

LIGAS DE BISMUTO CON LOS METALES ALCALINOS.

PURIFICACION DEL BISMUTO.

TRADUCIDO POR EL SR. DON JOSÉ MARIA LAZO DE LA VEGA,

SOCIO DE NÚMERO.

No habiéndome sido posible presentar para hoy un trabajo original, como hubiera deseado; y queriendo cumplir con el turno de lectura que se me ha asignado por esta ilustrada Sociedad; creo será de alguna utilidad la traducción que he hecho de un artículo de M. C. Mehu, con el título que encabeza el presente, y publicado en el «Anuario Farmacéutico» del corriente año.

Como el subnitrito de bismuto, es un agente terapéutico muy usado hoy, y por otra parte, comienza á despertarse en nuestro país la explotación de

este metal, que hasta hace poco tiempo ignorábamos que lo hubiese, ó por lo ménos que se hubiera extraído ó aislado de los otros metales con los que se encuentra mezclado, ya sea al estado de liga ó acaso de combinacion; no me parece de más dar á conocer un nuevo medio para obtenerlo al estado de pureza, y sobre todo, exento de arsénico para la preparacion del subnitrato, que empleándose para uso interno, no debe contener este metaloide cuyos efectos tóxicos son bastante conocidos.

Es bien sabido por esta Sociedad, que en diferentes Estados de la República, lo hay en más ó ménos abundancia: nuestro consocio el Sr. D. Florencio Cabrera, ha descubierto en el de San Luis Potosí, un *ocre de bismuto*: tanto de éste como del metal extraído de él, ha remitido algunas porciones á todas las sociedades científicas de la capital, y cada una de ellas en particular, ha nombrado comisiones de su seno para que lo estudien, y el mismo Sr. Cabrera quedó de mandar el trabajo que habia emprendido á este respecto. Nuestro digno Presidente el Sr. Castillo, tambien presentó á esta Sociedad una muestra de bismuto nativo, de la jurisdiccion de Ojocaliente, del Estado de Zacatecas, descubierto por el Sr. D. Ignacio Portugal; é hizo mencion del bismuto telurial argentífero de Tapalpa, del Estado de Jalisco, que él habia dado á conocer con el nombre de *Tapalpita*.

El que habla, ha ensayado otro, procedente del Estado de Guanajuato, y que el mismo Sr. Castillo lo considera como una especie mineral nueva, compuesta de *seleniuro de bismuto y zinc*, y en la análisis cualitativa que hizo, encontró estos tres metales esenciales en la composicion mineralógica. Tiempo hace que practiqué una análisis de este mismo metal; mas los apuntes que tenia se me han traspapelado, y no cuento en la actualidad con otra porcion de él, para hacer otro nuevo ensaye, pero recuerdo que el bismuto se podia apreciar en un 25 ó 30 por 100 y el resto lo constituían el selenio, el zinc, el antimonio, el arsénico y una pequeña cantidad de estaño y plomo: espero que esta apreciacion la confirme ó ratifique el Sr. Castillo cuando haga la análisis cuantitativa que ha ofrecido. Hago mencion de la análisis que hice, porque habiendo encontrado arsénico, llamo la atencion sobre el medio de privarlo de él para preparar el subnitrato, y que no es difícil que el procedente de otras partes de la República, lo contenga en mayor ó menor proporcion, por ser, se puede decir, una nueva explotacion en nuestro país la extraccion de este metal tan útil á la industria como interesante á la medicina.

Por último, en el Estado de México, por el rumbo de Temascaltepec, sé que lo hay tambien, y espero obtener unas muestras para ensayarlo y dar cuenta con el resultado á esta Sociedad.

El artículo de M. C. Mehu, es el siguiente:

1. Aunque el Código francés recomienda el procedimiento de purificación del bismuto por el nitrato de potasa, no es ménos cierto que no siempre se obtiene exento de arsénico y de azufre. Mucho tiempo hace he buscado un medio de purificación más ventajoso y más seguro: voy á consignar aquí el resultado de mis investigaciones.

2. Cuando se calienta el bismuto del comercio sobre la lámpara de alcohol en un pequeño tubo de vidrio, cerrado por una de sus extremidades, por pequeña cantidad de arsénico que contenga, se forma un poco abajo de la capa metálica un anillo de ácido arsenioso blanco, cristalino, compuesto de cristales octaédricos muy claros.

3. El azufre no da anillo; se volatiliza al estado de ácido sulfuroso. Este ensaye, no me parece sin embargo recomendable más que para la investigación del arsénico, para el cual es muy sensible. El bismuto del comercio que habia fundido con $\frac{5}{8}$ de su peso de azufre, ha dado sin embargo un anillo de ácido arsenioso, en cristales microscópicos sin mezcla de azufre.

El bismuto puro no los produce. Este medio de ensaye tan fácil y tan sencillo, permite apreciar rápidamente la cualidad de un bismuto comercial. No quiero decir por esto que satisfaga todas las necesidades.

4. Lo que precede, demuestra que para purificar un bismuto mezclado con azufre ó arsénico, es necesario mantenerlo fundido á una temperatura bastante elevada, al aire libre, y arrojar sobre las paredes de la vasija el óxido de bismuto á medida que se forma. El arsénico y el azufre se volatilizan al estado de ácidos arsenioso y sulfuroso. Recomiendo en particular el tueste para separar el arsénico, porque es mucho más fácil quitar el azufre. Hé aquí las experiencias que van á servir de punto de partida para un procedimiento más perfecto.

5. En un crisol de barro, se comprime una mezcla de 200 gr. de bismuto del comercio, pulverizado, y 100 gram. de tartrato de potasa y sosa desecado: se mantiene el crisol cubierto con su tapa, á una temperatura del rojo vivo, y aun al rojo blanco, por cerca de una hora: al cabo de este tiempo, se vacía el metal en una rielera: el metal pesa 198 gram. Todavía es posible encontrar algunos gránulos metálicos en la escoria.

En esta operacion he reemplazado muchas veces el tartrato de potasa y sosa por tartrato de potasa con uno ó dos equivalentes de potasa, ó por tartrato de sosa con dos equivalentes de sosa. En todos casos obtengo 198 gram. de metal.

A esta temperatura del rojo vivo, los tartratos son trasformados en carbon

y en carbonatos alcalinos, despues en álcalis cáusticos, y parcialmente en potasio y sodio metálicos. Estos metales alcalinos se ligan al bismuto.

El tartrato de potasa y de sosa, da una mezcla de carbonato de potasa y de sosa mucho más fusible que cada uno de los carbonatos alcalinos separadamente.

6. Debo inmediatamente llamar la atencion sobre este primer resultado: la escoria que queda encima del metal es negra; no solamente porque retiene carbon en su masa, sino porque todavía contiene sulfuro de bismuto.

Se demuestra fácilmente tratando esta escoria por agua acidulada con ácido clorhídrico; se desprende hidrógeno sulfurado. Como los tartratos alcalinos de que he hecho uso en estas experiencias, estaban *perfectamente puros*, no podia atribuirse la presencia de los sulfuros de la escoria, á la reduccion de los sulfatos alcalinos contenidos en el fundente. Es necesario, pues, reconocer, que la operacion precedente despoja al bismuto del azufre que contiene.

7. El empleo de los alcalinos á una temperatura elevada, no ocasiona una pérdida de 1 p \S . Es cierto que el bismuto retiene metal alcalino que compensa una pérdida mayor. Operando sobre bismuto ya purificado, me he asegurado que no habia allí ninguna pérdida, porque el metal alcalino ha venido á reemplazar al bismuto volatilizado. En una vez he encontrado un ligero aumento aunque muy corto.

8. La liga de bismuto y de metal alcalino, tiene un aspecto un poco menos brillante; es un poco menos rosado que el del bismuto puro: no presenta nunca esos iris, más propios para alagar la vista que para convencerse de la buena calidad del metal, y que no son más que indicios de un principio de oxidacion. Muy cargado de potasio, el bismuto me ha parecido más frágil: su quebradura es pardusca.

Aun cuando la superficie de esta liga, ya sea en barra ó en placa, haya sido lavada sucesivamente con agua acidulada, con ácido clorhídrico y despues fuertemente frotada con arena, de manera de estar bien seguro que no ha quedado ninguna señal de escoria, y por último, enjugada y desecada, poco á poco esta superficie se humedece por el aire y se opaca. El liquido que la humedece, tiene un sabor alcalino insoportable por su causticidad. Una barra semejante, quebrada y puesta inmediatamente sobre la lengua, produce una sensacion de quemadura, y la superficie metálica se cubre de espuma debida al desprendimiento de hidrógeno proveniente de la descomposicion del agua de la saliva.

Puesta esta liga en el agua, desprende hidrógeno y fija el oxígeno; esta

reaccion se produce por muy largo tiempo, debilitándose gradualmente: se diria que el metal es un cuerpo débilmente poroso.

Cuando se arroja bismuto califero en agua hirviendo, se desprende inmediata y tumultuosamente hidrógeno, en tan gran cantidad, como si se surmegiera una lámina de zinc en ácido sulfúrico. He podido recoger así, centenas de centímetros cúbicos de hidrógeno inflamable.

El bismuto califero pulverizado, sirve dificilmente para esta experiencia: el metal en polvo ennegrece rápidamente, se calienta fuertemente y *se agrega* descomponiendo la humedad atmosférica, fijando el oxígeno y desprendiendo el hidrógeno.

Cuando la liga se ha obtenido con solo el tartrato de potasa, contiene potasio: por el aire, su superficie se cubre al principio de una capa de potasa cáustica, que absorbe poco á poco el ácido carbónico del aire y se transforma en carbonato de potasa igualmente delicuescente.

Si la liga ha sido obtenida con el tartrato de sosa, contiene sodio: por el aire se cubre de sosa cáustica que poco á poco se transforma en carbonato de sosa, sal efflorescente que envuelve al metal de una capa blanca, gruesa, que acaba por secarse y se quita fácilmente por el frotamiento.

Con el tartrato de potasa y sosa, la liga se cubre finalmente de una mezcla de carbonatos de potasa y de sosa.

9. Para obtener un bismuto tan cargado cuanto sea posible de metal alcalino, aconsejo emplear un crisol brascado; operar á una temperatura elevada, no vaciar el metal en la rielera y recoger un boton metálico. La escoria se solidifica muy pronto cuando se emplea la sosa; así es que prefiero la potasa ó una mezcla de los dos álcalis, como más fusible. La adición del carbon vegetal, disminuye la acción del álcali fundido sobre el crisol; se evita un poco la perforación. Un crisol no puede servir más que para una sola operación.

10. Nada más fácil que pasar de la liga de bismuto y metal alcalino al bismuto metálico exento de potasio y de sodio. Para esto, se funde en una cápsula de porcelana ó en una vasija cualquiera de hierro con ancha superficie. Poco á poco el metal alcalino se oxida; y si se trata de liga de bismuto y de potasio, por ejemplo, forma una capa líquida de potasa cáustica en la superficie del bismuto (el que tiene todo el aspecto del mercurio bajo una capa de aceite). Cuando el bismuto no contiene ya potasio, comienza á oxidarse á su vez; su superficie se cubre entónces de una capa de un óxido amarillo moreno; es el momento de vaciar el metal en la rielera. Miéntas que ha durado la oxidación del metal alcalino, la potasa cáustica ha formado un barniz protector en la superficie del baño de bismuto y lo ha preservado de toda oxi-

dacion. Es necesario arrojar la capa de potasa fundida sobre los bordes; se desembaraza más fácilmente todavía de ella, poniendo de cuando en cuando algunos fragmentos de sustancias combustibles, como madera, papel ó almidon, que la cambian en carbonato ménos fusible y más fácil de mantener sobre los bordes. El álcali disuelve una pequeña cantidad de óxido de bismuto, y se le hace servir para una operacion de purificacion. (5)

11. Puede suceder que el bismuto retenga vestigios de potasio, lo que es sin inconveniente cuando se trata de hacer servir el bismuto para la preparacion del subnitrate. En este caso, el metal se opaca á la larga, y su superficie viene á ser alcalina. Fundiéndolo con una pequeña cantidad de nitrato de potasa, ó más simplemente moviendo la masa fundida con una varilla de madera, se le desembaraza completamente del metal alcalino.

En esta operacion, el metal alcalino arrastra consigo oxidándose, el azufre y el arsénico que no hubieran sido trasformados de otro modo en sulfuro y arseniuro alcalinos. Pero si es fácil quitar el azufre, es por el contrario, difícil desembarazarlo de los últimos vestigios de arsénico.

12. La valorizacion de la cantidad de metal alcalino contenido en el bismuto suministrado por las experiencias anteriores, me habia parecido al principio una operacion difícil. La observacion atenta de lo que precede, me ha conducido al medio de valorizarla, segun me pareciese más satisfactorio. Fundo en una cápsula de porcelana 50 gramos de liga de bismuto y metal alcalino, y mantengo la cápsula sobre una lámpara de alcohol, separando por los lados la capa de álcali á medida que se forma: aguardo á que una parte del bismuto esté oxidada. Disuelvo en el agua el óxido alcalino y lo privo de la pequeña cantidad de óxido metálico que retiene, por una corriente de hidrógeno sulfurado: filtro, evaporo en parte, saturo por el ácido clorhídrico diluido, y por último, evaporo hasta la sequedad y caliente al rojo naciente: el peso del cloruro de potasio ó de sodio obtenido, sirve para calcular el del metal alcalino.

En un boton he demostrado 4 gr. 65 cent. de potasio, por 100 gramos de liga.

En una barra, lavada por largo tiempo, no he obtenido más que 2 gr. 80 cent. En otra barra, 3 gr. 22 centig.

13. El bismuto purificado es notablemente más maleable en caliente que en frío. A cerca de 100°, se deja doblar; sin embargo, no he logrado encurvarlo completamente para formar un anillo. *Grita* como el estaño cuando se dobla: en frío, es muy quebradizo, para que este fenómeno sea apreciable.

14 Disuelto en el ácido nítrico *puro*, no deja ninguna partícula de mate-

ria insoluble: la disolucion es *incolora*: concentrada, deposita hermosos cristales de nitrato de bismuto, que puestos en agua, dá un subnitrato de una blancura brillante. El empleo de un ácido nítrico impuro en la preparacion del subnitrato de bismuto, es más de lo que se cree generalmente, el origen de muchas impurezas.

Para reducir al estado metálico los residuos del bismuto, y particularmente del tanato, citrato y sulfuro, doy siempre la preferencia al tueste previo de todos estos compuestos sobre una placa de hierro colado calentada al rojo, tueste que deja el óxido de bismuto. Esta mezcla, íntimamente incorporada con carbonato de potasa ó de sosa y carbon de madera, da fácilmente un boton metálico cuando se le mantiene al rojo vivo en un crisol cerrado.

He reemplazado muchas veces una parte de carbon por colofonia ó por jabon desecado. El carbonato de potasa sodado, funde mucho más fácilmente que cada uno de los carbonatos alcalinos que lo constituyen, y facilita considerablemente la reunion en un solo boton, los glóbulos metálicos de bismuto reducido. Se sufre por el contrario, una pérdida considerable obrando directamente sobre la sal bismútica orgánica ó no, y á veces no se llega á obtener ningun resultado.

16. Cuando se disuelve el bismuto impuro del comercio en el ácido nítrico, «se nota, dice Fourcroy, que se separa del metal un polvo negro insoluble, que Pott ha considerado como un óxido de bismuto, y que otros químicos han tomado por azufre; no se sabe todavía si no es mas que carbon.»

Este cuerpo es al principio el sulfuro de bismuto que el ácido nítrico descompone rápidamente: el metal se oxida á expensas del ácido nítrico, y el azufre queda en libertad. Este azufre impuro, al principio pardusco, acaba por ponerse amarillo cuando se trata por el ácido nítrico diluido. Si el líquido está suficientemente caliente, el azufre se funde y se convierte en una pasta blanda formada por *azufre blando*.

Este polvo negro que queda en la superficie del bismuto cuando es atacado por el ácido nítrico, es muy abundante cuando el metal ha sido cargado artificialmente por fusion, de 1 á 5 p ∞ de azufre.

17. A fin de ilustrar con más claridad este punto, he precipitado citrato de bismuto disuelto en amoniaco por monosulfuro de sodio. He recogido sulfuro de bismuto moreno negro; he lavado repetidas veces con agua tibia recientemente hervida, y todavía húmedo, lo he tratado por ácido nítrico puro. Aun cuando en presencia de un ácido diluido, el sulfuro ha cedido inmediatamente su metal al ácido, con desprendimiento de vapores nitrosos, y en el licor caliente, sobrenada el azufre bajo forma de pasta gris; ésta se pone poco á poco amarilla; una gran cantidad de azufre amarillo, flota en

la superficie de la cápsula. Este azufre es en gran parte insoluble en el sulfuro de carbono. Calentándolo, se hace soluble en este disolvente. Tengo más de 10 gramos de azufre que no tiene otro origen.

Prosiguiendo la acción del ácido nítrico puro, sobre un bismuto sulfurado, el azufre pasa lentamente al estado de ácido sulfúrico, que da sulfato de bismuto. Concentrando el licor, adquiere más y más el color amarillo del azufre y deposita sulfato de bismuto mezclado con azufre: el depósito es blanco amarilloso. Añadiendo agua destilada en gran cantidad, se produce un depósito de subnitrato, conteniendo sub-sulfato de bismuto, mientras que el agua madre ácida, adicionada de una solución de nitrato de barita acidulada por ácido nítrico puro, produce un depósito de sulfuro de barita, insoluble en el ácido nítrico concentrado, y que se convierte en sulfuro de bario cuando se calienta con carbon á una temperatura elevada.

El subnitrato de bismuto mezclado á sub-sulfato, tratado por una solución caliente de bicarbonato de potasa puro, da una solución alcalina, en la cual es fácil demostrar la presencia del sulfato de potasa.

De lo que precede resulta, que la acción del ácido nítrico puro sobre un bismuto sulfurado, produce en él, subnitrato de bismuto, azufre libre; y si el ácido ha obrado largo tiempo con un grado de concentración bastante elevada, todo el azufre se transforma en ácido sulfúrico, de donde resulta la presencia del sub-sulfato en el subnitrato de bismuto. El empleo de un ácido nítrico mezclado con ácido sulfúrico, conduce al mismo resultado.

18. En resumen, las experiencias que preceden, demuestran:

- 1.º La fácil formación de ligas de bismuto con los metales alcalinos.
- 2.º La necesidad de preparar el subnitrato de bismuto con elementos de una pureza irreprochable.
- 3.º La eficaz influencia de los metales alcalinos para quitar al bismuto los últimos vestigios de azufre y de arsénico que quedan por el tueste.

Por lo que respecta á la purificación del bismuto, propongo el método siguiente: el metal es fundido en una vasija que tenga una superficie ancha, á una temperatura un poco más elevada que la de su punto de fusión: resulta una oxidación de un cuarto de la masa metálica, un desprendimiento de ácido sulfuroso y de ácido arsenioso. Se deja enfriar, se pulveriza la masa metálica, se mezcla allí el óxido de bismuto, después se añade carbonato de potasa ($\frac{1}{4}$ del peso del metal primitivo) exento de sulfatos, carbon y jabón desecado. Se introduce esta mezcla en un crisol de barro que se llena á los $\frac{5}{6}$.

Se acaba de llenar el crisol con carbon vegetal pulverizado y bien lavado. Hecho esto, se mantiene el crisol provisto de su tapa por cerca de una ho-

ra á la temperatura del rojo vivo. Pasado este tiempo se puede vaciar en una rielera, ó es mejor todavía dejar enfriar el crisol, en el fondo del cual se encuentra un boton de bismuto cargado de potasio.

He dicho (40) cómo se desembaraça este bismuto kalifero del metal alcalino que contiene.

19. Si para practicar mis experiencias más precisas he recurrido á los tartratos alcalinos, me he convencido, sin embargo, muchas veces, que en la práctica ordinaria, por razon de economía, puede reemplazárseles por un carbonato alcalino unido al carbon. Recuerdo aquí, que el carbon vegetal, y mejor todavía el empleo de un crisol brascado, previene la perforacion del crisol y facilita la mayor produccion del metal alcalino purificador. A pesar de esto, con bismuto muy cargado de arsénico, una sola operacion no siempre tiene buen éxito.

Este método no pudiera al mismo tiempo aplicarse á la eliminacion del plomo y del cobre que se encuentran accidentalmente ligados al bismuto. Por fortuna en la preparacion del sub-nitrato, el cobre y el plomo quedan en las aguas madres. Por otra parte, no los he encontrado en los distintos pedazos de bismuto que he examinado.

México Junio 13 de 1873.

