodio, no produce cloruro de plata dice el Dr. Percy: "not a trace of chloride of silver was formed," (2) de lo cual concluye el mismo autor que: el oxígeno del aire desempeña un papel esencial en la reacción: "atmospheric oxygen it may therefore be inferred plays an essential part in the reaction." (3) El experimento que condujo al Dr. Percy á la conclusión anterior fué el siguiente: mezcló sulfuro de plata con protocloruro de cobre y una solución concentrada de cloruro de sodio, en un frasco perfectamente tapado; después de mucho tiempo trató por amoníaco el precipitado que se encontraba en el frasco. La mayor parte de este precipitado se disolvió en el amoníaco formando una solución de color azul; el residuo que quedó era negro, y al calentarlo suavemente desprendía el olor que emite el azufre cuando se calienta. Tratando este residuo por el ácido azótico diluido el color obscuro desapareció y solo una pequeña parte se disolvió; esta solución tenía un color azul y contenía plata, siendo el residuo insoluble en el azótico: azufre, de color amarillo claro. (4) De esto concluyó el Dr. Percy que el residuo estaba formado por azufre libre mezclado con una pequeña cantidad

(1) Percy. L. c. pag. 78.

(2) Id. L. c. pag. 76.

(3) Id. L. c. pag. 76.

(4) Id. L. c. pag. 77.



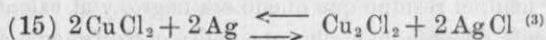
de sulfuro de plata, y sin la menor apariencia de contener alguna plata metálica. <sup>(1)</sup>

Los resultados obtenidos por el Dr. Percy parecen á primera vista contrarios á las reacciones (K) ya estudiadas, pero solo son su comprobación como paso á indicarlo.

Según las reacciones (K) el protocloruro de cobre en presencia del cloruro de sodio ataca al sulfuro de plata con formación de bicloruro y sulfuro de cobre, quedando la plata en libertad. Estado intermedio:



pero si no está presente alguna substancia que como el amoníaco ó el mercurio en exceso transforme al bicloruro de cobre, tan pronto como se forme, en un compuesto que no tenga acción química sobre la plata ni sobre el protosulfuro de cobre, entonces: el bicloruro de este metal obrará sobre el sulfuro de cobre para formar protocloruro de este metal dejando al azufre en libertad, como lo indica la reacción (10) ya estudiada; y el mismo bicloruro de cobre atacará también á la plata metálica formándose protocloruro de cobre y "fotocloruro" de plata, denominación esta última propuesta por M. Carey Lea. <sup>(2)</sup> Esta última reacción puede representarse así:



La reacción anterior es invertible como lo indiqué al estudiar la reacción (6), pero en el presente caso se verificará de izquierda á derecha de la fórmula (15); pues para que tu-

(1) Percy. L. c. pag. 77.

(2) M. Carey Lea. Amer. Journ. of science 3<sup>a</sup> XXXIII, p. 352 (1887).

(3) Represento el "fotocloruro" de plata también por la fórmula  $\text{AgCl}$ , porque es un compuesto constituido por cloruro y subcloruro de plata formando una laca, según la expresión de Carey Lea (L. c. pag. 356), pero en la cual el subcloruro se encuentra solo en una proporción que varía entre el 1 y 7 p $\infty$  (M. Carey Lea. L. c. pag. 359) cuando el fotocloruro se produce por la acción del bicloruro de cobre sobre la plata metálica.

viera lugar de derecha á izquierda se necesitaría como lo indican las reacciones (D) ya estudiadas, que el bicloruro de cobre se pudiera transformar en un compuesto que no ataque á la plata, es decir, se necesitarían condiciones muy distintas á aquellas en que operó el Dr. Percy, pues en sus experimentos no estaba presente ninguna substancia que sin descomponer al protocloruro de cobre pudiera transformar al bicloruro de este metal en algún compuesto que no atacara ni al sulfuro de cobre ni á la plata metálica.

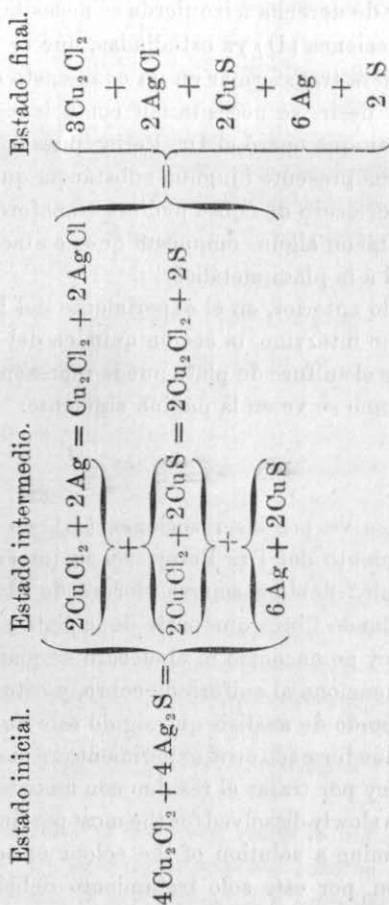
Según lo anterior, en el experimento del Dr. Percy cuando el aire no intervino, la acción química del protocloruro de cobre sobre el sulfuro de plata puede representarse aproximadamente como se ve en la página siguiente:



Como se ve por las reacciones (L), en las condiciones del experimento del Dr. Percy, sin la intervención del aire "without air," debió formarse cloruro de plata y sulfuro de cobre quedando libres una parte de la plata y del azufre; pero el Dr. Percy no encontró ni el cloruro de plata ni la plata metálica ni menciona al sulfuro de cobre, y esto me obliga á discutir el método de análisis que siguió este autor para reconocer el residuo formado en el experimento en cuestión. Comenzó el Dr. Percy por tratar el residuo con amoníaco fuerte: "the precipitate slowly dissolved for the most part in strong ammonia water, forming a solution of the colour of aqua coelestis." (1) Ahora bien, por este solo tratamiento debió desaparecer el cloruro de plata, precipitándose la plata al estado metálico como lo indica la reacción (6) ya estudiada, reducción que es debida al protocloruro de cobre en presencia del amoníaco, compuesto de cobre que existía en el residuo analizado, y que al transformarse en sal al máximo coloró en azul á la solu-

(1) Percy. L. c. pag. 77.

(L)



ción amoniacal. Esta reducción del cloruro de plata la estudié ya, y por lo mismo, solo agregaré ahora las siguientes palabras del mismo Dr. Percy: "When ammoniacal aqueous solutions of dichloride of copper and chloride of silver are mixed in suitable proportions, *the whole of the silver is immediately*

*precipitated in the metallic state with the formation of chloride of copper.* (1) El residuo insoluble en el amoníaco fué tratado por el ácido azótico diluido y la solución que resultó fué de color azul y contenía plata: "by digestion with dilute nitric acid the dark colour of the residue disappeared and only a small portion of it dissolved; *the solution had a bluish tint and contained silver.*" (2) Ahora bien, el sulfuro de cobre se disuelve en el ácido azótico diluido con separación de azafre; y por esto fué que desapareció por este tratamiento el color negro del precipitado y la solución tomó el color azul debido al azotato de cobre formado; por otra parte, la plata metálica se disuelve también en el ácido azótico diluido según los Sres. Malaguti y Durocher (3) y también según el Sr. Percy, (4) y por esto fué que la solución nítrica contenía plata.

Por los dos tratamientos á que fué sometido el precipitado que se formó al hacer obrar el protocloruro de cobre sobre el sulfuro de plata se descompuso primero el cloruro de este metal, precipitándose la plata al estado metálico, y por lo mismo no puede encontrarse ya el cloruro de plata; después el ácido azótico disolvió á la plata metálica y al sulfuro de cobre y por lo mismo solo pudo quedar como residuo el azufre libre que resulta de las reacciones (L), y también el que se separó al disolver el protosulfuro de cobre.

Le llamó la atención al autor de quien me ocupo el no haber encontrado en el residuo plata metálica, "there was not the faintest appearance of any metallic silver;" (5) y yo pregunto: si no encontró plata metálica ni cloruro de plata, "not a trace of chloride of silver was formed," (6) y en el residuo solo había una pequeña cantidad de sulfuro de plata, "the

(1) Percy. L. c. pag. 90.

(2) Id. L. c. pag. 77.

(3) L. c. pag. 545 (nota).

(4) L. c. pag. 119.

(5) Percy. L. c. pag. 77.

(6) Id. L. c. pag. 76.

residue consisted of free sulphur mixed with a *small proportion of sulphide of silver,*" (1) ¿qué le sucedió á la plata que estaba combinada con el azufre que quedó libre, como consecuencia de la acción química del protocloruro de cobre sobre el sulfuro de plata? La contestación es sencilla, pues esta plata fué la contenida en la solución azótica ya mencionada; pero, para que la plata llegara á encontrarse en esta solución nítrica debió primero reducirse el sulfuro de plata á plata metálica, porque ni el cloruro ni el sulfuro de plata son solubles en el ácido azótico diluído, según dice el mismo Dr. Percy: chloride of silver "is insoluble in dilute or strong nitric acid whether cold or hot;" (2) y el sulfuro de plata es insoluble en frío ó á baja temperatura en el ácido azótico diluído. (3)

Dice el Dr. Percy que el precipitado se disolvió lentamente en el amoníaco y la explicación de esto es fácil, puesto que: el "fotocloruro" de plata es más lentamente soluble en el amoníaco que el cloruro normal según dice M. Carey Lea: "When treated with ammonia it is far more slowly attacked than the normal. The ammonia dissolves the normal chloride only. The union between the two must therefore be broken up and this takes place slowly." (4)

Por las consideraciones que anteceden se comprende que: el experimento estudiado no es una prueba en contra de las reacciones (J) y (K), sino que habiéndose hecho este experimento en ausencia del mercurio, y aun cuando el estado inicial y el estado intermedio del sistema hayan sido iguales, el estado final tuvo que ser distinto como lo indican las reacciones (L). Además, si el Dr. Percy no encontró al estudiar el residuo los compuestos indicados en el estado final de las reacciones (L) fué debido tan solo á lo inadecuado del método de

(1) Percy. L. c. pag. 77.

(2) Id. L. c. pag. 61.

(3) Malaguti y Durocher. L. c. p. 545 [nota].

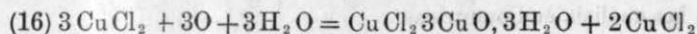
(4) M. Carey Lea. L. c. pag. 353.



análisis que se siguió, el cual motivó nuevas reacciones, y principalmente la reducción del cloruro de plata, antes de que se hubiera comprobado la existencia de este compuesto en el residuo que se analizaba.

El otro experimento que mencioné ya se hizo en el laboratorio del Dr. Percy en presencia del aire, y en estas condiciones el residuo analizado contenía oxiclорuro de cobre, azufre libre y cloruro de plata en cantidad considerable "considerable quantity of chloride of silver." (1) En estas condiciones, ó sea en presencia del oxígeno del aire, el estado final de las reacciones (L) es solamente un segundo estado intermedio; pues el oxígeno del aire ataca tanto al protocloruro como al protosulfuro de cobre, y por lo mismo, deberá ser otro el estado final del sistema.

El protocloruro de cobre en presencia del oxígeno y del agua se transforma en oxiclорuro de cobre, (2) acción química en la cual está fundado el procedimiento propuesto por Gentele para la preparación de la materia colorante conocida con el nombre de verde de Brême, y en cuya fabricación se emplea el referido oxiclорuro. (3) Esta transformación del protocloruro en oxiclорuro puede representarse de la siguiente manera:



reacción exotérmica que desarrolla + 79.4 calorías como se ve por el siguiente cálculo:

#### ESTADO INICIAL.

$$3 (2 \text{Cu} + 2 \text{Cl}) = 3 \text{Cu}_2\text{Cl}_2 \text{ sólido, desarrolla: } 3 \times 71.2 = 213.6$$

$$3 (2 \text{H} + \text{O}) = 3 \text{H}_2\text{O} \text{ sólida, id. } 3 \times 70.4 = 211.2$$

$$\text{Suma} = \underline{424.8}$$

(1) J. Percy. L. c. pag. 76.

(2) Wagner y Gautier. L. c. pag. 121. Tomo I.

(3) Id. id. L. c. Tomo I. pag. 121.

## ESTADO FINAL.

$(\text{Cu} + 2\text{Cl}) = \text{CuCl}_2$	sólido, desarrolla:	51.6	
$3(\text{Cu} + \text{O}) = 3\text{CuO}$	id. id.	115.2	
$3(2\text{H} + \text{O}) = 3\text{H}_2\text{O}$	id. id.	211.2	
$\text{CuCl}_2 + 3\text{CuO} + 3\text{H}_2\text{O}$	id. id.	23.0	
<hr/>			
$\text{CuCl}_2, 3\text{CuO}, 3\text{H}_2\text{O}$	id. id.	401.0	= 401.0
$2(\text{Cu} + 2\text{Cl}) = 2\text{CuCl}_2$	id. id.	$2 \times 51.6 = 103.2$	
<hr/>			
		Suma =	504.2

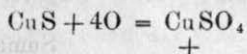
## DIFERENCIA.

$$\text{Estado final} - \text{Estado inicial} = 504.2 - 424.8 = +79.4$$

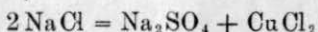
Esta reacción exotérmica y no invertible es necesaria, pues se verifica á la temperatura ambiente y sin la intervención de ninguna energía extraña ó trabajo preliminar que la provoque; y por esto dice Regnault que: el protocloruro de cobre se altera rápidamente al aire cambiándose en un polvo verde, que es una combinación de óxido y de bicloruro de cobre, motivo por el cual se emplea el referido protocloruro en las análisis eudiométricas.

Por otra parte, el protosulfuro de cobre se oxida con facilidad <sup>(1)</sup> por la acción del oxígeno del aire, transformándose en sulfato del mismo metal; y éste, en presencia del cloruro de sodio forma bicloruro de cobre (reacción (1)). Estas reacciones se pueden representar como sigue:

(M)

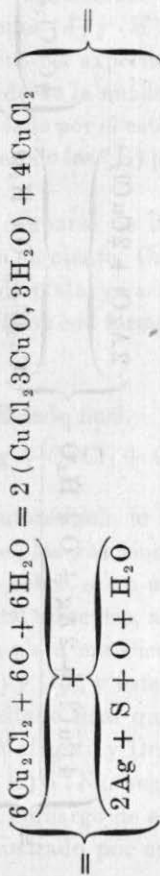
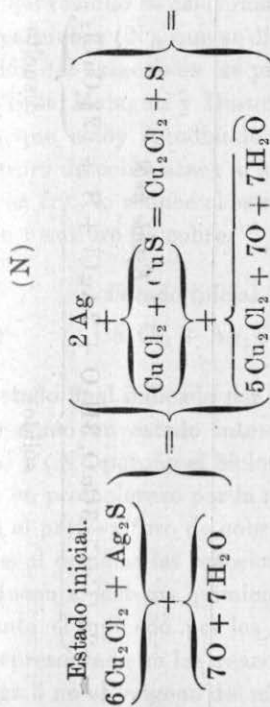


+



(1) Dr. F. Mohr. *Traité d'analyse chimique* [1875] 457. Véase también Wurtz. *Dictionnaire de Chimie*

Según lo anterior, en las condiciones de este experimento, ó sea en presencia del oxígeno del aire, las reacciones (L) pueden llegar al siguiente estado final:



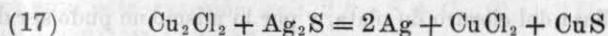


La composición de la parte sólida anterior es casi igual á la del residuo de este experimento, analizado en el laboratorio del Dr. Percy, pues dice este autor "from these numbers the following formula may be deduced:  $2(\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}) + 2\text{AgCl} + \text{S}$ " (1)

Se ve por lo anterior que este otro experimento tampoco es una prueba en contra de las reacciones (J) y (K), que no son aplicables á este caso por haber hecho el experimento en ausencia del mercurio; y que el resultado de la análisis cuantitativa del residuo es casi igual al indicado por el estado final de las reacciones (N), que se diferencian de las (L) por la intervención del oxígeno en las primeras.

Los Sres. Malaguti y Durocher al ocuparse de la acción química que estoy estudiando dicen lo siguiente. Cuando el protocloruro de cobre ataca al sulfuro de plata, ya sea en caliente ó en frío, lo reduce al estado metálico con formación de bicloruro y sulfuro de cobre. (2)

Estado inicial.                      Estado final.



El estado final indicado por estos autores solo lo he considerado como un estado intermedio en las reacciones (J), (K), (L) y (N), porque el bicloruro de cobre, si no es transformado en protocloruro por la acción del mercurio, ataca fácilmente al protosulfuro de cobre y á la plata metálica, como dije antes al estudiar las reacciones (11) y (15), y estas acciones conducen al sistema químico á un estado final que no es por lo tanto el indicado por los Sres. Malaguti y Durocher, sino el representado en las reacciones (L) ó (N), según que intervenga ó no el oxígeno del aire. Sin embargo de esto, los químicos mencionados creen haber demostrado por un expe-

(1) J. Percy. L. c. p. 78.

(2) Malaguti y Durocher. L. c. pag. 545.



rimento que el final de la reacción es el indicado por ellos. El experimento fué el siguiente: introdujeron en un frasco, protocloruro de cobre, sulfuro de plata y agua; después de media hora trataron el residuo por el amoníaco, para disolver el protocloruro de cobre; y quedó insoluble una materia gris, que era una mezcla de plata metálica, sulfuro de cobre, y sulfuro de plata no atacado; esta materia gris la trataron por ácido azótico diluído para separar la plata metálica, y el sulfuro de cobre, del sulfuro de plata no atacado. <sup>(1)</sup> Por este experimento quedó comprobada la presencia en el residuo de: el protocloruro y sulfuro de cobre, así como de la plata metálica; y solo faltó encontrar el cloruro de plata y el azufre libre para que este experimento hubiera sido la mejor comprobación acerca de la exactitud del estado final indicado en las reacciones (L). Ahora bien, el cloruro de plata no se encontró por lo inadecuado del procedimiento seguido al analizar el residuo; pues comenzaron por disolver el protocloruro de cobre, contenido en este residuo, tratándolo por amoníaco, y este tratamiento ocasionó como he dicho varias veces, la reducción inmediata del cloruro de plata, y por lo mismo no pudo ser descubierta la presencia de este cloruro en el residuo que se analizaba. Respecto al azufre libre no dicen estos señores haber investigado su presencia en el residuo; pero sí fué encontrado por Percy como dije antes, en el experimento que ejecutó, semejante al de los Sres. Malaguti y Durocher.

Por las observaciones anteriores se comprende que: el experimento que acabo de estudiar es una prueba en favor de la exactitud de las reacciones (L); y que el estado final de la reacción propuesta por los Sres. Malaguti y Durocher es solamente un estado intermedio del sistema químico cuyo final será el indicado en los procesos químicos (L) ó (N), según que el oxígeno esté ausente ó presente en la reacción.

(1) Malaguti y Durocher. L. c. p. 545.

Los mismos Sres. Malaguti y Durocher hicieron otro experimento en presencia del aire, y éste, así como el ya mencionado del Sr. Percy, es una prueba más de la exactitud del proceso químico indicado por las reacciones (N) <sup>(1)</sup>

Mucho después de la interesante publicación ya mencionada de los Sres. Malaguti y Durocher, otra serie de experimentos ejecutados por el inteligente metalurgista Laur <sup>(2)</sup> lo condujeron á la siguiente conclusión: no se forma cloruro de plata en la reacción del protocloruro de cobre sobre el sulfuro de plata *en presencia del mercurio*, sino que se separa la plata metálica con producción simultánea de protosulfuro y bicloruro de cobre:  $\text{Ag}_2\text{S} + \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{NaCl} = 2\text{Ag} + \text{CuS} + \text{CuCl}_2 + \text{NaCl}$ . Según los experimentos de este autor una solución de sulfato de cobre y sal marina *en presencia del mercurio* descompone al sulfuro de plata natural, y después de poco tiempo de contacto la plata se separa al estado metálico, al mismo tiempo que se forma sulfuro de cobre y protocloruro de mercurio; pero la descomposición *rápida* del sulfuro de plata cesa cuando se suprime el contacto entre este último y el mercurio. Stölzel <sup>(3)</sup> representa esta reacción así:  $2\text{Ag}_2\text{S} + \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + 2\text{Hg} = 4\text{Ag} + 2\text{CuS} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Según esto, el proceso químico aceptado por Laur puede representarse como se ve en la página de la vuelta.

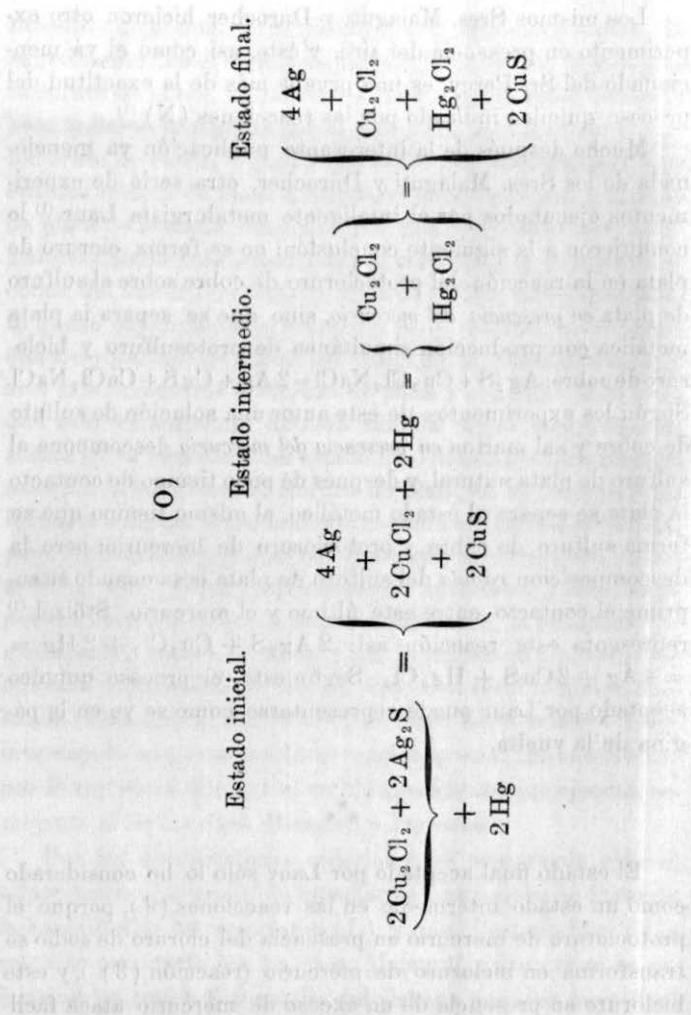
\*  
\* \* \*

El estado final aceptado por Laur solo lo he considerado como un estado intermedio en las reacciones (J), porque el protocloruro de mercurio en presencia del cloruro de sodio se transforma en bicloruro de mercurio (reacción (3)), y este bicloruro en presencia de un exceso de mercurio ataca fácil-

[1] Véase Malaguti y Durocher. L. c. pag. 546.

[2] Annales des mines [6<sup>e</sup>] XX. pags. 30 y siguientes [1871].

[3] Stölzel. Metalurgie y C. Schnabel. Métallurgie.

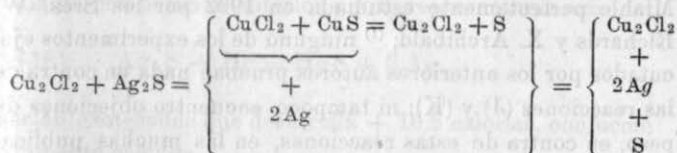


mente al sulfuro de cobre con formación de sulfuro de mercurio y protocloruro de cobre (reacción (H)). Agregando estas reacciones al proceso químico aceptado por Laur resul-

tará el que representan las reacciones (J) y (K), y por lo tanto, los experimentos de este autor son favorables al proceso químico que yo propongo, y representan las referidas reacciones (J) y (K).

Por último, los experimentos ejecutados por H. Collins lo condujeron á la siguiente conclusión: "On the much debated question as to the reactions in the patio between  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  and  $\text{Ag}_2\text{S}$ , the author's experiments <sup>(1)</sup> lead him to conclude that the equation originally <sup>(2)</sup> propounded by Laur viz  $\text{Ag}_2\text{S} + \text{Cu}_2\text{Cl}_2 = \text{CuS} + \text{CuCl}_2 + 2\text{Ag}$  more nearly represents what actually happens than any other. The by-products of this reaction  $\text{CuS}$  and  $\text{CuCl}_2$  undoubtedly react upon each other to some extent, as pointed out by Huntington reforming  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  and liberating free sulphur." <sup>(3)</sup> Según esto, el proceso químico aceptado por Collins puede representarse así:

(P)



Esta expresión es solamente una variante de la (L) ya estudiada, suponiendo con este autor que el bicloruro de cobre solo ataca al sulfuro del mismo metal y no á la plata metálica que también está presente; pero como en presencia del mercurio la acción anterior no se verifica (véase el estudio de

[1] Notes on the amalgamation of silver ores. H. Collins. Trans. Inst. Min. Met. VII. p. 229.

[2] Laur propuso esta reacción en 1871, y entre lo que he podido leer la encuentro propuesta desde 1850 por los Sres Malaguti y Durocher, como dije antes.

[3] Henry F. Collins Metallurgy Silver. 2ª Parte. pags. 52 y 53 [1900].

las reacciones (10) y (11), este proceso, muy aceptable como he dicho ya en las condiciones de los experimentos de los Sres. Percy, Malaguti, Durocher y Collins, no es aplicable en las condiciones del Beneficio de Patio; porque en este procedimiento metalúrgico las reacciones químicas se verifican en presencia de un exceso de mercurio, lo cual hace variar el proceso químico, y conduce á un estado final diferente del indicado por estos autores que han experimentado siempre en ausencia del referido metal.

Como conclusión del estudio anterior creo fundado decir que: las opiniones de los Sres. Percy, Malaguti, Durocher y Collins, no son aplicables al Beneficio de Patio, porque no tuvieron en cuenta la presencia del exceso de mercurio que se usa en este procedimiento metalúrgico; la respetable conclusión del Sr. Laur está incompleta, porque no tuvo en cuenta la acción del bicloruro de mercurio sobre el protosulfuro de cobre (reacciones (A) ), ni la acción del cloruro de sodio sobre el protocloruro de mercurio (reacción (3) ), reacción de Miahle perfectamente estudiada en 1902 por los Sres. W. Richards y X. Archibald; <sup>(1)</sup> ninguno de los experimentos ejecutados por los anteriores autores prueban nada en contra de las reacciones (J) y (K); ni tampoco encuentro objeciones de peso, en contra de estas reacciones, en las muchas publicaciones relativas al Beneficio de Patio, y de las cuales me ocuparé en la tercera parte de este estudio. En vista de esto puedo decir que: en las condiciones del Beneficio de Patio, en presencia de un exceso de mercurio y cloruro de sodio, el protocloruro de cobre ataca al sulfuro de plata según el proceso químico que propongo y que está representado por las reacciones (J) y (K). Estas reacciones se desarrollarán con mayor rapidez á medida que sea más concentrada la solución de cloruro de sodio, como dije al estudiar las reacciones (3)

[1] L. c. pag. 345.

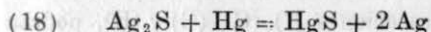


y (C), y siempre que esté limpia la superficie del mercurio, es decir, que la "torta" no esté "caliente" sino en buen beneficio; el "consumido" será en peso 200.10 de mercurio por 215.86 de plata amalgamada; y el protocloruro de cobre será regenerado conforme á las reacciones (K), pero una parte será transformada en oxiclорuro por la acción del oxígeno del aire de acuerdo con la reacción (L), oxiclорuro de cobre que no ejerce acción química sobre el sulfuro de plata.

Estudiada ya la acción química del protocloruro de cobre sobre el sulfuro de plata, solo me falta considerar la acción directa del mercurio sobre el mismo sulfuro de plata.

Según los Sres. Malaguti y Durocher el mercurio descompone al sulfuro, al sulfoarseniuro y al sulfoantimonito de plata, y después de largo tiempo de contacto se amalgama una pequeña cantidad de plata. <sup>(1)</sup>

La descomposición anterior puede representarse así:



reacción exotérmica que desarrolla + 16.8 calorías, conforme al siguiente cálculo:

ESTADO INICIAL.

$$(2 \text{Ag} + \text{S}) = \text{Ag}_2\text{S} \text{ sólido, desarrolla: } 3.0$$

ESTADO FINAL.

$$(\text{Hg} + \text{S}) = \text{HgS} \text{ sólido, desarrolla: } 19.8$$

DIFERENCIA.

$$\text{Estado final} - \text{Estado inicial} = 19.8 - 3.0 = 16.8 \text{ calorías.}$$

[1] Malaguti y Durocher. L. c. pags. 255 y 256.

Esta reacción exotérmica y no invertible se verifica á la temperatura ordinaria, como dice Percy: "sulphide of silver is decomposed when triturated even at ordinary atmospheric temperatures with mercury; <sup>(1)</sup> pero la descomposición es muy lenta cuando se trata del sulfuro, y más aún la del sulfoarseniuro y sulfoantimonito de plata: "the action is slower than in the case of sulphide of silver. <sup>(2)</sup>

La lentitud de esta reacción fué conocida por Sonneschmidt, pues dice, refiriéndose al mercurio, que: "solo por sí mismo no causaría el aditamento de este metal ningún efecto en el beneficio de patio. <sup>(3)</sup>

En cambio de lo anterior, el mercurio amalgama fácilmente á la plata metálica, puesta en libertad por las reacciones ya estudiadas; pues según los experimentos de los Sres. Malaguti y Durocher: en dos horas y media se amalgama el 94% de la plata precipitada que se pone en contacto con el mercurio. <sup>(4)</sup>

#### *Resumen de la teoría química del Beneficio de Patio de la argentita.*

Reuniendo las reacciones (1), (C), (G) y (K), podrán representarse aproximadamente las reacciones químicas que se verifican en el Beneficio de Patio de las 10 toneladas de mineral cuyo beneficio he estudiado.

Como he dicho ya, no todas las reacciones se verifican con la misma velocidad ni adquieren la misma extensión en el Beneficio de Patio, y por lo mismo llamaré: reacciones principales las que alcanzan mayor extensión en las condiciones normales de este procedimiento matalúrgico; y secundarias, las que por su lentitud desempeñan un papel secundario en

[1] Percy. L. c. pag. 32.

[2] Id. L. c. pag. 33 Véase también Malaguti y Durocher. L. c. pags. 256, 536, 531, 532, 533, 541.

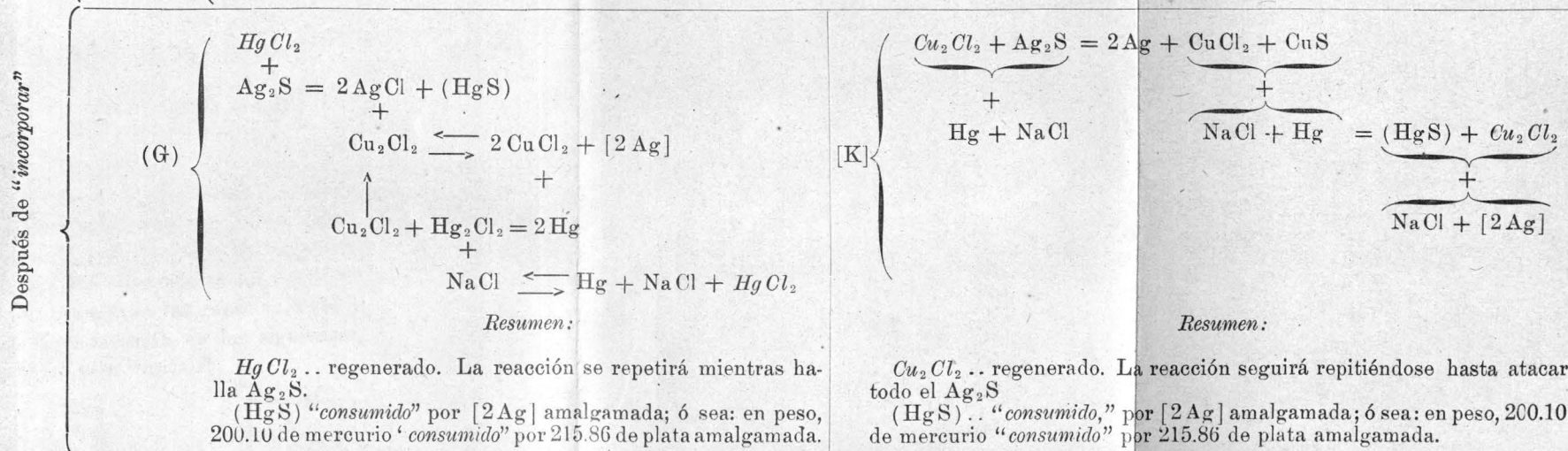
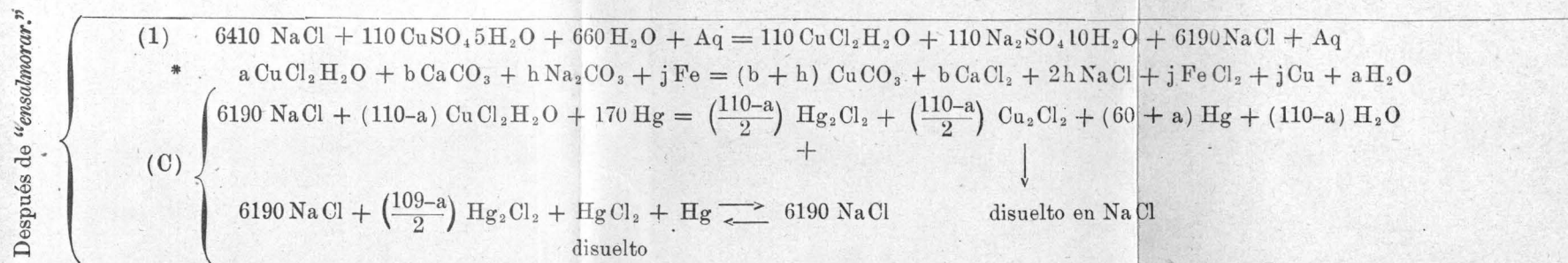
[3] Sonneschmidt. L. c. p. 34.

[4] Malaguti y Durocher. L. c. pag. 561.

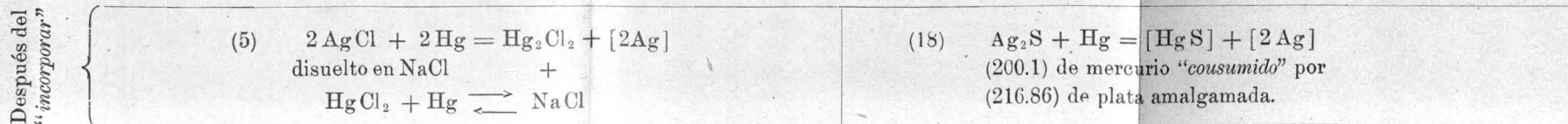
## Resumen de las reacciones químicas verificadas en el Beneficio de Patio.

Beneficio de 10 toneladas de mineral, conteniendo 10,8 kilos de plata.

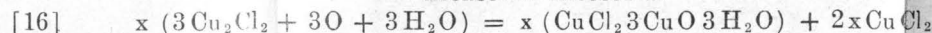
### Reacciones principales.



### Reacciones secundarias.



### Reacción accesoria.



(\*) Reacción debida á la calcita de la matriz, al carbonato alcalino de la sal, y al fierro de la molienda.  $a = b + h + j$

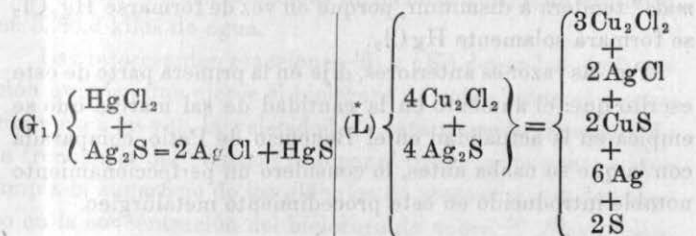
este beneficio. En la tercera sección de esta segunda parte de mi escrito estudiaré otra serie de reacciones que llamaré accidentales; pues, sin depender de ellas directamente la extracción de la plata, se verifican al corregir los accidentes del Beneficio de Patio. (Véase el cuadro adjunto).

Terminada la serie de reacciones (G) y (K), y como se regenera por éstas tanto la molécula de bicloruro de mercurio como la de protocloruro de cobre, comenzará otra serie de las mismas reacciones, y se repetirán éstas hasta descomponer las 50 moléculas de sulfuro de plata ( $50 \text{ Ag}_2\text{S}$ ) que he supuesto contenidas en las 10 toneladas de mineral cuyo beneficio he estudiado.

\*\*\*

#### *Reacciones durante los accidentes del Beneficio.*

Cuando la "torta" se "calienta" el mercurio se cubre con una película formada principalmente por el protocloruro de mercurio; y aumenta notablemente la expresión  $\left(\frac{109-a}{2}\right) \text{ Hg}_2\text{Cl}_2$  de las reacciones (C), expresión que es igual á cero cuando el beneficio está en su marcha normal, por las razones que indicaré adelante. Por otra parte, la película que cubre al mercurio interrumpe el contacto directo entre este metal y la solución, y por lo mismo, se interrumpirán las reacciones (5) y (18); y las (G) y (K) se transformarán en las siguientes, mientras la torta esté "caliente" y en "reposo."



[\*] Reacciones [L] estudiadas anteriormente.



Cuando la "torta" esté "fría," por no haber en ella ni  $\text{HgCl}_2$  ni  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ , solo se verificará la reacción (18); y también la (5), cuando haya quedado  $\text{AgCl}$  sin reducir en un periodo anterior del beneficio; y sobre todo, cuando la "frialdad" aparezca poco después de haber estado "caliente" la torta, pues en este último estado es cuando se forma más  $\text{AgCl}$  (reacciones (G<sub>1</sub>) y (L)), que en estas condiciones no puede ser reducido por  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ .<sup>(1)</sup>

\* \* \*  
*NaCl*

La sal marina, por su principio activo cloruro de sodio, interviene en las siguientes reacciones: (1), (3), (5), (D), (12), (K); y estas reacciones serán más rápidas al aumentar la concentración de la solución de cloruro de sodio. Además, al concentrarse esta solución se descompondrá mayor cantidad de protocloruro de mercurio, como he dicho ya, y por lo mismo aumentará la extensión de la reacción (3), y de las (G) que dependen de ésta. Por otra parte, al aumentar la concentración del cloruro de sodio se podrá disolver mayor cantidad de protocloruro de cobre y de cloruro de plata, y aumentará por lo tanto la extensión de las reacciones (6), (K) y (5). Por último, como al aumentar la concentración del cloruro de sodio se puede descomponer mayor cantidad de  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  el "consumido" tenderá á disminuir, porque en vez de formarse  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  se formará solamente  $\text{HgCl}_2$ .

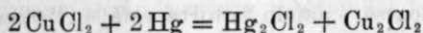
Por las razones anteriores, dije en la primera parte de este escrito que: el aumento en la cantidad de sal marina que se emplea en la actualidad en el Beneficio de Patio, comparada con la que se usaba antes, lo considero un perfeccionamiento notable introducido en este procedimiento metalúrgico.

(1) Véase estudio reacción (6).





Para que se verifiquen las reacciones indicadas en el resumen anterior se necesita que se forme fácil y rápidamente, cuando menos, una molécula de cada uno de los protocloruros de mercurio y de cobre; y para esto, no es suficiente en las condiciones del Beneficio de Patio la presencia de las dos moléculas de bicloruro de cobre que indica la siguiente ecuación:



porque esta reacción como dije al estudiar la (2) se interrumpe por falta de contacto directo entre la solución de bicloruro de cobre y el mercurio, al cubrirse los glóbulos de este metal con la película formada principalmente por el protocloruro de mercurio; y es necesaria para que la reacción continúe la intervención de un trabajo físico auxiliar, agitación ó frotamiento, que restablezca este contacto y reproduzca las condiciones de la acción primitiva; por lo tanto, para que la formación de los protocloruros se verifique fácil y rápidamente en las condiciones del Beneficio de Patio, ó sea con agitación ó frotamiento interrumpidos é imperfectos como son los "repasos," es preciso aumentar la concentración del bicloruro para activar la reacción como he dicho ya; es decir, hay necesidad de emplear más de dos moléculas de bicloruro de cobre disueltas en 3288.3 kilos de agua.

Las interesantes reacciones (6) y (K) dependen de la acción química que ejerce el bicloruro de cobre sobre el mercurio; pero á su vez, la velocidad de esta reacción depende: de la frecuencia del "repaso," que por el frotamiento que produce limpia la superficie de los glóbulos de mercurio; y del aumento en la concentración del bicloruro de cobre. <sup>(1)</sup> Ahora bien,

[1] Véase estudio de la reacción [2].

el "repaso" de las tortas no es continuo, y mientras estas quedan en "reposo" las acciones químicas que dependen de la presencia del mercurio, como son la (2), la (6) y las (K), no pueden verificarse sino por movimientos producidos por capilaridad, los cuales permiten que las sales disueltas y á una pequeña distancia de cada glóbulo de mercurio lleguen á ponerse en contacto con este metal; pero como la "lama" en beneficio es relativamente consistente, los movimientos producidos por la capilaridad alcanzan poca extensión; y por lo mismo, las acciones químicas en las cuales interviene el mercurio no pueden verificarse, cuando la torta está en "reposo," sino á una pequeña distancia alrededor de cada glóbulo de ese metal: "tant qu'on laisse la tourte en repos les actions chimiques dues à la présence du mercure ne peuvent s'exercer qu'autour de chaque globule et à une faible distance." (1) Según esto, si las soluciones son muy diluídas serán muy lentas las reacciones en que interviene el mercurio cuando las tortas estén en reposo, y se activarán estas reacciones aumentando la concentración de la solución; pero si este aumento es muy notable, al poner en movimiento las tortas se formará mucho protocloruro de mercurio, se "calentará" la torta, y aumentará el "consumido" de mercurio, por las razones que voy á indicar.

Al aumentar la concentración de la solución de bicloruro de cobre se acelera como dije ya la reacción (2), y se acelera aún más cuando el "repaso" es activo y frecuente, por cuyos motivos se forma con rapidez mucho protocloruro de mercurio. Ahora bien, como dije antes, por cada litro de solución de cloruro de sodio, con la concentración usada en el Beneficio de Patio, solo pueden descomponerse aproximadamente 205 miligramos de protocloruro de mercurio, con formación de 118 miligramos de bicloruro del mismo metal que quedan disueltos. Al irse formando el bicloruro de mercurio, según

[1] Roswag. L. c. pag. 299.

[2] Véase el artículo sobre el mercurio.

la reacción (3), irá atacando al sulfuro de plata, según la reacción (4); y al formarse sulfuro de mercurio, el equilibrio químico de la reacción (3) será trastornado por haber desaparecido el bicloruro de mercurio, y una nueva cantidad de protocloruro de este metal se descompondrá, razón por la cual al ocuparme de la reacción (3) dije, que: en el Beneficio de Patio esta descomposición tendía á ser completa. Sin embargo, no es ilimitada esta descomposición; porque si la favorece la reacción (4), en cambio, las reacciones (D) regeneran al protocloruro de mercurio antes descompuesto, y éste se descompondrá de nuevo según la misma reacción (3), pero solamente cuando en la solución de cloruro de sodio no estén disueltos ya los 118 miligramos de bicloruro de mercurio por litro, pues este es el límite superior que puede disolverse en el cloruro de sodio, en las condiciones del Beneficio de Patio. <sup>(1)</sup> Como según las reacciones (G) el bicloruro de mercurio se regenera, no podrán descomponerse según las reacciones (3) más de 205 miligramos de protocloruro de mercurio por cada litro de solución de cloruro de sodio; ó sean en total: 694 gramos ( $1.4 \text{ Hg}_2\text{Cl}_2$ ) en el beneficio de las 10 toneladas que he estudiado. Para que no se forme más de  $1.4 \text{ Hg}_2\text{Cl}_2$ , en el ejemplo que he estudiado, se necesita que la expresión  $\left(\frac{109-a}{2}\right) \text{ Hg}_2\text{Cl}_2$  de las reacciones (C) sea igual á cero. Se conseguiría esto si  $a$  fuera igual á 109, es decir, que solo se empleara la cantidad de bicloruro de cobre estrictamente necesaria para producir una molécula de  $\text{Hg}_2\text{Cl}_3$ ; pero entonces, sería muy diluída la solución del bicloruro de cobre, y casi nulas las reacciones cuando las tortas estuvieran en "*reposo*;" para evitar esto, y que la expresión anterior sea casi igual á cero, se aumenta la concentración del bicloruro de cobre, y con los *repasos* se regulariza la velocidad de la reacción (2), de tal suerte, que: no

[1] Véase estudio reacción [3].

se forme mayor cantidad de  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  que la que pueda descomponer por completo la solución de cloruro de sodio; ni sean tan interrumpidos los "repasos" que la misma reacción camine con extraordinaria lentitud; y así, cuando la "tentadura" indique no se ha formado exceso de  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  se podrá "reparar" la "torta" con actividad, aunque siempre con método, para no activar mucho la reacción (2); pero si ésta camina con mayor velocidad de la debida se suspenderá el repaso para normalizarla de nuevo. Cuando la concentración del bicloruro de cobre excede de la conveniente, según lo que he dicho antes, ya sea porque se emplee mayor cantidad de sulfato de cobre de la necesaria, ó bien porque se haya evaporado ó congelado el agua de la torta, ó porque el repaso haya sido muy activo, se aumentará la velocidad de la reacción (2), se calentará la torta, y entonces la expresión  $\left[\frac{109-a}{2}\right] \text{Hg}_2\text{Cl}_2$  alcanzará un valor notable; es decir, se formará mayor cantidad de protocloruro de mercurio del que puede descomponer el cloruro de sodio, y por lo mismo, todo este protocloruro así formado significará un aumento del "consumido" de mercurio. Llegado este último caso, y para normalizar la velocidad de la reacción (2), no bastará muchas veces interrumpir el "repaso," sino que habrá necesidad de disminuir la concentración del bicloruro de cobre, ya sea: agregando agua, "regando la torta;" ó si esto no pudiere hacerse, por no disminuir también la consistencia de la lama, ó bien porque la velocidad de la reacción (2) fuera excesiva, la calentura muy alta, entonces se agregará algún correctivo de los que me ocuparé después, para que esta substancia descomponga una parte de bicloruro de cobre, y al disminuir así la concentración de este compuesto se regularice de nuevo la velocidad de la reacción (2).

Por la exposición anterior se comprende: por una parte, la necesidad de emplear en el Beneficio de Patio mayor cantidad de sulfato de cobre de la que sería estrictamente nece-

saria para extraer la plata de su sulfuro; y por otra, la dificultad de calcular teóricamente la cantidad de sulfato de cobre que deba emplearse. En efecto, además de que una parte del bicloruro de cobre es descompuesta por la caliza de la matriz, por el carbonato alcalino de la sal, y por el fierro que proviene del desgaste de los aparatos de molienda; la solución de bicloruro debe tener cierta concentración que permita, mediante los "repasos" solamente, regularizar la velocidad de la reacción (2), velocidad que debe variar de acuerdo con las de las reacciones (4) y (J); y estas últimas dependen: de la naturaleza del mineral argentífero, pues no todos se atacan con igual facilidad; y dependen también de la matriz, pues no todas permiten igual viscosidad <sup>(1)</sup> de la "torta," y los "repasos" no producen por lo tanto igual efecto. Según esto, y puesto que las reacciones químicas en el Beneficio de Patio no dependen solamente de las proporciones relativas de los agentes químicos, y de la concentración de las soluciones de estos últimos, sino también de los trabajos físicos necesarios para restablecer el contacto entre los agentes químicos disueltos y el sulfuro de plata, es muy difícil la determinación teórica de la cantidad de sulfato de cobre que deba emplearse para el mejor éxito de este sistema metalúrgico; y por lo mismo, deben aceptarse mejor, las indicaciones experimentales, los datos <sup>(2)</sup> proporcionados por la buena práctica de este procedimiento. Por este motivo dice el Sr. Fernández <sup>(3)</sup> que: "el beneficio no usa los equivalentes de la química sino los suyos, propios á esta metalurgia."

Para evitar los inconvenientes indicados en los párrafos anteriores, y con el deseo de evitar también el "consumido" de mercurio, varios autores desde Bowring <sup>(4)</sup> hasta Kröncke <sup>(5)</sup>

[1] Véase Malaguti y Durocher. L. c. pags. 502, 532, 537.

[2] Véase en la Primera Parte de este estudio el párrafo "ensalmarar."

[3] V. Fernández. L. c. pag. 13.

[4] Juan Bowring. Aplicación de la química y de la electricidad al beneficio de los metales de plata.

[5] Véase E. Cunge y E. Fuchs. Encyclopédie chimique.



han propuesto, unos para el Beneficio de Patio y otros para cuando la Amalgamación se hace en toneles, substituir el uso del sulfato de cobre por el del protocloruro de este metal previamente preparado; pero esta modificación, en el caso del Beneficio de Patio, no ha evitado ninguno de los inconvenientes ya mencionados. En efecto, empleando el sulfato de cobre en este procedimiento, el bicloruro de cobre que se forma según la reacción (1) se disuelve y se reparte con uniformidad en la torta; y por lo mismo, el protocloruro de cobre producido según la reacción (2) se formará en la superficie de cada uno de los globulitos de mercurio repartidos en la "torta;" es decir, que al formarse quedará también repartido con relativa uniformidad en toda la masa de la "torta," lo cual no se consigue fácilmente cuando se trata de mezclar un poco de este protocloruro, sólido y previamente preparado, con una gran masa de mineral. Esto último obliga á emplear mucha mayor cantidad de protocloruro de cobre de la que sería estrictamente necesaria; y además, se facilita la oxidación de este compuesto de cobre al estarlo repartiendo en la torta. Ahora bien, según la reacción (16), el protocloruro de cobre al oxidarse se transforma en oxiclорuro, pero á la vez se forma también bicloruro de cobre; además, según las reacciones (K), al atacar el protocloruro de cobre al sulfuro de plata se forma también bicloruro de cobre; luego, aun cuando se emplee protocloruro de cobre previamente preparado, en vez de sulfato de cobre, se formará siempre bicloruro de cobre y se verificará en todo caso la reacción (2) que trataba de evitarse; y por lo mismo, todas las indicadas en este resumen. Según la extensión que adquieran las reacciones (16) y (K) al usar el protocloruro de cobre, y según la velocidad que alcancen estas mismas reacciones, la concentración del bicloruro de cobre formado podrá ser la conveniente, ó podrá ser excesiva; y por lo tanto, el beneficio podrá seguir su marcha normal, ó se "calentarán las tortas;" y por lo mismo, no cambiando en nada las condicio-

nes generales del Beneficio de Patio, con el uso del protocloruro de cobre previamente preparado, ni se evitará el "consumido" de mercurio, ni se evitará tampoco el que las tortas se "calienten." Esta conclusión ha sido comprobada prácticamente repetidas veces, y yo he tenido oportunidad de presenciar muchos de estos experimentos. En el beneficio por toneles de Krönecké los resultados son distintos; pero esto es debido á la presencia del zinc, de cuya acción química me ocuparé más adelante, y á la menor oxidación del protocloruro de cobre en los toneles.

\* \* \*

### Hg

El mercurio desempeña un papel interesantísimo en el Beneficio de Patio, como se comprende por todo lo que llevo dicho. En efecto: interviene en la reacción (2), para formar los protocloruros de mercurio y cobre, que son los agentes químicos que atacan á los sulfuros argentíferos; reduce según la reacción (5) (secundaria) al cloruro de plata formado según la reacción (4); determina la reacción (6), ó sea, la reducción del cloruro de plata por el protocloruro de cobre, reacción que en las condiciones del Beneficio de Patio no tendría lugar sin la presencia del mercurio; determina las reacciones (H), ó sea el ataque del sulfuro de cobre por el bicloruro de mercurio; interviene en las reacciones (J) y (K), evitando que se clorure la plata, la cual se precipita al estado metálico; interviene en la reacción (18) (secundaria) descomponiendo directamente á los sulfuros de plata; y por último, amalgama á la plata puesta en libertad por las reacciones (6), (5), (K) y (18). Como se ve, no solamente sirve para amalgamar la plata, sino que determina varias reacciones, é interviene en todas las principales acciones químicas de las cuales depende la extracción de la plata por este sistema metalúrgico. Este interesan-

tísimo papel que desempeña el mercurio en el Beneficio de Patio lo expresa el Sr. D. Trinidad García, con las siguientes palabras: "hasta ahora se ha atribuído al mercurio un papel muy secundario en el beneficio, porque se ha creído que solo servía para recojer la plata pura y amalgamarse con ella; pero la verdad es que tiene una energía muy grande. <sup>(1)</sup>

Supuesto que el mercurio interviene en las principales reacciones de este beneficio, y teniendo en cuenta por otra parte, que la velocidad de las reacciones en que interviene, además de ser una función de la concentración de las soluciones, es proporcional á la extensión de las superficies de separación, <sup>(2)</sup> parecería conveniente emplear un notabilísimo exceso de este metal para activar el beneficio. Sin embargo, este notable exceso, al acelerar demasiado la reacción <sup>(2)</sup>, originaría los inconvenientes que he indicado antes; es decir, la "calentura" de las tortas y el mayor "consumido" de mercurio, por los motivos ya indicados. Pero por otra parte, he dicho varias veces que: para que estas reacciones se verifiquen como es debido, debe estar el mercurio en exceso, porque estas reacciones están sujetas al "principio de las superficies de separación;" <sup>(3)</sup> y además, como la agitación de las tortas por medio del "repaso" es intermitente é imperfecta, es preciso que los globulitos de mercurio se encuentren repartidos en toda la "torta," para que en toda ella, y aun cuando esté en "reposo," se verifiquen las reacciones mencionadas; y por último, es preciso emplear un exceso de mercurio, para que este metal recoja y amalgame á la plata puesta en libertad. Por lo tanto, puede concluirse que: es preciso emplear el mercurio en exceso en el Beneficio de Patio; pero este exceso tiene un límite superior, fijado por la condición de que: no debe activar este

[1] Trinidad García. Teoría del beneficio de amalgamación por patio. México [1888] pag. 27. (Memoria leída en la Sociedad de Geografía y Estadística).

[2] Véase estudio de la reacción [2].

[3] Véase estudio de la reacción [2].

exceso á la reacción (2) hasta el grado de hacer inconveniente la velocidad de esta reacción, según lo que dije antes á este respecto. Como este límite superior no es fácil determinarlo teóricamente, deben aceptarse los datos relativos <sup>(1)</sup> que ha proporcionado la larga práctica de este procedimiento metalúrgico.

\* \* \*

### *Consumido.*

Según las reacciones (18), (G) y (K) <sup>(2)</sup> se transforma en sulfuro de mercurio una molécula de este metal por dos de plata amalgamada; y por lo mismo, el "consumido" al estado de sulfuro de mercurio será en peso: de 200.10 de mercurio, por 215.86 de plata amalgamada.

Al estado de bicloruro el "consumido" será de 118 miligramos de bicloruro por cada litro de solución de cloruro de sodio, de concentración doble de la normal. En el caso de las 10 toneladas que he considerado, este "consumido" será aproximadamente 388 gramos de bicloruro de mercurio, como dije antes, ó sean 286 gramos de mercurio por 10800 gramos de plata amalgamada, lo cual corresponde á: 5.7 de mercurio consumido, por 215.86 de plata amalgamada.

Sumando las dos partidas anteriores se obtiene el siguiente resultado.

"Consumido" en las condiciones normales del Beneficio de Patio:

Al estado de sulfuro de mercurio:	200.10 Hg por 215.86 Ag	
íd. íd. íd. bicloruro de	íd. :	5.70 Hg por 215.86 Ag

Suma: 205.80 Hg íd. íd.

[1] Véase en la Primera Parte de este Estudio el párrafo "incorporar."

[2] Y también las reacciones estudiadas adelante [18<sub>1</sub>] á [18<sub>5</sub>], [G<sub>1</sub>] á [G<sub>5</sub>] y [K<sub>1</sub>] á [K<sub>5</sub>]

ó sea, aproximadamente: una parte en peso de mercurio "consumido," por una de plata amalgamada.

Cuando la "torta" se "caliente" habrá que agregar al "consumido" anterior el valor de la expresión  $\left[\frac{109-a}{2}\right] \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ; ó sea, toda la cantidad de protocloruro de mercurio que se forme en exceso de la que puede ser descompuesta por la solución de cloruro de sodio, según las indicaciones anteriores. Este último "consumido" variará con el "grado de calentura de la torta," y con la duración de este accidente del beneficio; y será "consumido" al estado de protocloruro de mercurio. <sup>(1)</sup>

Al "consumido" habrá que agregar la "pérdida" mecánica de mercurio, en el "lavadero" y "capellina," para obtener la pérdida comercial de mercurio en el Beneficio de Patio. <sup>(2)</sup>

## SECCIÓN II.

### BENEFICIO DE PATIO DE LA PLATA NATIVA, DE SU CLORURO NATURAL Y DE LOS SULFOANTIMONITOS Y SULFOARSENIUROS DEL MISMO METAL.

Muy poco tendré que agregar á lo expuesto en la Sección anterior para explicar el Beneficio de Amalgamación por Patio de las especies minerales de plata no estudiadas en aquella sección, y que debo considerar para completar la teoría química ya indicada.

\* \* \*

En las condiciones normales del Beneficio de Patio, la plata nativa puede ser parcialmente clorurada por la acción del bicloruro de cobre, ó puede amalgamarse en parte directamente.

La acción química del bicloruro de cobre sobre la plata

[1] Véase párrafo *Cu SO*<sub>4</sub> de esta Sección.

[2] Véase en la Primera Parte de este estudio el párrafo relativo.



metálica la indiqué ya al estudiar las reacciones (6) (15); y de ese estudio se deduce que: la reacción es invertible en las condiciones del Beneficio de Patio, porque el cloruro de plata, en presencia del mercurio, es descompuesto por el protocloruro de cobre, precipitándose la plata al estado metálico. Por lo mismo, la reacción:



se podrá verificar de izquierda á derecha solo antes de "incorporar;" es decir, antes que el mercurio esté presente en la "torta" en beneficio, pues cuando este metal esté ya incorporado la reacción (15) se verificará de derecha á izquierda. Además, la cloruración de la plata antes de "incorporar" no será completa, porque el "fotocloruro de plata" se adhiere á este metal é impide su contacto directo con el bicloruro de cobre; y aunque la sal marina disuelve al cloruro de plata es en cantidad muy pequeña: 485 miligramos por cada 100 gramos de cloruro de sodio, como dije antes; y cuando esta solución esté saturada el "fotocloruro de plata" quedará adherido á este metal, y la cloruración se interrumpirá. <sup>(1)</sup>

Según los experimentos de los Sres. Malaguti y Durocher, por la acción química del bicloruro de cobre sobre la plata nativa, solo se clorura el 5.2% de este metal después de 30 días de contacto, y el 7.3% después de 60 días. <sup>(2)</sup>

Por otra parte, la amalgamación directa de la plata nativa es también limitada, porque se forma en la superficie del metal una capa muy delgada de amalgama de plata que impide la acción ulterior del mercurio. <sup>(3)</sup>

La plata nativa cuando se encuentra en los minerales en partículas gruesas se lamina en los aparatos de molienda; y como no puede clorurarse por completo, ni amalgamarse di-

[1] Véase estudio reacción [2].

[2] Malaguti y Durocher. L. c. pag. 491.

[3] Id. id. L. c. pag. 486.

rectamente en totalidad, es imperfecta su extracción por el Beneficio de Patio.

Para extraer parcialmente el oro y la plata que al estado nativo se encuentran en los minerales se "*empellan*" las "*arras-tras*," es decir: se pone en éstas "una corta porción de azogue, que manteniéndose en el fondo y en las hendiduras de las piedras, se frota continuamente con el asiento metálico más pesado, y extrae así una parte del oro que contiene el mineral junto con alguna plata. <sup>(1)</sup> Cuando la molienda se hace en morteros se emplean, con el mismo objeto, las placas de cobre amalgamado. De esta manera, el frotamiento producido por los aparatos de molienda destruye la adherencia entre la amalgama y los metales nativos, se renuevan las superficies de contacto de estos últimos, y la amalgama desprendida se disuelve en el mercurio. <sup>(2)</sup>

\*  
\* \*

El cloruro de plata natural en presencia de una solución de cloruro de sodio se reducirá: por la acción del mercurio según la reacción (5) (secundaria); ó, en presencia del mercurio y del cloruro de sodio, por el protocloruro de cobre según la reacción (6) ya estudiada. Según esto, puede extraerse la plata contenida en su cloruro natural; pero hay que tener en cuenta la siguiente autorizada opinión de Sonnenschmidt: "la plata blanca ó plata virgen, la plata sulfurea dúctil (molonque), y la plata cornea (plata parda, plata azul, plata verde) cuando se halla en la guija en partículas gruesas se aplastan en la molienda, y no pueden rendir toda su ley; pero las mismas mencionadas calidades de minerales son muy aptas para este beneficio cuando se hallan en pintas finas y delicadas, repar-tidas ó diseminadas en la guija." <sup>(3)</sup>

[1] Sonnenschmidt. L. c. pag. 14.

[2] Véase Malaguti y Durocher. L. c. pag. 487.

[3] Sonnenschmidt. L. c. pag. 85.

\* \* \*

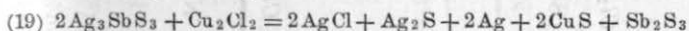
Los sulfoantimonitos y sulfoarseniuros de plata así como otros compuestos argentíferos son atacados por el bicloruro de mercurio y por el protocloruro de cobre, de una manera semejante á la indicada por las reacciones (G) y (K), aunque el ataque es más lento <sup>(1)</sup> que el del sulfuro de plata por los mismos agentes químicos.

Las reacciones (G) y (K) para el caso de los sulfoantimonitos y sulfoarseniuros de plata pueden representarse como se verá en la página de la vuelta y siguientes:

\* \* \*

Como resumen de las reacciones: (G<sub>1</sub>) á (G<sub>5</sub>), (K<sub>1</sub>) á [K<sub>5</sub>] y (18<sub>1</sub>) á (18<sub>5</sub>) puede decirse que: por cada molécula de plata amalgamada se "consume" al estado de sulfuro media molécula de mercurio, ó sea en peso, por 107.93 de plata se consumen 100.01 de mercurio; y se regeneran, tanto el bicloruro de mercurio como el protocloruro de cobre empleados en las reacciones (G<sub>1</sub>) á (G<sub>5</sub>) y (K<sub>1</sub>) á (K<sub>5</sub>).

Según las investigaciones recientes de Kammelsberg <sup>(2)</sup> la descomposición de la pyrargyrita por el protocloruro de cobre se verifica según la siguiente ecuación:

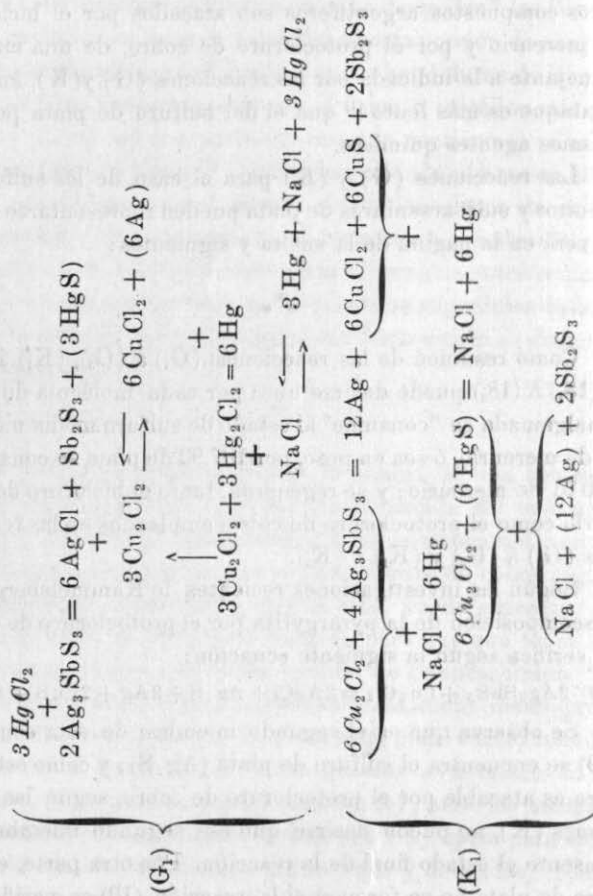


Se observa que en el segundo miembro de esta ecuación (19) se encuentra el sulfuro de plata (Ag<sub>2</sub>S); y como este sulfuro es atacable por el protocloruro de cobre, según las reacciones (K), no puede decirse que ese segundo miembro represente el estado final de la reacción. Por otra parte, el cloruro de plata no se formará si la reacción (19) se verifica en presencia del mercurio, estando limpia la superficie de este

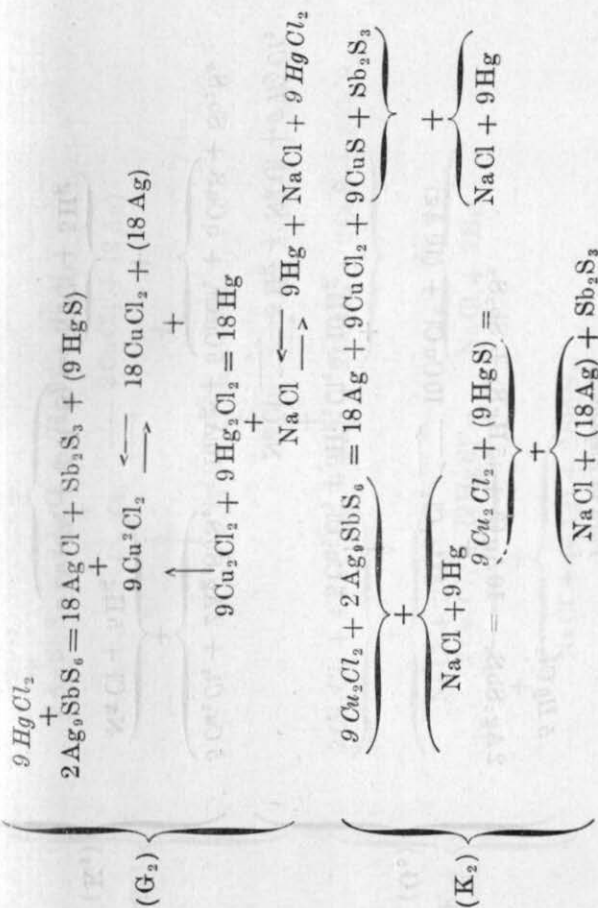
[1] Malaguti y Durocher. L. c. pag. 624.

[2] Véase Schnabel. Métallurgie.

Para la Pyrrargyrita.

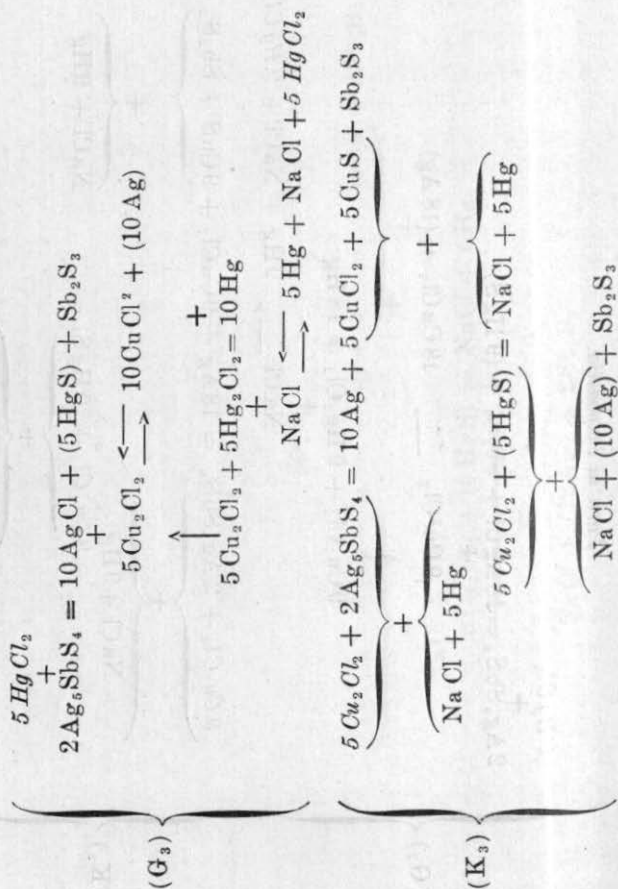


Para la Polybasita.



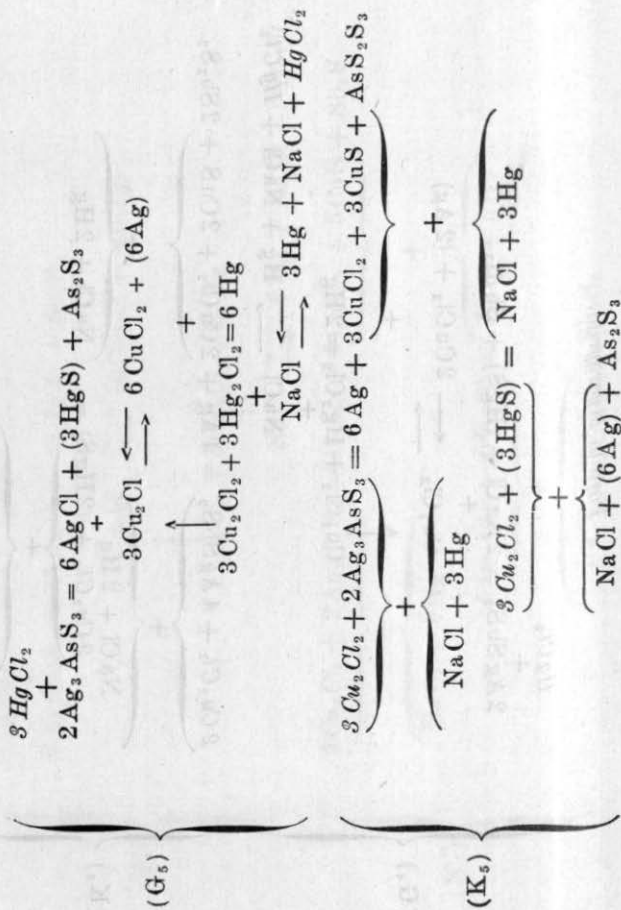


Para la Stephanita.

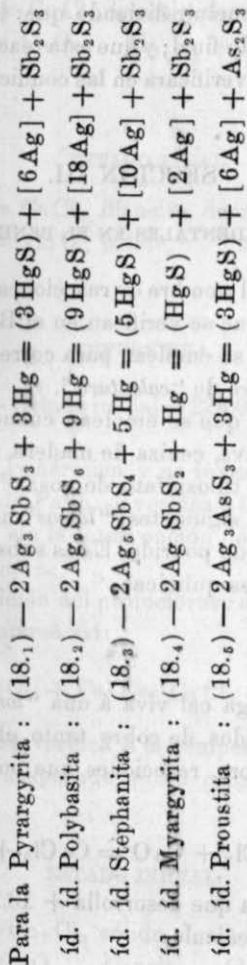




*Para la Proustita.*



Las reacciones (18), serán:



Las reacciones (1), (C), (5) y (16) no experimentan cambio alguno.

metal, por las razones que indiqué ya al estudiar las reacciones (K), (L) <sup>(1)</sup> y los experimentos relativos del Dr. Percy. Según esto, puedo concluir diciendo que: la reacción (19) no ha llegado á su estado final; y que esta reacción propuesta por Rammelsberg no se verificará en las condiciones normales del Beneficio de Patio.

### SECCIÓN III.

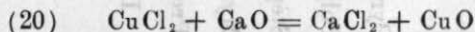
#### REACCIONES ACCIDENTALES EN EL BENEFICIO DE PATIO.

Designaré con el nombre de reacciones accidentales, á las acciones químicas que se verifican en el Beneficio al agregar las sustancias que se emplean para corregir el accidente conocido con el nombre de "calentura".

Los "correctivos" que se emplean cuando una "torta" está "caliente" son: cal viva, ceniza de madera, amalgama de zinc, cobre precipitado ó thiosulfato de sosa. <sup>(2)</sup> Antiguamente se usaban también los siguientes: "lamas" no beneficiadas ó ya beneficiadas, <sup>(3)</sup> y lodo podrido. Estas sustancias motivan las siguientes reacciones químicas.

\* \* \*

Cuando se agrega cal viva á una "torta" en beneficio se transforman en óxidos de cobre tanto el bicloruro como el protocloruro de cobre, reacciones que pueden representarse como sigue:



reacción exotérmica que desorrolla + 13.2 calorías, como se ve por el siguiente cálculo:

[1] Véase también estudio de las reacciones (O), (P) y (Go).

[2] V. Fernández. L. c. pag. 30. Llama hiposulfito al thiosulfato de sosa.

[3] Sonnenschmidt. L. c. pags. 227, 231 y 233.



## ESTADO INICIAL.

(Cu + 2Cl) = CuCl <sub>2</sub> disuelto, desarrolla:	62.6
(Ca + O) = CaO íd., íd. :	150.1
	Suma: 212.7

## ESTADO FINAL.

(Ca + 2Cl) = CaCl <sub>2</sub> disuelto, desarrolla:	187.6
(Cu + O) = CuO sólido, íd. —	38.4
	Suma 226.0

## DIFERENCIA.

$$\text{Estado final} - \text{Estado inicial} = 226.0 - 212.7 = +13.3$$

Esta reacción exotérmica, y no invertible en las condiciones del Beneficio de Patio, se verifica á la temperatura atmosférica ordinaria, y sin la intervención de ninguna energía extraña que la provoque.

La descomposición del protocloruro de cobre por la misma cal puede representarse así:



Esta reacción se verifica á la temperatura ordinaria y es exotérmica, pues desprende + 8.3 calorías conforme al siguiente cálculo:

## ESTADO INICIAL.

(2 Cu + 2Cl) = Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> sólido, desarrolla:	71.2
(Ca + O) = CaO disuelto, íd. :	150.1
	Suma = 221.3

## ESTADO FINAL.

(Ca + Cl) = CaCl <sub>2</sub> disuelto, desarrolla:	187.6
(2Cu + O) = Cu <sub>2</sub> O sólido, id. :	42.0
	Suma = 229.6

## DIFERENCIA.

$$\text{Estado final} - \text{Estado inicial} = 229.6 - 221.3 = + 8.3$$

El bicloruro de mercurio no será descompuesto por la cal, pues según Mialhe esta descomposición no tiene lugar en presencia de un cloruro alcalino, <sup>(1)</sup> como sucede en el Beneficio de Patio.

Los óxidos de cobre CuO y Cu<sub>2</sub>O no tienen acción química sobre el mercurio; y como al descomponerse el bicloruro de cobre según la reacción (20) disminuirá la concentración de la solución de este compuesto, y disminuirá también la velocidad de la reacción (2), según he dicho antes, desaparecerá por lo tanto la calentura. Pero si la cantidad de cal agregada á la "torta" fuere mucha, no solo disminuirá la concentración del bicloruro de cobre, sino que podría ser éste totalmente descompuesto según la reacción (20); y como el protocloruro de cobre se descompondría también por completo, el beneficio quedaría paralizado entre tanto no se agregara sulfato de cobre á la torta, y en cantidad más que suficiente para descomponer todo el exceso de cal empleado, según la misma reacción (20). Por lo anterior se comprenden fácilmente los defectos del uso de este correctivo, que son: descomponer al protocloruro de cobre, que es un agente químico importantísimo en este beneficio como he dicho ya; y paralizar también el beneficio cuando se emplea en exceso.

[1] Véase Wurtz. L. c.

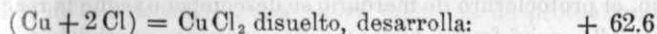
El principio activo de la ceniza de madera es el carbonato alcalino, el cual transforma en carbonatos de cobre tanto al bicloruro como al protocloruro de cobre. Como estos carbonatos no tienen acción química sobre el mercurio, pero sí puede el carbonato alcalino descomponer por completo á los cloruros de cobre, el empleo de la ceniza de madera como correctivo de la "calentura" de las "tortas" presenta los mismos defectos, y produce los mismos resultados que el uso de la cal viva.

El cobre precipitado transforma al bicloruro de cobre en protocloruro del mismo metal.

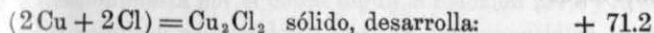


reacción exotérmica que desarrolla + 8.6 calorías, según el siguiente cálculo:

ESTADO INICIAL:



ESTADO FINAL:



DIFERENCIA:

$$\text{Estado final} - \text{Estado inicial} = 71.2 - 62.6 = + 8.6$$

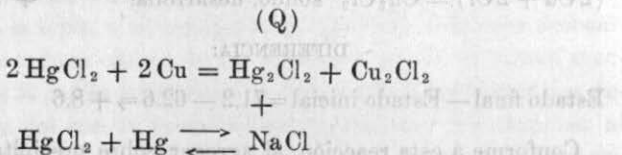
Conforme á esta reacción, al agregar cobre precipitado á una "torta" en beneficio disminuirá la concentración del bicloruro de cobre; y como el protocloruro de este metal no ataca al mercurio, la velocidad de la reacción (2) disminuirá, y desaparecerá la calentura sin que el protocloruro de cobre sea

descompuesto, sino por el contrario aumentada su concentración; y sin que el beneficio se paralice aun cuando el cobre se empleara en exceso, pues este metal no se descompone al protocloruro de cobre, como sucede al emplear la cal y la ceniza, y por lo tanto no se interrumpirán las reacciones (K). Pero aun hay más: el cobre, en presencia del ácido clorhídrico ó del cloruro de sodio, reduce al bicloruro de mercurio precipitando mercurio metálico. Esta precipitación, lenta con el cobre, es menos lenta cuando se emplea el fierro, y es rápida cuando se verifica por la acción del zinc, del cadmio, ó del níquel <sup>(1)</sup> Esta acción química del cobre evitará el mayor consumo de mercurio que se produce, como he dicho, cuando la "torta" se "calienta;" porque el protocloruro de mercurio en las condiciones del Beneficio de Patio, será reducido también por el cobre, como paso á indicarlo. <sup>(2)</sup>

El bicloruro de mercurio por la acción química del cobre se transforma en protocloruro del mismo metal <sup>(3)</sup> con formación de protocloruro de cobre:



pero si están presentes el ácido clorhídrico ó el cloruro de sodio, el protocloruro de mercurio se descompone según la reacción (3), y se forma bicloruro de mercurio, precipitándose mercurio metálico. Estas reacciones se pueden representar como sigue:

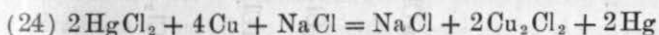


(1) Véase Wurtz L. c.

(2) Y podrá reducirse también el sulfuro de mercurio según las reacciones (I) ya estudiadas.

(3) Véase Wurtz. L. c.

si el cobre está en exceso atacará á la molécula regenerada de bicloruro de mercurio, y las reacciones (Q) seguirán repitiéndose hasta la transformación casi completa del bicloruro de mercurio, conforme á la siguiente reacción:



Ahora bien, el protocloruro de mercurio que se forma en exceso cuando una "torta" se "calienta," exceso que no puede ser descompuesto según la reacción (3), por haber llegado ésta al límite de su extensión ya indicado, podrá ser reducido cuando se agregue cobre á la "torta caliente." En efecto, supongamos: que por la cantidad de sal empleada y su concentración, el equilibrio químico de la reacción (3) se establece, como en el ejemplo de las 10 toneladas que he estudiado, cuando se ha transformado en bicloruro una molécula aproximadamente de protocloruro de mercurio; y que al "calentarse la torta" se hayan formado  $x$  moléculas de este protocloruro. Si entonces se agrega el cobre precipitado, este metal reducirá al bicloruro de mercurio disuelto, (según la reacción 24), y al desaparecer este bicloruro se trastornará el equilibrio químico de la reacción (3), una nueva molécula de protocloruro de mercurio se descompondrá por el cloruro de sodio, formándose una molécula de bicloruro de mercurio, la que á su vez será descompuesta por el cobre según la reacción (24); y ésta, y la (3), seguirán repitiéndose hasta la descomposición completa de las  $x$  moléculas de protocloruro de mercurio, como lo representa la expresión de la página de la vuelta.

\*  
\*  
\*

Por las reacciones (R) se precipitará al estado metálico casi todo el mercurio contenido en las  $x$  moléculas del proto-



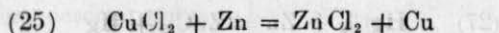


cloruro de este metal, aunque no con rapidez, por ser lenta como dije antes la reacción (24).<sup>(1)</sup>

De lo anterior se concluye que: el cobre precipitado corrige la "calentura" de las "tortas" sin descomponer al protocloruro de cobre, y por lo mismo, aun cuando se emplee en exceso no paralizará el beneficio; y además, puede evitar el aumento del "consumido" de mercurio que, al estado de protocloruro, se produce cuando las "tortas se calientan." Por estas razones creo fundado el haber dicho en la Primera Parte de este escrito, que: el empleo del cobre precipitado como correctivo de la "calentura" es un perfeccionamiento introducido en el Beneficio de Patio.



El zinc, y con menor rapidez el hierro, descomponen al bicloruro y al protocloruro de cobre precipitando al cobre al estado metálico, según las siguientes reacciones:



reacción exotérmica que desarrolla + 50.2 calorías, según el siguiente cálculo:

ESTADO INICIAL.

(Cu + 2Cl) disuelto, desarrolla: + 62.6

ESTADO FINAL.

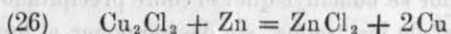
(Zn + 2Cl) disuelto, desarrolla: + 112.8

DIFERENCIA:

Estado final—Estado inicial = 112.8 — 62.6 = + 50.2 calorías.

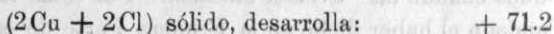
(1) Las reacciones (24) y (R) se verificarán con rapidez al elevar la temperatura como se hace en los "panes."

La reducción del protocloruro de cobre puede representarse por la siguiente ecuación:

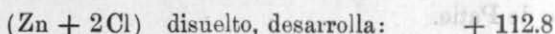


reacción también exotérmica que desarrolla + 41.6 calorías.

ESTADO INICIAL.



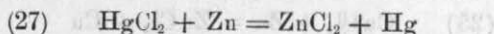
ESTADO FINAL.



DIFERENCIA.

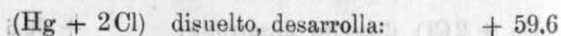
Estado final—Estado inicial = 112.8—71.2 = + 41.6 calorías.

Por otra parte: el zinc descompone rápidamente al bicloruro de mercurio <sup>(1)</sup> precipitando mercurio metálico.

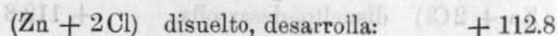


reacción exotérmica que desarrolla + 53.2 calorías.

ESTADO INICIAL.



ESTADO FINAL.



DIFERENCIA.

Estado final—Estado inicial = 112.8—59.6 = + 53.2 calorías.

(1) Véase Wurtz L. c.

Por la reacción (25) se comprende que: el empleo del zinc reduce la concentración del bicloruro de cobre; y como el cloruro de zinc formado no ataca al mercurio, como lo indica la reacción (27) que no es invertible, la velocidad de la reacción (2) disminuirá y desaparecerá por lo mismo la "*calentura de la torta*," sin que se forme una substancia inerte en el Beneficio de Patio como son los óxidos y carbonatos de cobre, sino que se precipita cobre metálico, cuya presencia en el beneficio no es nociva sino por el contrario bastante útil, como dije en el párrafo anterior. Sin embargo, si el zinc se emplea en exceso se descompondrá, según la reacción (26), el protocloruro de cobre que exista en la torta en beneficio; y como también se descompone el bicloruro de mercurio, conforme á la reacción (27), se interrumpirán las reacciones (G) y (K) y el beneficio quedará paralizado, formándose una amalgama de cobre. En cambio, si se emplea el zinc <sup>(1)</sup> en cantidad conveniente, como se hace en el procedimiento por toneles de Kröncke, el "*consumido*" se reduce á su mínima expresión, por los siguientes motivos.

El zinc descompondrá al bicloruro de mercurio rápidamente según la reacción (27), y por lo mismo descompondrá al protocloruro de mercurio según las reacciones (R), las cuales se verificarán con mucha mayor rapidez en presencia del zinc que del cobre. Además, en presencia del zinc, ó del zinc y el cobre, el sulfuro de mercurio se reducirá, cuando menos en parte, por el protocloruro de cobre según las reacciones (I). Según esto, si por el uso del zinc se reduce el bicloruro, el protocloruro y el sulfuro de mercurio á mercurio metálico, el "*consumido*" será teóricamente nulo, y prácticamente quedará reducido á su mínima expresión.

En resumen puedo decir que: el zinc corrige la "*calentu-*

(1) El zinc se emplea en amalgama, porque al disolverse ésta en el mercurio que existe en la lama en beneficio, se consigue que la repartición de este metal en la lama se haga con facilidad, y con relativa perfección.

ra de las tortas;" que empleado en cantidad conveniente reduce el "consumido" de mercurio; pero si se emplea en exceso paralizará el beneficio.

El fierro, aunque con menor velocidad que el zinc, produce los mismos efectos que este último metal; y por esto puede decirse que: el fierro que proviene del desgaste de los aparatos de molienda cuando no es mucha cantidad, y el fierro del herraje de los caballos que "repasan" las "tortas," no es nocivo al Beneficio de Patio.

\* \* \*

El tiosulfato de sosa al obrar sobre el bicloruro de cobre forma tiosulfato de cobre y sosa, compuesto conocido con el nombre de sal de Lenz, y que se disuelve en la solución del tiosulfato alcalino. (1) Como el tiosulfato de cobre no ataca al mercurio, la calentura de la torta desaparecerá al reducirse por este medio la concentración del bicloruro de cobre, y al disminuir por lo tanto la velocidad de la reacción (2). Pero si el tiosulfato alcalino se emplea en exceso, según el Sr. V. Fernández, "produce una acción pasajera, enfría rápidamente pero reaparece la calentura." (2) Esto se explica fácilmente porque el tiosulfato de sosa y cobre ataca al sulfuro de plata con formación de un tiosulfato de plata y sosa, y sulfuro de cobre; (3) y este sulfuro de cobre en presencia del oxígeno del aire y del cloruro de sodio regenera bicloruro de cobre, según las reacciones (M); y por lo mismo, volverá á aumentar la concentración de este bicloruro y se "calentará" de nuevo la "torta." En estas condiciones el sulfuro de cobre no será descompuesto por el bicloruro de mercurio según las reaccio-

(1) Véase Stetefeldt. The lixiviation of silver ores with hiposulphide solutions p. 28, 29, 37.

(2) V. Fernández. L. c. pag. 30.

(3) Véase Stetefeldt. L. c. pag. 36.



nes (H), porque este bicloruro se descompone también por la acción del thiosulfato alcalino con formación de sulfuro de mercurio, <sup>(1)</sup> lo cual ocasiona un aumento en el "consumido" de este metal, y no evita la oxidación del sulfuro de cobre.

\* \* \*

Los otros correctivos que se han empleado son: las lamas sin beneficiar, las ya beneficiadas y el lodo podrido.

Las lamas sin beneficiar obran cuando contienen caliza descomponiendo como he dicho ya al bicloruro de cobre, reacción más lenta que la producida por los carbonatos alcalinos; pero que al reducir la concentración del bicloruro de cobre retarda la reacción (2) y la "calentura" puede ser corregida. Este "correctivo" solo se usa cuando se calienta la "torta" en el "incorporar," ó poco después. <sup>(2)</sup>

Quando la "calentura" aparece después de algunos días de beneficio puede corregirse con "la aplicación de lamas que resultan de residuos de la misma hacienda." <sup>(3)</sup>

Las lamas ya beneficiadas pueden obrar sobre el bicloruro de cobre por dos motivos: uno, porque contienen el mercurio, muy dividido en globulitos, que se "perdió" mecánicamente en el "lavado de la torta" de la cual provienen estos residuos, y este mercurio al obrar sobre el bicloruro de cobre según la reacción (2) disminuirá la concentración de este bicloruro; y otro, porque estas lamas ya beneficiadas suelen contener cal, substancia que se agrega, como dice Sonneschmidt, antes de lavar una torta con objeto de "reunir el desecho del azogue," <sup>(4)</sup>

(1) Véase Wurtz. L. c.

(2) Sonneschmidt. L. c. pag. 227.

(3) Id. L. c. pags. 231 y 232.

(4) Id. L. c. pags. 61 y 62.

y esta cal obrará según las reacciones 20 y 21 ya estudiadas.

Por último, en el lodo podrido se encuentran sulfuros alcalinos, alcalino-terrosos ó ácido sulfhídrico, y estos compuestos atacan al bicloruro de cobre con formación de sulfuro de este metal; y por lo tanto, disminuirá la concentración del bicloruro de cobre y la "calentura" desaparecerá; pero esta desaparición será solo temporal porque el protosulfuro de cobre se oxida fácilmente <sup>(1)</sup> por la acción del aire, y en presencia del cloruro de sodio se regenera el bicloruro de cobre según las reacciones (M) ya estudiadas.

Estos correctivos son ya poco usados, por ser más activos los que indiqué antes.

\* \* \*

Algunas de las reacciones accidentales que he estudiado en esta Sección III son reacciones principales, cuando la Amalgamación en crudo se hace en Panes ó en Toneles, por las siguientes razones.

El "caballo" y el "fondo" de los aparatos llamados "panes" son de hierro; y por esto, y según una reacción semejante á la (25), pronto se deposita el cobre en estas piezas; y por lo mismo, puede decirse que: el beneficio se hace en presencia de este metal. Estando el cobre presente, además de las reacciones principales indicadas ya para el caso del Beneficio de Patio, deben agregarse también como principales las (24) y las (R), quedando en equilibrio las (H) y las (I). Todas las reacciones serán más rápidas que en el Beneficio de Patio, porque las lamas se calientan con vapor en los "panes," y el "consumido" será menor por las razones que indiqué al estudiar las reacciones (R), aunque la "pella" resulta cobriza.

[1] Véase Wurtz. L. c.

En los toneles, según el sistema de Kröncke, se verificarán las reacciones (G) y (K) antes de agregar la pella de zinc; y después de agregar ésta se verificarán las: (R), (27); y las (I) parcialmente. Todas estas serán reacciones principales, y se verificarán con rapidez porque también se calientan con vapor los toneles. El "consumido" será muy reducido, por las razones que indiqué ya al estudiar la reacción (27).

#### SECCION IV.

##### EXPLICACIÓN DE DETALLES Y ACCIDENTES DEL BENEFICIO DE PATIO.

Un modo excelente para probar el valor de una teoría química es observar, dice M. Carey Lea, <sup>(1)</sup> su aptitud para explicar no solo el resultado general de la reacción, sino también los hechos secundarios que se observan. Conviniendo yo en esta notable opinión voy á procurar explicar los detalles y accidentes del Beneficio de Patio por medio de la teoría química ya indicada, y representada por las reacciones: (1), (C), (G), (K), (5) y 18.

En la Primera Parte de este Estudio, en el párrafo "Adelantos y accidentes del Beneficio de Patio conocidos por las tentaduras," indiqué los diversos hechos que se observan en este sistema metalúrgico; y ahora, explicaré estos hechos siguiendo el mismo orden en que fueron enumerados.

—1—

"Haciendo tentadura inmediatamente después de concluir los repasos del incorporo se halla en la jícara, además del asiento del mineral, azogue á veces algo unido pero lo más

(1) M. Carey Lea. Amer. Journ. of Science (3<sup>a</sup>) XXXVIII, pag. 359 (1880).

en perlitas pequeñas y en desecho, que es azogue sumamente dividido. Refregando éste con los dedos y exprimiéndolo por un lienzo apenas se conoce rastro de amalgama.” (1)

La subdivisión del azogue se explica fácilmente porque este metal se reparte en la torta en lluvia fina; y como la “lama” es consistente, las perlitas de mercurio pueden permanecer separadas; y por otra parte, como al “incorporar” se verifica la reacción (2) con mayor velocidad que poco después, cuando por esta misma reacción haya disminuido la concentración del bicloruro de cobre, el glóbulo de mercurio estará atacado ligeramente en su superficie, y esto dificulta la unión de un glóbulo con otro, pues se cubre con una delgada película; y si los glóbulos no se reúnen con facilidad, y el “repasso” tiende á dividirlos, el resultado será: el “desecho” que se observa en esta primera “tentadura.”

Apenas se encuentran rastros de amalgama en esta “tentadura” porque el bicloruro de cobre formado durante el “ensalmarar,” según la reacción (1), ataca muy lentamente á los minerales argentíferos como dije al estudiar esta reacción; y por lo mismo, y aun cuando transecurra mucho tiempo entre el “ensalmaro” y el “incorporo,” muy poca plata estará libre; y por lo tanto, muy poca amalgama se formará al agregar el mercurio en el “incorporo.”

—2—

En esta primera tentadura el mercurio puede presentar distintos aspectos. “En hallándose muy blanco, semejante á su color natural ó tirando más ó menos en color amarillo, es señal que aun falta magistral; y en siendo de un color muy aplomado, ó de un gris de ceniza muy subido, es señal que la cantidad agregada del magistral ha sido demasiada, y que el

(1) Sonneschmidt. L. c. pag. 38.

beneficio se halla ya en aquel estado que llaman caliente. Este último es dañoso y embaraza el beneficio, y así más vale pecar en lo primero que no en lo segundo. Lo que conviene es, que el azogue tenga en la superficie un leve color agrisado poco sensible, ya es pues, señal que el magistral opera y que el beneficio caminará bien." (1)

Cuando sea insuficiente la cantidad de sulfato de cobre empleada en este beneficio la concentración del bicloruro de cobre formado según la reacción (1) será muy pequeña, y en las condiciones de este beneficio será entonces nula ó muy pequeña la velocidad de la reacción (2). En el primer caso, el mercurio conservará su color propio; y en el segundo, tendrá un color amarillento, color que indica una pequeña formación de protocloruro de mercurio, y un principio de descomposición (2) de éste por el cloruro de sodio según la reacción (3).

Cuando sea excesiva la cantidad de sulfato de cobre empleada, la concentración del bicloruro de cobre formado será muy grande, y esto acelera notablemente la reacción (2). Si la velocidad de esta reacción es mayor que la de la reacción (3), ó si esta última alcanzó ya su estado de equilibrio, ó sea el límite de su extensión, el protocloruro de mercurio formado según la reacción (2) y que no puede ser ya descompuesto, ó al menos que esta descomposición no puede ser tan violenta, por ser menor la velocidad de la reacción (3) que la de la (2), se quedará adherido al mercurio, formando en la superficie de los glóbulos una película de color aplomado ó gris de ceniza. (3) Este estado que se llama caliente es dañoso, porque se aumenta el "consumido" de mercurio al formarse mayor cantidad de protocloruro de mercurio de la que puede ser descompuesta, según la reacción (3), por el cloruro de sodio. Este estado es

(1) Sonnenschmidt. L. c. pag. 39.

(2) Véase Wurtz. L. c.

(3) La composición de esta película ha sido determinada por análisis cuantitativo, y es:  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$

también embarazoso, porque al cubrirse el mercurio con la película ya mencionada se interrumpe el contacto directo entre este metal y la solución, y se interrumpen por lo mismo las reacciones: (D) y (J); y las (G) y (K) no se verificarán sino las (Go) y (L); y como según éstas la plata se clorura, y el cloruro de este metal no puede reducirse en esas condiciones ni por las reacciones (D) ni por la (5), por estar interrumpido el contacto con el mercurio, el beneficio quedará casi paralizado mientras la "torta" esté "caliente."

Cuando el sulfato de cobre se agregue en la cantidad conveniente, la concentración del bicloruro de cobre será también la conveniente, y se desarrollarán como es debido las reacciones (C), (G) y (K); pero como el mercurio interviene en las reacciones (2), (D), (H), (J), y según éstas tiende á transformarse en protocloruro, la superficie del mercurio tomará un leve color agrisado, que indicará que las anteriores reacciones se están verificando; pero este color será poco sensible si el beneficio camina bien, porque entonces la velocidad de la reacción (3) estará en relación con la de las reacciones (2), (D), (H) y (J), y á medida que se forme el protocloruro de mercurio será descompuesto por el cloruro de sodio; y no habiendo exceso de protocloruro de mercurio, el color agrisado de este metal será poco sensible.

Al día siguiente del "incorporo" la tentadura presenta distinto aspecto. En efecto, "no solo se hallará en el azogue unido amalgama de plata, mediante el tacto, sino que lo que 24 horas antes era desecho de azogue ha mudado enteramente de aspecto y se ha transformado en lo que se llama limadura de plata; ya es brillante de un color amarillento, y al parecer compuesto de pequeñas hojitas ó granos. Refregando esta li-



madura con un dedo se une en amalgama seco de plata que llaman pasilla. Esta es la mejor señal de que el beneficio está bien encaminado." (1)

Al siguiente día del "incorporo" ya se habrán empezado á verificar las reacciones (G) y (K); y por lo mismo, la plata metálica puesta en libertad según estas reacciones se encontrará ya amalgamada con el mercurio.

El mercurio muy subdividido que se encuentra en una torta en beneficio recibe el nombre de "lis de azogue" ó "des-echo" y estas "perlititas" de mercurio son las que tocan más frecuentemente á las partículas de la plata puesta en libertad por las reacciones (G) y (K); y por lo mismo, se forman pequeñas partículas de amalgama de plata que se designan con el nombre de "limadura de plata." Esta limadura tendrá distintos aspectos, como se comprende fácilmente, según sean las proporciones relativas de la plata y el mercurio contenidos en la amalgama: si la plata está en gran cantidad, las partículas de la limadura serán gruesas y duras, la limadura estará seca; y si el mercurio está en exceso la limadura estará blanda, sus partículas se unirán fácilmente al frotarlas con el dedo, y al comprimirlas escurrirá el mercurio y quedará la amalgama seca de plata llamada "pasilla."

Según la velocidad con que se hayan desarrollado las reacciones (G) y (K) habrá más ó menos plata en la limadura á las 24 horas del incorporo; pero la presencia de esta limadura indica como se ve que se están desarrollando las reacciones (G) y (K) y por lo mismo que el beneficio está encaminado; y estará bien encaminado si la amalgama de plata tiene su aspecto natural ya indicado; pues de no ser así, y como la amalgama tiene mercurio, el color de la limadura tiene que participar del color que tome este metal según sea el accidente que se presente en el beneficio.

[1] Sonneschmidt. L, c. pag. 40.

## —4—

Se dice que una torta está en buen beneficio cuando: el mercurio tiene un "color ligeramente aplomado y la facultad de reunirse en un solo glóbulo, lo cual indica que su superficie no está revestida por cuerpos extraños, que no está "enzurronado;" <sup>(1)</sup> y el "desecho" "se encuentra en la tentadura en polvo, pero por el menor frotamiento se reúne en una sola gota; la limadura aparece blanca metálica brillante y que fácilmente adhiere al botón." <sup>(2)</sup>

Los hechos anteriores están explicados en los párrafos 2 y 3; y no habiendo exceso en la formación del protocloruro de mercurio no se enzurronará este metal, y por lo tanto podrán reunirse fácilmente los glóbulos de mercurio y las partículas de la limadura.

## —5—

Cuando una "torta" en beneficio está "tocada," es decir, ligeramente "caliente," la "limadura" pierde su lustre metálico y el mercurio tiene un color aplomado. El estar la "torta tocada" "no es circunstancia dañosa, y al contrario contribuye á concluir el beneficio más pronto, y se suele perder sin necesidad de aplicar remedio." <sup>(3)</sup>

Una torta está "tocada" cuando la velocidad de la reacción (2) sea un poco mayor que la de la reacción (3); entonces, se formará un pequeño exceso de protocloruro de mercurio que al adherirse á este metal le da el color aplomado, y hace que la limadura pierda su lustre metálico.

Al verificarse la reacción (2) con más velocidad se producirá mayor cantidad de protocloruro de cobre, y al aumentar

[1] V. Fernández. L. c. pag. 31.

[2] Id. L. c. pag. 31.

[3] Sonneschmidt. L. c. pag. 54.

por este motivo la concentración del referido protocloruro se acelerarán las reacciones (G) y (K) que son las que ponen á la plata en libertad, y el beneficio será más rápido.

Pasado algún poco de tiempo la concentración del bicloruro de cobre disminuirá al transformarse en protocloruro; y como la velocidad de la reacción (3) no varía cuando disminuye la concentración del bicloruro de cobre <sup>(1)</sup> llegarán á ser iguales las velocidades de las reacciones (2) y (3), y por lo tanto el beneficio volverá á su estado normal <sup>(2)</sup> sin necesidad de aplicar remedio.

Como al estar "tocada la torta" la cantidad de protocloruro de mercurio adherida á los glóbulos de este metal es pequeña, no se interrumpirá sensiblemente el contacto entre el mercurio y la solución, y podrán verificarse todas las reacciones en que interviene este metal, el cual podrá también recoger y amalgamar á la plata que quede en libertad. Además, como al normalizarse el beneficio la velocidad de la reacción (2) disminuye sin que varíe la de la reacción (3), el pequeño exceso de protocloruro de mercurio formado mientras la "torta" estuvo "tocada" será descompuesto, según la reacción (3), al normalizarse el beneficio; y por lo mismo, este estado, "tocado," no ocasionará aumento en el "consumido" de mercurio ni puede considerarse como dañoso.

La velocidad de la reacción (3) se acelera, así como su extensión, hasta llegar á su estado de equilibrio, cuando aumenta la concentración del cloruro de sodio. <sup>(3)</sup> Según esto, si se agrega sal á una "torta tocada" el exceso pequeño de protocloruro de mercurio formado, como consecuencia de la ligera aceleración de la reacción (2), será descompuesto desde luego por la reacción (3), cuya extensión ha aumentado y desaparecerá lo "tocado de la torta."

(1) Véase estudio reacción (3).

(2) Véase párrafo (2) de esta Sección.

(3) Véase estudio reacción (3).

La velocidad de la reacción (2) se acelera por el "repasso de la torta;" (1) por lo mismo, si cuando la velocidad de esta reacción tiene tendencias á aumentar, como sucede cuando una torta está "tocada," se repasa con fuerza y actividad, la torta pasará del estado "tocado" al de "calentura."

—6—

Cuando una torta en beneficio está "caliente" "el azogue se cubre de un color gris aplomado, la limadura que reside en el cuerpo y en la cabeza de la tentadura pierde su aspecto metálico brillante, y queda blanco mate ó también gris azulado. Restregados el botón ó la limadura con la yema del dedo pulgar contra el fondo ó la pared de la jícara, que son negros, abandonan en este caso un polvo blanco, proporcionado al grado de calentura, que á manera de humo ó nube, se levanta flotando en el agua que se ha dicho acompaña á una tentadura. Este polvo en las experiencias de laboratorio ha resultado de calomel. Cuando la calentura es excesiva el botón se divide en glóbulos, y el color gris azulado sube hasta ser casi negro." (2) El estado "caliente" ó "volado" ocasiona "además de la mucha pérdida de azogue, atraso y detención en el beneficio, y se hace preciso de remediarlo lo más pronto que fuera posible." (3)

Los hechos anteriores son debidos á la excesiva velocidad alcanzada por la reacción (2), y todos han sido explicados ya en los párrafos: 1 y 2 de esta Sección; en los *Cu SO<sub>4</sub>*, y *Consumido*, de la Sección I, y por lo tanto; es inútil hacer repeticiones.

(1) Véase estudio reacción (2).

(2) V. Fernández. L. c. pags. 29 y 30.

(3) Sonneschmidt. L. c. pag. 54.

## —7—

Los agentes químicos que se usan para remediar la "calentura" deben aplicarse con tiento, procurando por todos medios el conseguir se encamine el beneficio otra vez á su marcha regular, pues si se excede en la cantidad tuercen el beneficio, y causan á veces mucha pérdida de plata." (1)

Al estudiar las reacciones accidentales en la Sección III de este escrito indiqué, exceptuando al cobre precipitado, que todos los "correctivos" de la "calentura" paralizan el beneficio cuando se emplean en exceso; y por lo mismo, se comprende fácilmente que si este exceso es muy notable y el beneficio no se encamina de nuevo se perderá toda la plata que no hubiera sido extraída antes de aplicar los referidos correctivos.

## —8—

Cuando una torta está fría, el mercurio del botón de la tentadura puede presentar distintos colores: ya su color natural, ya amarillento; ó bien gris negruzco, ó negro de hierro. (2)

La explicación de los dos primeros colores la indiqué ya en el párrafo 2, y estos colores indican que es débil la concentración del bicloruro de cobre y que la reacción (2) camina con lentitud. El "repasso" activo será conveniente en este caso, porque al acelerar la reacción (2) podrá encaminar bien el beneficio.

Los colores gris negruzco ó negro de hierro indicarán la ausencia del bicloruro de cobre en la torta, en cuyo caso, solo podrá verificarse la reacción (18); y el sulfuro de mercurio producido por esta reacción, al adherirse al mercurio, le co-

(1) Sonneschmidt. L. c. pag. 55.

(2) Id. L. c. pag. 55.



municará los colores mencionados. En este caso solo podrá corregirse el accidente agregando sulfato de cobre "poniendo una "espuela" á la torta.

—9—

Cuando la torta está "rendida" "en lugar de limadura aparece en la xícara desecho de azogue, que refregando con el dedo se junta en gotitas ó perlitas del mismo metal que llegan á rodar por su fluidez, lo que no hace ni la limadura ni el amalgama por fluido que sea." (1)

La torta está rendida cuando las reacciones (G), (K) y (18), ya no se verifican aun cuando las reacciones (2) y (3) estén caminando con su velocidad normal. Al no verificarse ya las reacciones (G), (K) y (18), no habrá partículas de plata que puedan amalgamarse; y por lo mismo, no se formará ya limadura, sino que el mercurio muy subdividido y sin plata formará el "desecho" fluido en la tentadura.

Si el mineral argentífero que se beneficia es difícilmente atacable según la reacción (18), ó si ésta camina con mucha lentitud, la "tentadura" dará indicaciones iguales cuando la torta esté "rendida" ó solamente "fría;" pues en los dos casos no se verifican las reacciones (G) y (K); y solo el "ensaye de residuos" (2) permitirá distinguir con exactitud estos dos casos.

—10—

"Cuando una torta está rendida, si no la lavan se calienta." (3)

El estar rendida una torta no quiere decir, como indiqué ya, que las reacciones (2) y (3) no se verifiquen; puesto que el bicloruro de cobre se encuentra en el beneficio en mucha

(1) Sonneschmidt. L. c. pag. 48.

(2) Véase Primera Parte el párrafo "Rendir."

(3) V. Fernández. L. c. pag. 11.



mayor cantidad de la que sería estrictamente necesaria para que se verificaran las reacciones (G) y (K). Ahora bien, si esas reacciones continúan no obstante estar rendida la torta y ésta se abandona, al secarse la lama se concentrará la solución de bicloruro de cobre, se acelerará la reacción (2) y la torta se calentará. Para evitar esto y recoger el "desecho" de azogue se le agrega cal ó ceniza <sup>(1)</sup> á la torta rendida, en cantidad suficiente para descomponer todo el bicloruro existente en la torta según la reacción (20), y al suspenderse la reacción (2) la superficie del mercurio quedará limpia, y podrá reunirse el "desecho" de este metal.

—11—

"No todos los minerales que contienen plata son aptos para el beneficio por azogue del patio." <sup>(2)</sup>

En efecto, las especies minerales argentíferas que no puedan ser atacadas fácilmente por el bicloruro de mercurio (reacción (G), ó por el protocloruro de cobre (reacciones K), no podrán ser beneficiadas por este sistema metalúrgico; y á medida que sean más lentas ó más rápidas las reacciones (4) y (K), los minerales se llamarán "rebeldes," ó "dóciles." Esto explica también porqué la pérdida de plata por este beneficio varía según la naturaleza del mineral argentífero. <sup>(3)</sup>

—12—

"Cada marco de plata "consume" en el beneficio otra tanta cantidad de azogue, que son 8 onzas, siendo muy raro que llegase el total "consumido" y "pérdida" á una libra de azogue por cada un marco de plata." <sup>(4)</sup>

(1) Sonnenschmidt. L. c. pag. 62.

(2) Id. L. c. pag. 34.

(3) Id. L. c. pag. 91.

(4) Id. L. c. pags. 82 y 84.

La explicación de estos hechos se encuentra en el estudio de las reacciones (G) y (K), y por lo mismo es inútil repetirla.

La explicación de la variabilidad de la duración de este procedimiento metalúrgico la indiqué ya en el párrafo relativo de la Primera Parte de este Estudio.

—II—

Expuesta ya la teoría química que antecede me será muy fácil explicar los fenómenos que han observado diversos autores, así como estudiar las principales teorías que han sido propuestas hasta ahora para explicar el Beneficio de Patio, y de las cuales me ocuparé en la Tercera Parte de este escrito.

Fin de la Segunda Parte.

—III—









