

ÓXIDO E HIDRÓXIDO DE ORO EN LAS ENSEÑANZAS MEDIAS

Autor: Martínez-Troya, D.¹

RESUMEN

En este artículo se obtendrá el óxido y el hidróxido del oro para ver cuáles son las ventajas y desventajas de su uso pedagógico en las enseñanzas medias. Adicionalmente aprovecharé para reducir el oro (III) a polvo negro de oro puro, formando entre otras posibilidades la llamada Púrpura de Casio, un proceso que tiene gran atractivo educativo. De forma paralela precipitaré una pequeña cantidad del denominado oro fulminante.

Palabras clave: Óxido de oro (III); Hidróxido de oro (III); Púrpura de Casio; Oro fulminante.

ABSTRACT

In this paper I obtain gold (III) oxide and gold (III) hydroxide to check the advantages and disadvantages of the pedagogic use of these gold compounds in Middle School. I reduce also gold (III) to metallic gold, a black powder, getting between other possibilities the Purple of Cassius, a really attractive educational process. By the way, I make a little mass of fulminating gold.

Key words: Gold (III) oxide; Gold (III) hydroxide; Cassius purple; Fulminating gold.

INTRODUCCIÓN Y JUSTIFICACIÓN

El oro es un metal que conocemos bien en la vida cotidiana. Su carácter inalterable y su hermoso color lo han convertido en un símbolo de poder, de riqueza y de estabilidad. Por eso es muy interesante ver cómo podemos oxidarlo y comprobar que, a pesar de su resistencia a la oxidación, podemos convertirlo en Au_2O_3 , un compuesto estable, que se descompone a oro metálico a alta temperatura. Para el alumnado es muy atractivo trabajar con pequeñas cantidades de oro, por lo que representa el oro socialmente, pero si además el formato empleado es el de pan de oro de 24 quilates, las prácticas son muy vistosas y motivantes para ellos. Obviamente es preferible este formato en hojas de gran extensión o en trozos, como lo voy a emplear, que el del oro en polvo de color oscuro, a pesar de las dificultades a la hora de manipularlas.

La química básica del oro es escasa si la comparamos con otros elementos de transición, en este sentido sólo podemos obtener el hidróxido de oro (III) y el óxido de oro (III). Sin embargo, el Au^{+3} nos ofrece la posibilidad de ver la formación de oro coloidal, donde la disolución se aprecia de color azulado, la llamada «púrpura de Casio», e igualmente, de forma residual nos ofrece la posibilidad de hacer el oro fulminante, uno de los primeros explosivos que se hallaron en los albores de la química. Se comprende que, trabajar con el oro, puede ser muy gratificante.

¹ Daniel Martínez Troya vaergael@gmail.com

DESCRIPCIÓN DE LA ACTIVIDAD

A partir de pan de oro puro voy a obtener primero el hidróxido de oro (III) y después el óxido de oro (III). La idea es disolver el oro puro en agua regia gracias a la formación del anión tetracloroaurato, complejo muy estable que permite la oxidación del metal noble y que puede cristalizar por evaporación paulatina del disolvente formando HAuCl_4 , el llamado ácido cloroáurico, de bonito color amarillo.

Tomando como punto de partida una disolución en agua de ácido cloroáurico, se puede lograr la precipitación del hidróxido de oro (III) amarillo con una base, como es el carbonato de sodio o la sosa cáustica, y posteriormente calentando a una temperatura de 180°C , conseguir el óxido de oro (III), de color marrón, que puede convertirse en oro puro por descomposición térmica.

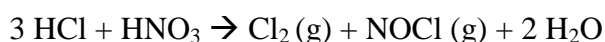
De cualquier forma la reducción del oro a oro puro es fácil y usaré Sn^{+2} para conseguir que el Au^{+3} pase a Au metálico. La reacción es preciosa y el coloide que se forma tiñe momentáneamente el agua de un tono azulado muy hermoso, que se suele denominar «púrpura de Casio». Si se deja reposar un tiempo, el oro acaba en el fondo del tubo de ensayo en forma de sedimento de color negro intenso. Es muy interesante que el alumnado comprenda por qué el color del oro, una de sus cualidades más relevantes, cambia tanto en este caso. El Au^{+3} acaba revirtiendo a Au en las disoluciones básicas, por lo que además de precipitar el oro por reducción con estaño podemos obtener precipitados negros por fuerte alcalinización de las disoluciones, como veremos en este artículo.

Por último aprovecharé que tengo oro disuelto en agua regia para hacer una pequeña cantidad de «oro fulminante», que es fácil de sintetizar a partir de la mezcla de la disolución con amoníaco.

DESARROLLO DE LA ACTIVIDAD

A) DISOLUCIÓN DEL ORO EN AGUA REGIA

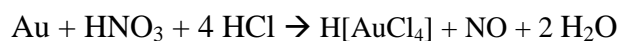
El agua regia se prepara usando ácido nítrico y ácido clorhídrico en una proporción 1:3 de sendos ácidos², es decir, 1 mL de HNO_3 por cada 3mL de HCl . Su poder oxidante se debe a la posibilidad de formar complejos gracias al cloruro que queda en disolución y que ayuda a disolver el metal que se oxida por medio del ácido nítrico. La reacción³ entre ambos ácidos produce cloro gaseoso y cloruro de nitrosilo en el mismo estado:



La reacción con el oro, así como con otros metales nobles, se produce gracias al poder oxidante del Cl_2 y a su capacidad para complejar, cuando ya está como anión.

² Burriel Martín, F., et al. (1992). Química Analítica Cualitativa. Madrid, España: Paraninfo, p. 232.

³ Moody, B. (1991). Comparative Inorganic Chemistry. Londres, Gran Bretaña: Edward Arnold, p. 374.



Para esta reacción he utilizado HCl concentrado en torno al 35% y HNO₃ concentrado sobre el 65%. La mezcla es inmediata y prácticamente incolora al principio, pero poco a poco se va coloreando de una tonalidad amarilla que tiende a intensificarse hasta alcanzar un color anaranjado. El color se debe principalmente al cloruro de nitrosilo que tiene precisamente esa tonalidad. Paralelamente el color del dicloro, amarillo verdoso, se añadiría a la disolución, aunque tras la adición de oro se va consumiendo el Cl₂ y su aportación al color de la misma disminuye en consonancia. Al disolver el oro en el agua regia el color amarillo se intensifica porque el [AuCl₄]⁻ tiene color amarillo, que mantiene incluso cuando se deja evaporar la disolución y se forma el [H₃O]⁺ [AuCl₄]⁻ hidratado.

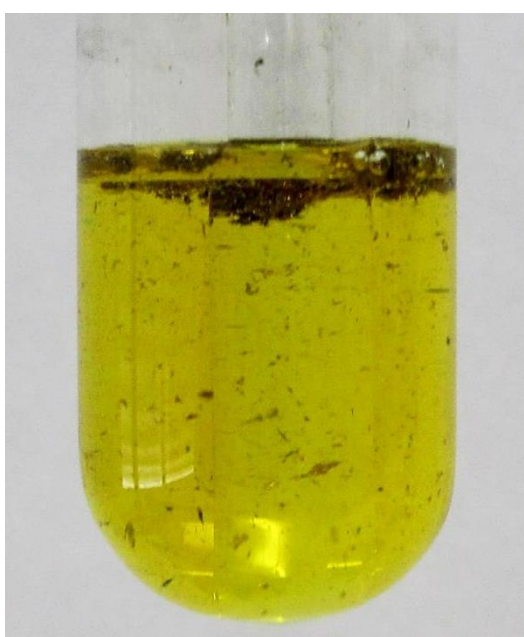
El oro puro en láminas o en copos es difícil de manejar porque se adhiere a toda superficie y después se rompe si queremos despegarlo. Lo mejor es usar la varilla de vidrio para cogerlo e introducirlo en el tubo de ensayo donde se encuentra el agua regia. La cantidad que voy a disolver es de unos 100 mg de oro de 23.75 quilates, con una pureza de entre el 99 y el 100%, con un 1% de plata⁴.



Vemos el proceso en imágenes, introduciendo el oro poco a poco en el agua regia. Vemos que hay un ostensible desprendimiento de gases (cloro y cloruro de nitrosilo) y un cambio progresivo del color de la disolución:



⁴ El oro que he usado fue adquirido en Barnabas Blattgold de donde tomo los datos de pureza: <https://barnabasgold.com>

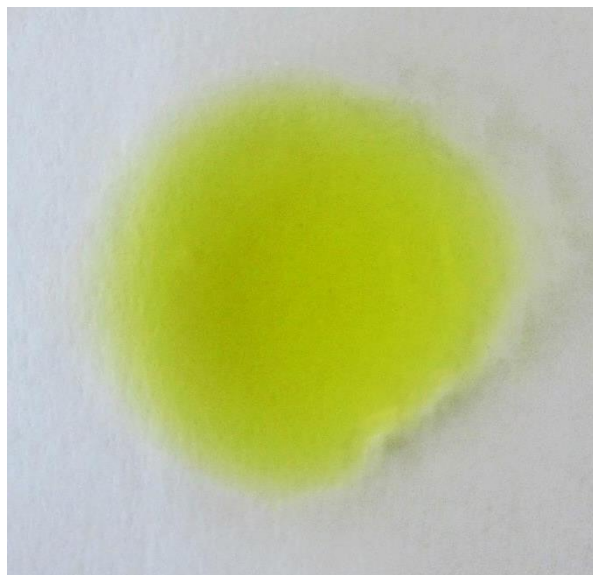




En la imagen superior podemos ver el color de la disolución concentrada de $[\text{AuCl}_4]^{-1}$ tras haber disuelto toda la masa de oro de 0.1g en el agua regia. El color anaranjado intenso es el resultado de la presencia de los grupos nitrosilos, así como por la formación del complejo de oro.

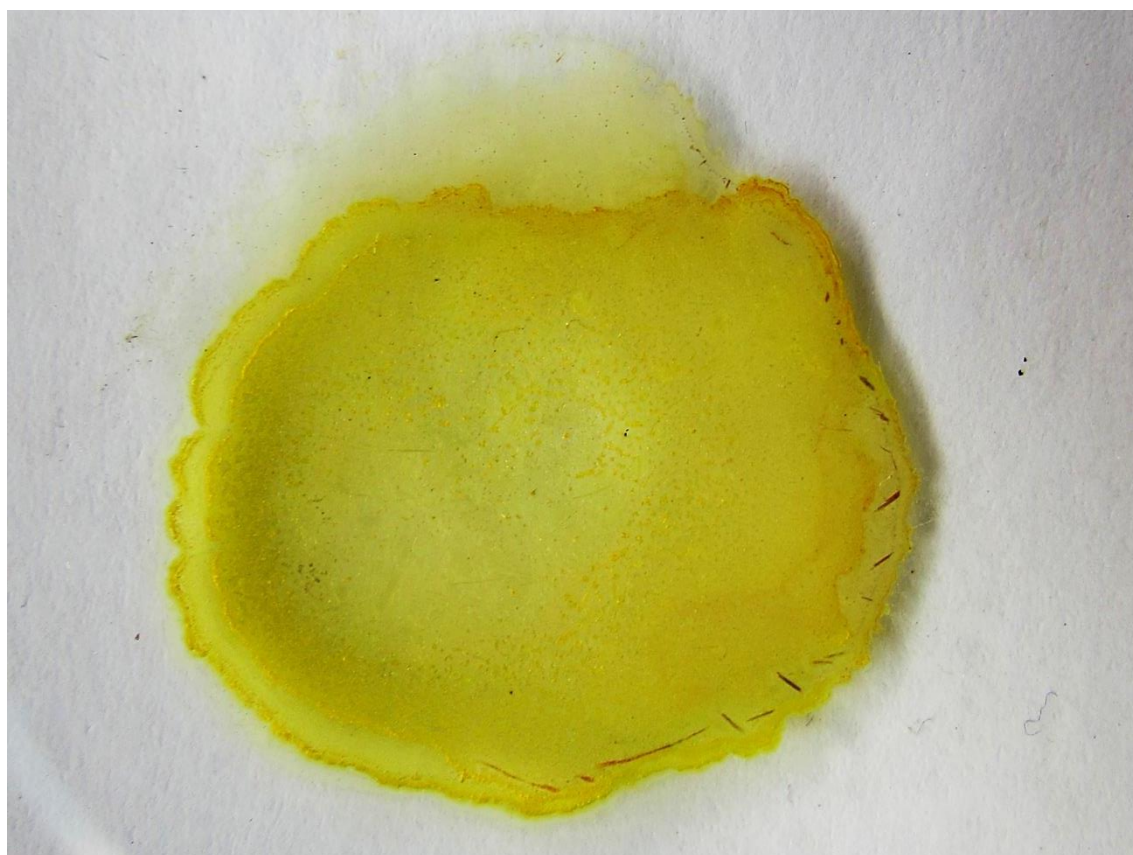
B) TETRACLOROAUROATO (III) DE HIDRÓGENO O AC. CLOROÁURICO

Si se deja evaporar parte de la disolución anterior, algo que en Andalucía y a finales de junio es bastante fácil a una temperatura ambiente del laboratorio de unos 35°C, se obtiene el $[\text{H}_3\text{O}]^{+1}[\text{AuCl}_4]^{-1} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ de color amarillo, que de forma simplificada podemos escribir como HAuCl_4 denominado ácido cloroáurico⁵. Para ello he tomado una pequeña cantidad de la disolución de oro cuando todavía no estaba muy concentrada, al principio del proceso de disolución y la he dejado evaporar.



Vemos cómo se va evaporando el líquido y formándose el compuesto amarillo:

⁵ Cotton, F.A., Wilkinson, G. (1990). Química Inorgánica Avanzada. Méjico, Méjico: Limusa, p.1176.



El ácido cloroáurico es perfectamente soluble en agua y a partir de su disolución en agua, añadiendo un poco de amoníaco en disolución se puede obtener el oro fulminante como vemos en el siguiente punto.

C) ORO FULMINANTE

En realidad hay muchas vías⁶ que permiten obtener el llamado «oro fulminante» a partir de derivados de Au^{+3} como son el Au_2O_3 , quelatos de oro, compuestos con bromo, o el HAuCl_4 que acabamos de hacer. Como es comprensible, el oro fulminante se conoce desde los tiempos de la Alquimia, cuando los alquimistas trataban de obtener oro a partir de otros metales, explorando paralelamente la química de los compuestos de este metal. El artículo de G. Steinhauser es muy interesante y completo al respecto.

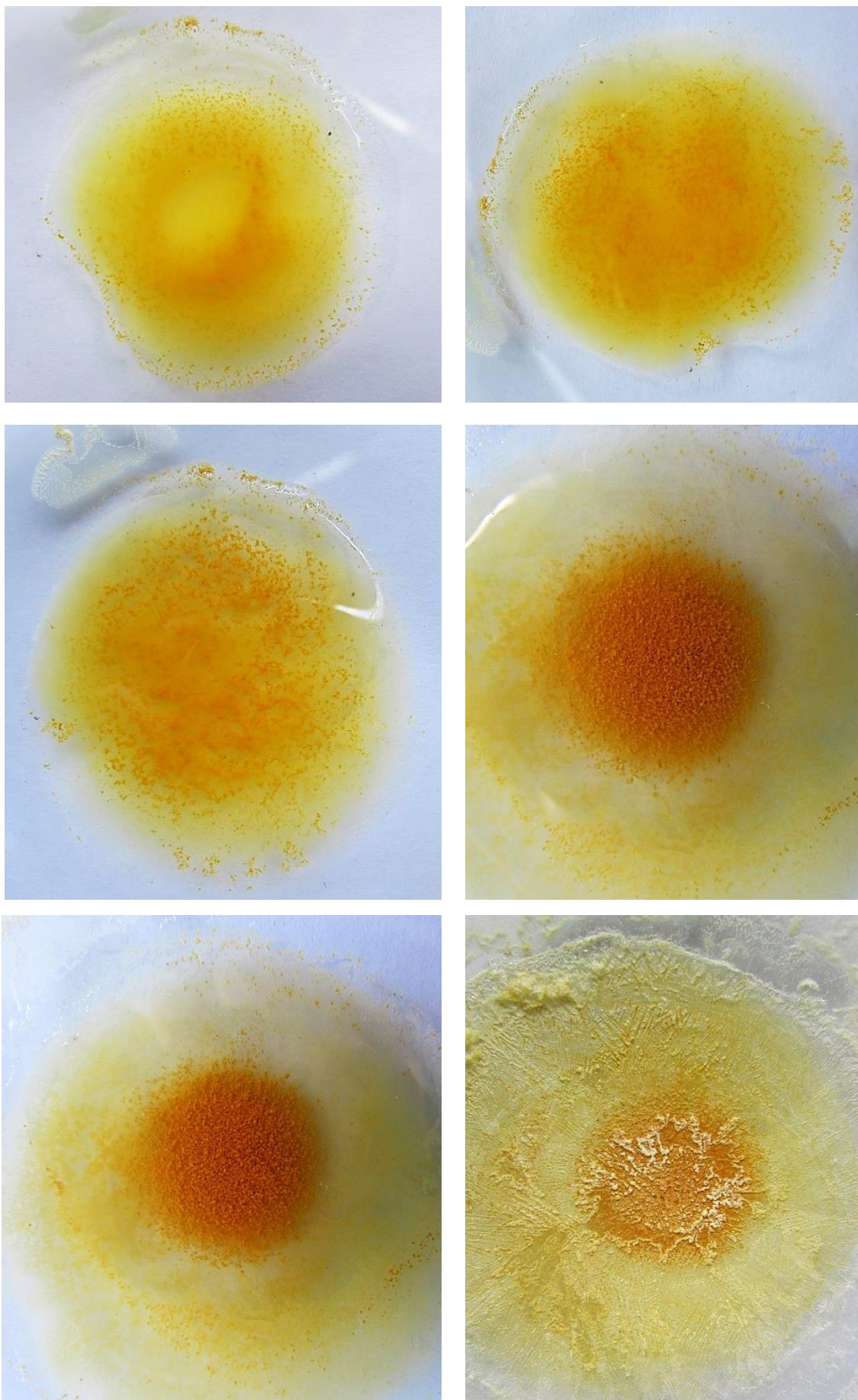
Para elaborar el «oro fulminante» partí de una disolución de $[\text{AuCl}_4]^{-1}$ donde había añadido un poco de Na_2CO_3 tratando de formar el hidróxido, sin éxito a causa de la concentración empleada, y le añadí un volumen de disolución al 25% de amoníaco de manera que quede un exceso aproximado de 3:1 respecto a la cantidad de oro, aunque reconozco que he añadido el amoníaco sin preocuparme demasiado de las medidas, aunque asegurándome de tener un gran exceso. No hubiera aprovechado la disolución con el carbonato si no fuese oro, pero como el oro fulminante se forma de manera inmediata incluso en estas condiciones, decidí emplear la disolución para ello. No fue una buena idea porque aparecieron contaminantes al final, que hubiera podido evitar si hubiera filtrado sin dejar que se evaporasen las aguas madres.

Es importante que haya exceso para evitar que se forme $\text{NH}_4[\text{AuCl}_4]$ soluble en su lugar, que cristalizaría a medida que se evaporan las aguas madres. El exceso de amoníaco proporciona un precipitado amorfo de color marrón anaranjado (que depende mucho del tamaño de partícula) en el que se forman puentes a través de los átomos de nitrógeno, de manera que tenemos un producto de condensación⁷ de $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]^{+3}$ donde los nitrógenos de los ligandos NH_2^{-1} actúan de puente entre dos átomos de oro mientras que los del NH^{-2} sirven de puente entre tres átomos de oro, de ahí que se necesiten tres estructuras completas para definir el producto de condensación $\infty[\text{Au}_2(\mu\text{-NH}_2)(\mu_3\text{-NH})_2]\text{Cl}$. Tal y como indica G. Steinhauser en su artículo, hay quien considera que el oro fulminante es la hidrólisis de ese polímero.

La formación del precipitado naranja es inmediata pero hay que dejar pasar el tiempo para que el tamaño de partícula crezca y sea más fácil de manejar a la hora de filtrar o separar con cuidado de las aguas madres. Aconsejo separar y no dejar que se evaporen esas aguas madres, porque de lo contrario sucederá lo mismo que pasó en mi experimento, que precipitaron también otras sales. Una opción mejor es partir de una disolución de ácido áurico en agua destilada, de manera que se obtiene directamente el compuesto deseado. Vemos la reacción en la secuencia de fotografías, donde voy añadiendo gotas de amoníaco.

⁶ Steinhauser, G., Evers, J., Jakob, S., Klapötke, T.M., Oehlinger, G. (2008). A review on fulminating gold (Knallgold). Gold Bulletin, 41, 4, pp: 305-317, p.308.

⁷ *Ibidem*, p. 311.



Al descomponerse el oro fulminante por calentamiento al alcanzar la temperatura de 210°C, no se produjo explosión ni tampoco fui capaz de apreciar el color violáceo del vapor del oro vaporizado. No obstante, el que no explotara es algo normal⁸, y considero que debido a que la cantidad de oro utilizada fue tan sumamente reducida, es lógico que no se vea ningún tono violeta en el humo de descomposición del compuesto, que contendría bastante agua.

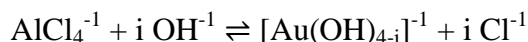


D) HIDRÓXIDO DE ORO (III)

La síntesis del hidróxido de oro (III) la he llevado a cabo añadiendo a la disolución de Au⁺³ de partida diferentes bases, bien disueltas en agua destilada, bien en forma sólida, obteniendo resultados que no siempre han sido como los que esperaba.

Desde un punto de vista teórico la adición de una base y el consiguiente aumento del pH hacen que se vayan sustituyendo los ligandos cloro por los grupos hidroxilo, formándose poco a poco el Au(OH)₃ que acaba precipitando. Las reacciones de sustitución presentan equilibrios que son complejos, por lo que dependiendo del pH podemos encontrar [AuCl₄]⁻¹, [Au(OH)Cl₃]⁻¹, [Au(OH)₂Cl₂]⁻¹, entre otras⁹. A pH superior a 6 todo el [AuCl₄]⁻¹ se ha transformado en Au(OH)₃ que sin embargo, a pH superior al ser anfótero, puede captar un OH⁻¹ y redisolverse, entrando a formar parte de otros equilibrios. Hay una proporción Au(OH)₃ y [AuCl₄]⁻¹ que depende tanto del pH como de la concentración de cloruros presentes. Por ello, un control del pH es necesario para que no se vuelva a disolver el oro como tetrahidroxoaurato (III).

La reacción de intercambio es¹⁰:



La precipitación de Au(OH)₃ depende mucho de la concentración de oro presente, de manera que si la concentración es muy baja podría permanecer en disolución, sin llegar a precipitar¹¹. En particular, cuando la concentración de oro es del orden de 10⁻³ M se forman nubes blancas de gran inestabilidad, que con el tiempo amarillean y se oscurecen, hasta formar el precipitado esperado de color naranja. Es un

⁸ Ibídem, p. 310.

⁹ Burriel, F. Op.cit. p. 558.

¹⁰ Mironov, I.V. (2004). Properties of Gold (III) Hydroxide and Aquahydroxogold (III) Complexes in Aqueous Solution. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 50, 7, pp: 1115-1120, p. 1115.

¹¹ Burriel, F. Op.cit. p. 558.

proceso que puede tardar horas, aunque si el pH se encuentra en torno a 6 se solubiliza el hidróxido formando¹² $[\text{Au}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^0$ que a valores de pH superior puede incluir un hidroxilo y formar el anión tetrahidroxiaurato (III). A valores altos de pH el hidróxido solubilizado es inestable y con el paso del tiempo se reduce a oro metálico, convirtiéndose en un polvo de color negro en el fondo de aguas madres que se han vuelto completamente transparentes e incoloras¹³. Voy a describir algunos de los resultados de las reacciones que he realizado según diferentes procedimientos.

a) Utilizando una disolución de Na_2CO_3

En muchos de los procedimientos que se describen en la bibliografía para obtener el $\text{Au}(\text{OH})_3$ se emplea Na_2CO_3 para que el pH de la disolución suba de forma progresiva. Para llevar a cabo la reacción he partido de una cantidad de $\text{HAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de unos 0.03g sobre los que añadiré una disolución de 0.016 g de Na_2CO_3 disueltos en la cantidad mínima de agua. La relación de masas¹⁴ es de 1:2 entre el ácido cloroáurico y el carbonato de sodio, dejando el pH de la disolución resultante en torno a 6, con el $\text{Au}(\text{OH})_3$ precipitado en forma de sustancia grumosa pero definida. Una vez formado el precipitado lo dejé madurar un par de horas y retiré las aguas madres, que como puede apreciarse en las fotografías eran transparentes y no tenían color alguno.

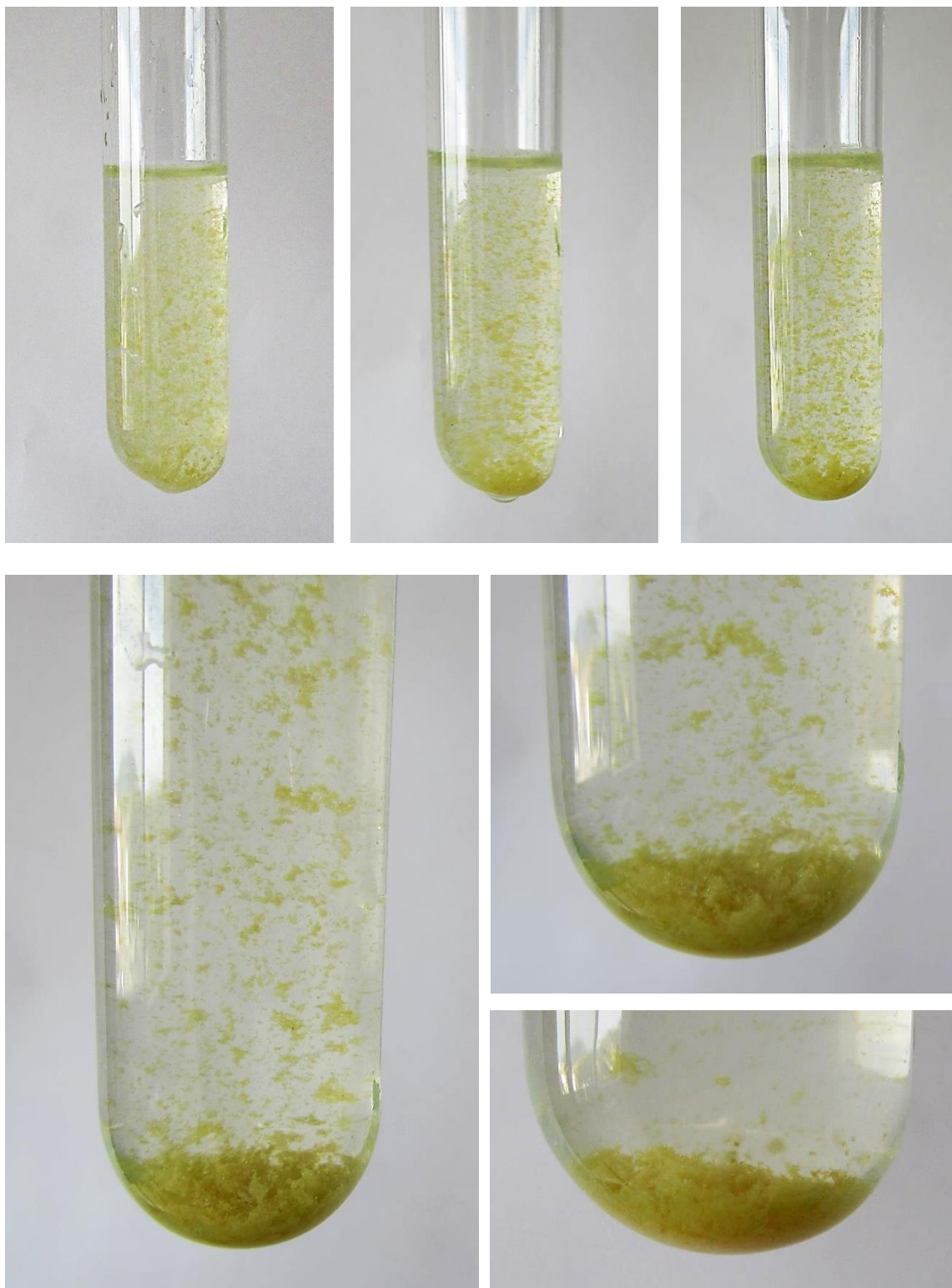


Esta disolución de HAuCl_4 la mantendré a una temperatura de entre 70 y 80°C por medio de un baño térmico, y a esa temperatura añadiré la disolución de Na_2CO_3 para formar el hidróxido de oro (III). La razón por la que se emplea el baño térmico es la de facilitar que se produzca la reacción y la precipitación de forma cuantitativa, pero he hecho la misma reacción a temperatura ambiente, unos 35°C, y el hidróxido precipita sin problemas.

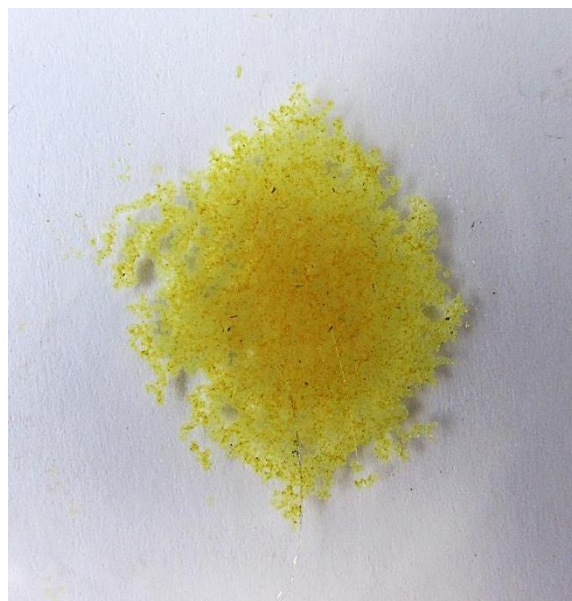
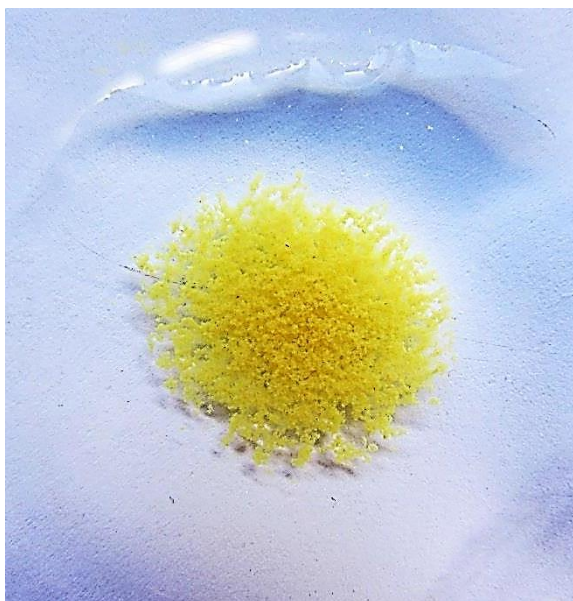
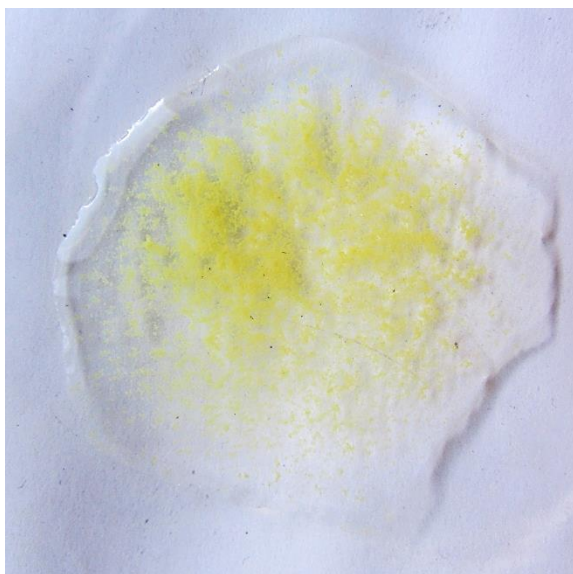
¹² Kawamoto, D. et al. (2016). Structure of a Gold (III) Hydroxide and Determination of its solubility. Bulletin of Chemical Society of Japan, 89, 11, pp: 1385-1390.

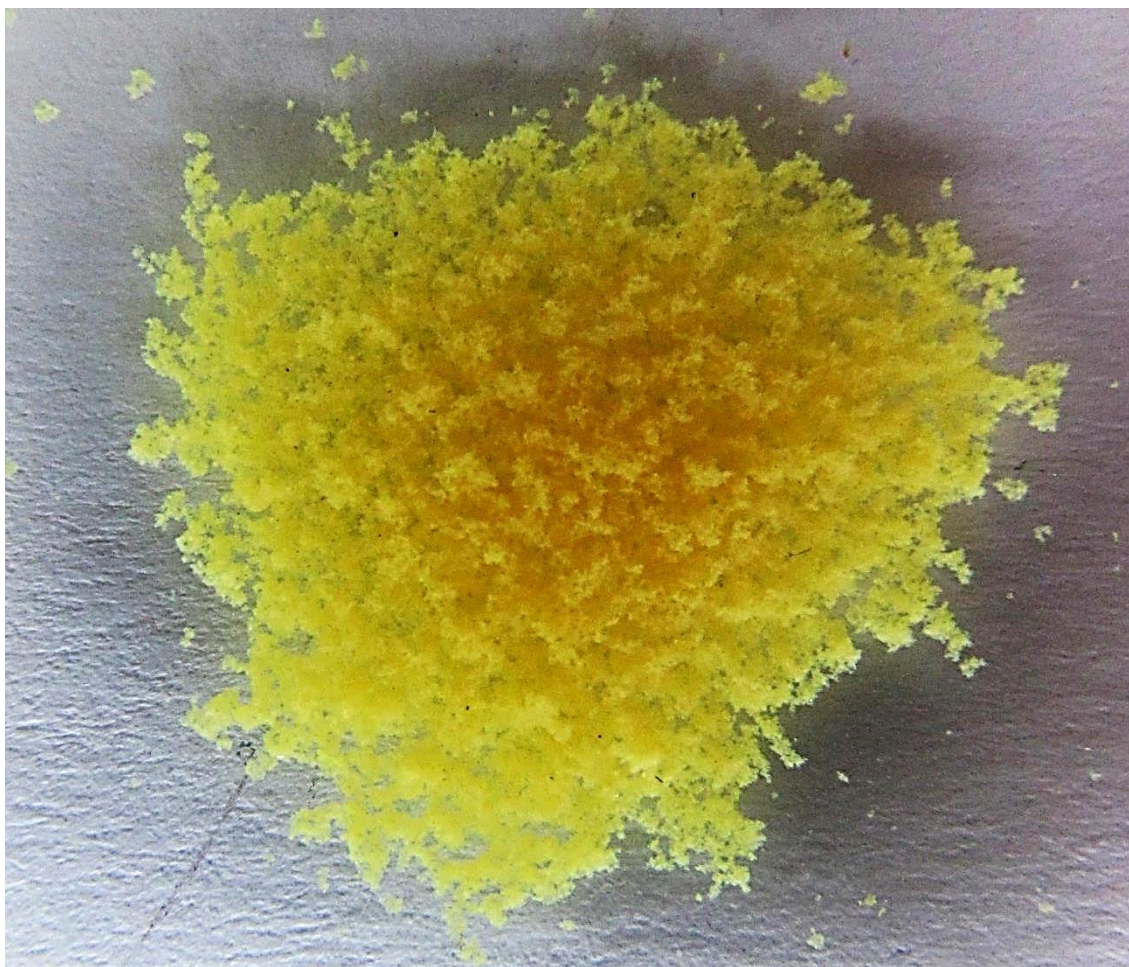
¹³ Mironov, I.V. Op.cit. p. 1116.

¹⁴ Kawamoto, D. Op.cit. p. 1385.



Si repito el experimento en un vidrio de reloj, para ver mejor la forma de los grumos y el aspecto que tiene el precipitado de $\text{Au}(\text{OH})_3$ se obtiene un resultado muy parecido pero bastante más atractivo. El $\text{Au}(\text{OH})_3$ formado retiene gran cantidad de agua, y eso es algo que se ve nada más retirar el agua y dejar que se seque a temperatura ambiente, perdiendo su carácter grumoso. Nos queda una sustancia de aspecto plano y poco atractivo.



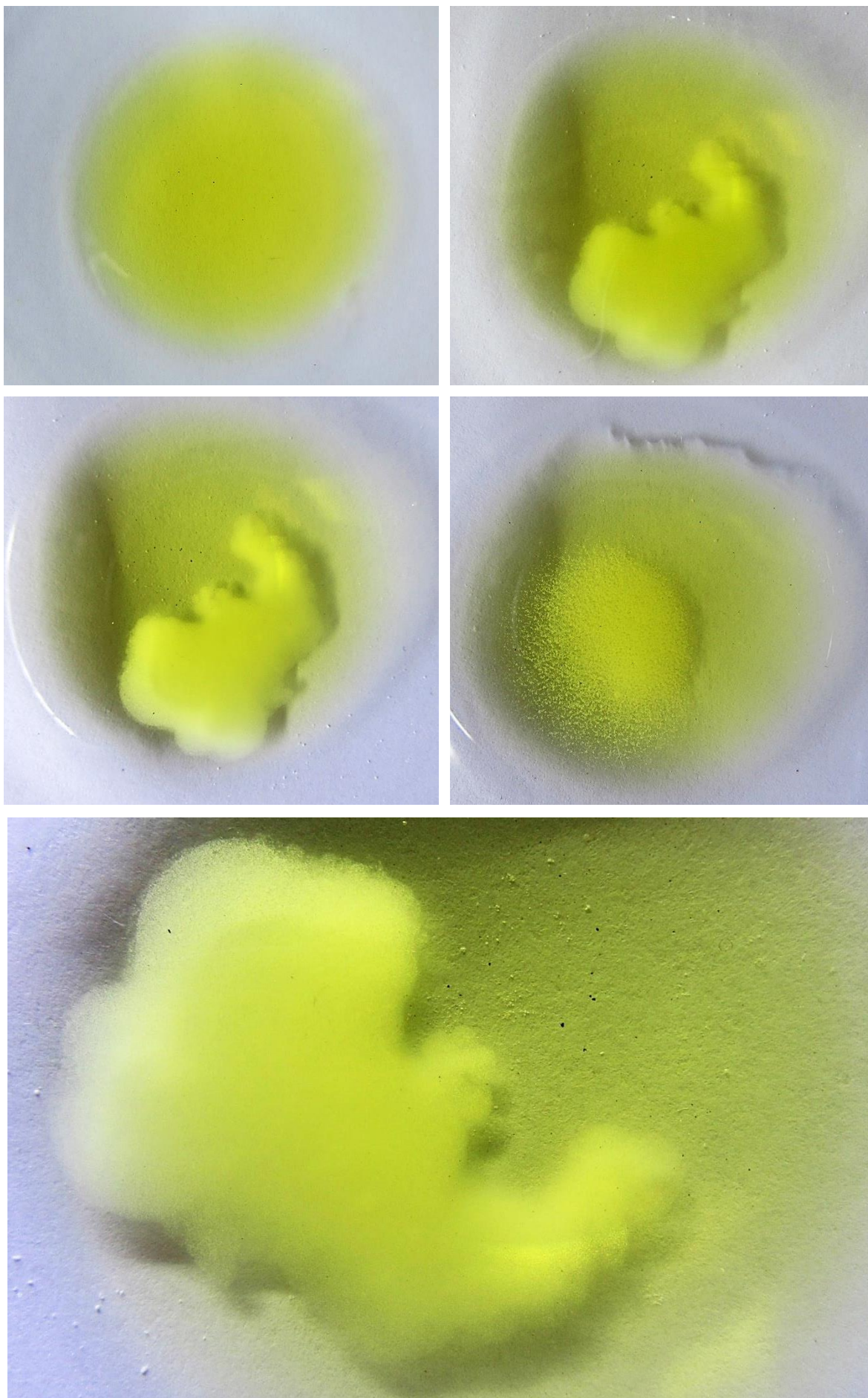


Merece la pena ver una de las imágenes a mayor tamaño para apreciar la bonita forma de los grumos de $\text{Au}(\text{OH})_3$ que se van a ir oscureciendo a medida que pasa el tiempo.

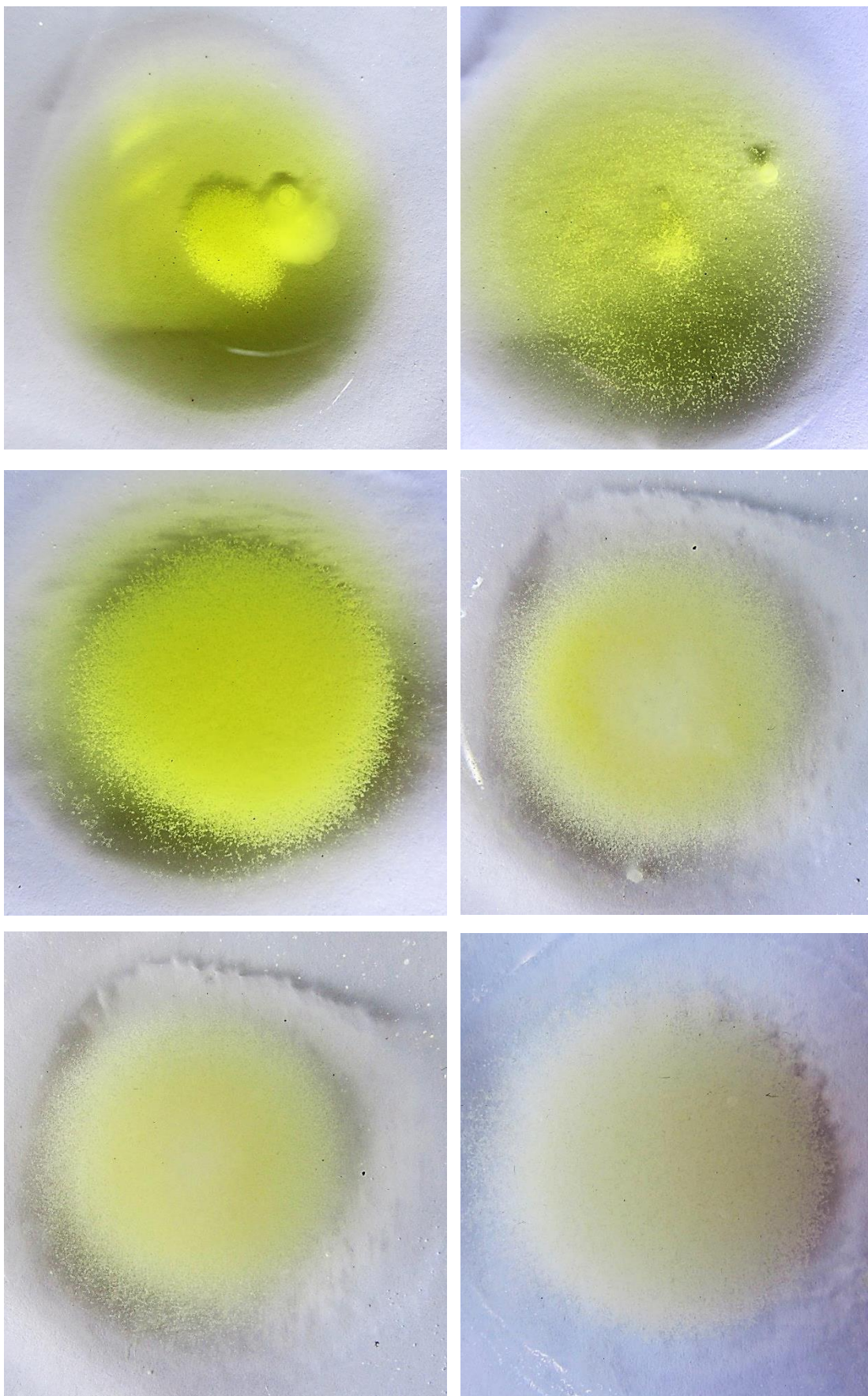
b) Utilizando NaOH

Si en lugar de emplear Na_2CO_3 para que el pH aumente usamos NaOH el resultado que he encontrado es ligeramente diferente porque no se forman los grumos amarillos tal y como era de esperar, al menos en mi caso eso no ha sucedido, probablemente por la dificultad de controlar el pH de manera que suba de forma más lenta. Por lo general obtengo un precipitado de $\text{Au}(\text{OH})_3$ de color blanco, que sólo se oscurece y amarillea con el tiempo, aunque acaba descomponiéndose y generando oro metálico en polvo. La aparición de ese precipitado blanco y gelatinoso se produce cuando la concentración de especies de oro es de 10^{-3}M o inferior¹⁵, pero que al madurar amarillea, como ya he indicado. Al ir añadiendo gotitas de la disolución concentrada de NaOH en un vidrio de reloj se puede ver muy bien cómo se produce el precipitado de color blanco. El tamaño de partícula es responsable del color blanco. Se ve perfectamente cómo al madurar, el precipitado se vuelve más cristalino.

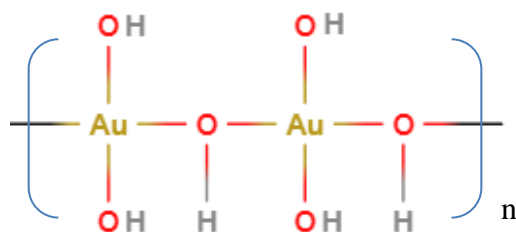
¹⁵ Mironov, I.V. Op.cit. p. 1116.



En otra serie de fotografías correspondientes a otro experimento:



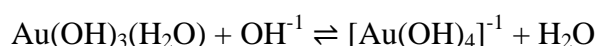
El aspecto de la fase gelatinosa del $\text{Au}(\text{OH})_3$ es parecido¹⁶ al del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y sugiere estructuras poliméricas y de hecho D. Kawamoto en su artículo sugiere una estructura formada por puentes de tipo hidroxilo que generarían estructuras con uniones al azar.



Una cuestión de interés acerca de la naturaleza del precipitado es si lo que tenemos es un hidróxido de oro (III) o un óxido de oro (III) hidratado, una cuestión de interés para muchos metales de transición, dado que en la bibliografía se denomina a este precipitado de forma diferente (por ejemplo en el artículo de I. V. Mironov se considera que el precipitado es $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Sin embargo, la investigación llevada a cabo por D. Kawamoto precisamente para dilucidar este interrogante deja claro que lo que tenemos es un hidróxido hidratado, no el óxido.

E) ANIONES DE ORO A pH BÁSICO Y REDUCCIÓN A ORO

El $\text{Au}(\text{OH})_3$ es un compuesto anfótero por lo que a un pH básico captará grupos hidroxilos y actuará como alcalino formando especies¹⁷ que pueden formularse como $[\text{Au}(\text{OH})_4]^{-1}$ e incluso $[\text{Au}(\text{OH})_5]^{-2}$.

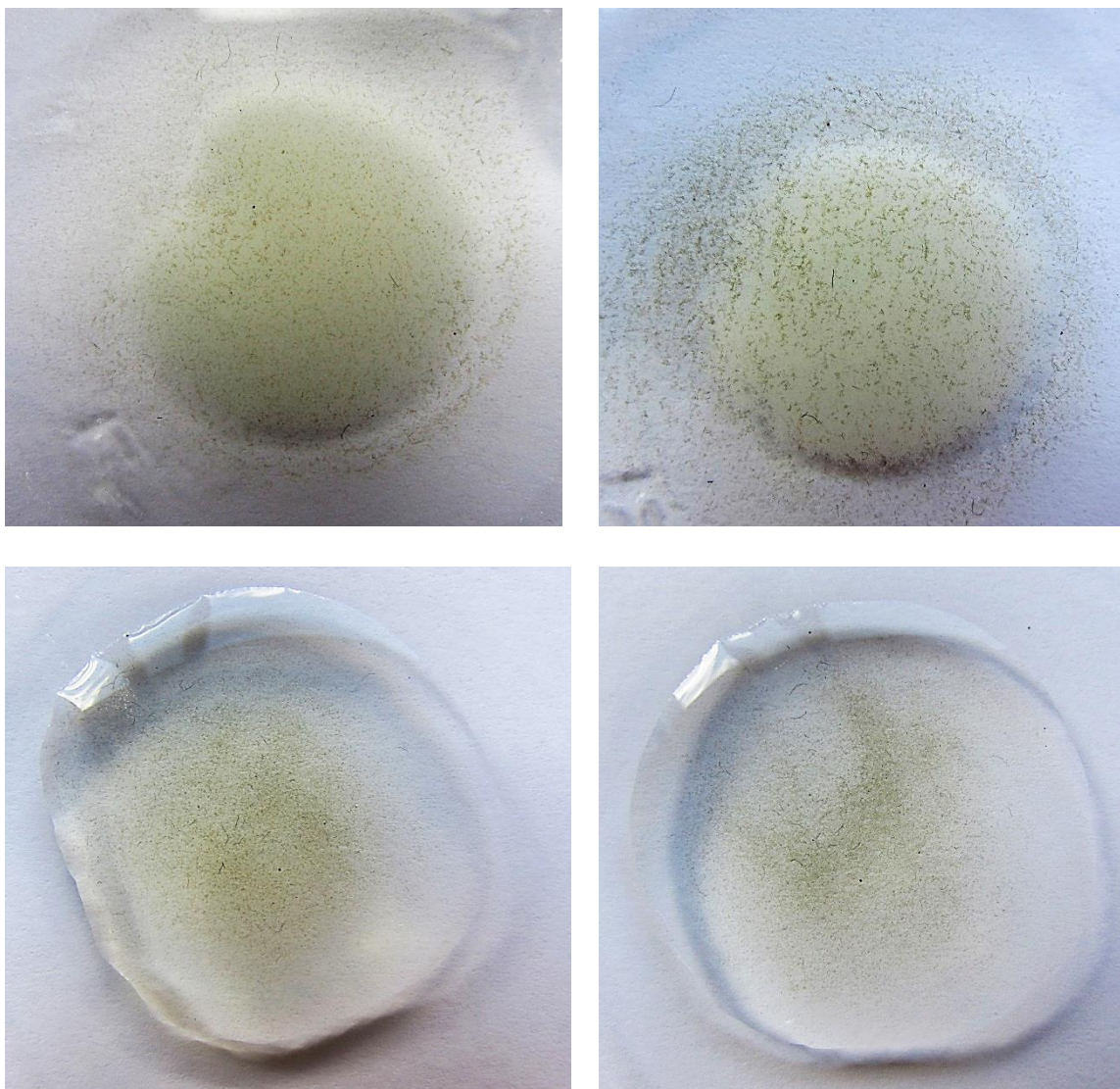


Estas especies son relevantes cuando las concentraciones de oro son bajas, en particular por debajo de 0.01M (ver la referencia de F. Burriel) donde coexisten en disolución con la especie neutra $\text{Au}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})$. Estas especies aniónicas no presentan ningún color, por lo que al aumentar el pH y dejar que pase un poco el tiempo, los precipitados de $\text{Au}(\text{OH})_3$ se acaban disolviendo dejando unas disoluciones incoloras y transparentes¹⁸. Podemos ver este proceso dejando la disolución anterior, con su precipitado de $\text{Au}(\text{OH})_3$ blanco a un pH superior a 10 y veremos cómo el precipitado va desapareciendo al mismo tiempo que de una forma muy lenta va apareciendo en la superficie una capa de partículas negras que parecen polvo, pero que es Au^0 .

¹⁶ Burriel, F. Op.cit. p. 558.

¹⁷ Ibídem, p. 558.

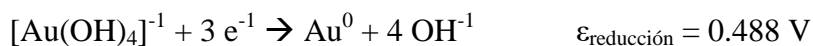
¹⁸ Sakurai, H., Koga, K., Iizuka, Y., Kiuchi, M. (2013). Colorless alkaline solution of chloride-free gold acetate for impregnation: An innovative method for preparing highly active Au nanoparticles catalyst. Applied Catalysis A:General, 462, pp:236-246.



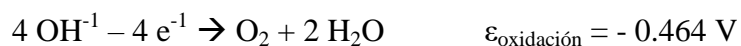
En las fotografías se aprecia la desaparición del precipitado y la aparición de unas partículas rojizas que sobrenadan la disolución y que pueden tratarse de $\text{Au}(\text{OH})_3$ con un mayor tamaño de partícula, de Au_2O_3 o de Au metálico.

Sin embargo, en estas condiciones el Au^{+3} es inestable y tiende a reducirse a Au^0 paulatinamente, algo que es coherente por el carácter noble del oro.

Así vemos la semirreacción correspondiente a la reducción del oro:



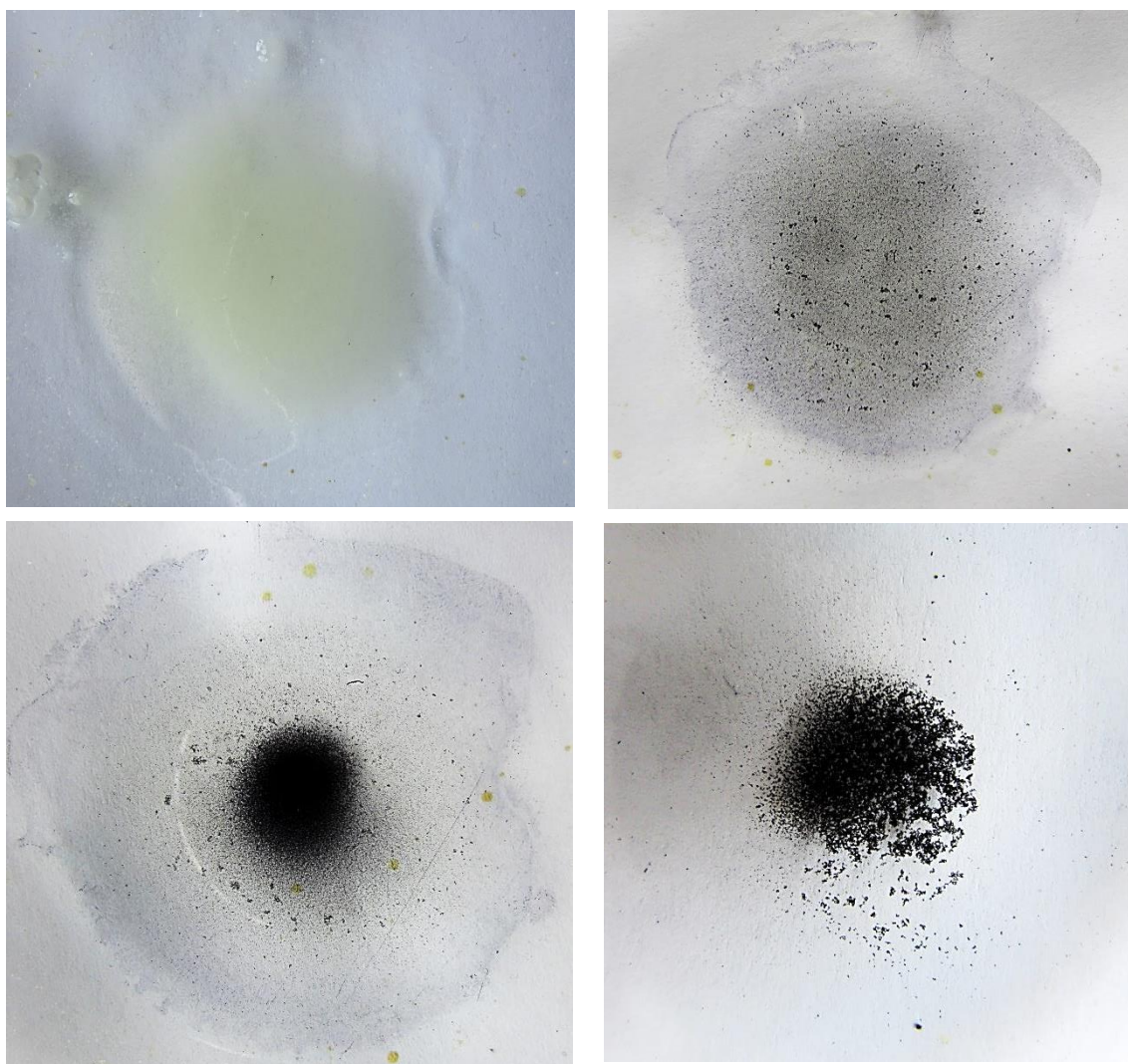
En un diagrama rédox a valores de pH superiores a 9 la estabilidad del agua se va acercando a ese valor a medida que el pH se acerca a 14. De hecho a pH = 14 tenemos se produce la oxidación del agua con formación de oxígeno¹⁹:



¹⁹ Bailar, J. C., Moeller, T., Kleinberg, J. (1968). Química Básica. Madrid, España: Alhambra, p. 271.

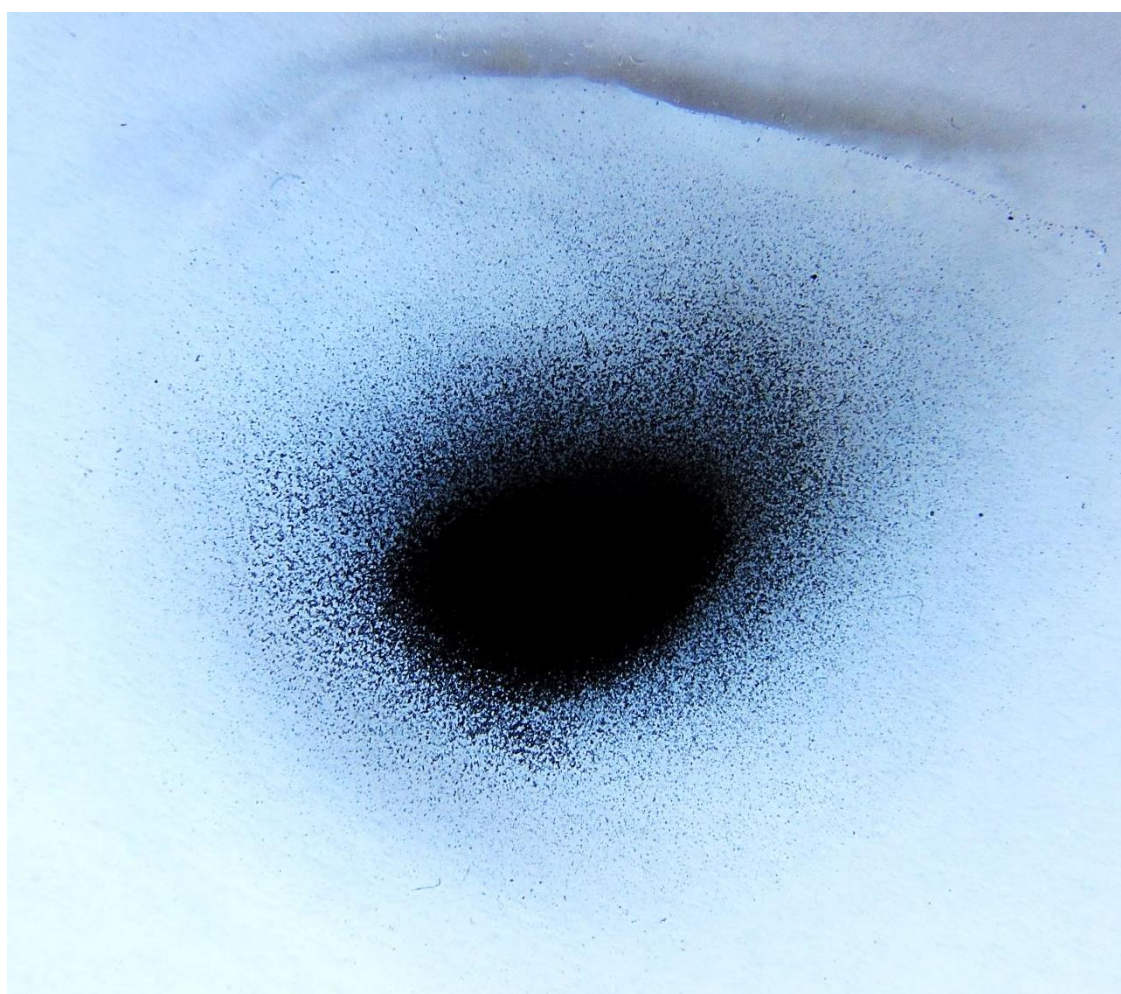
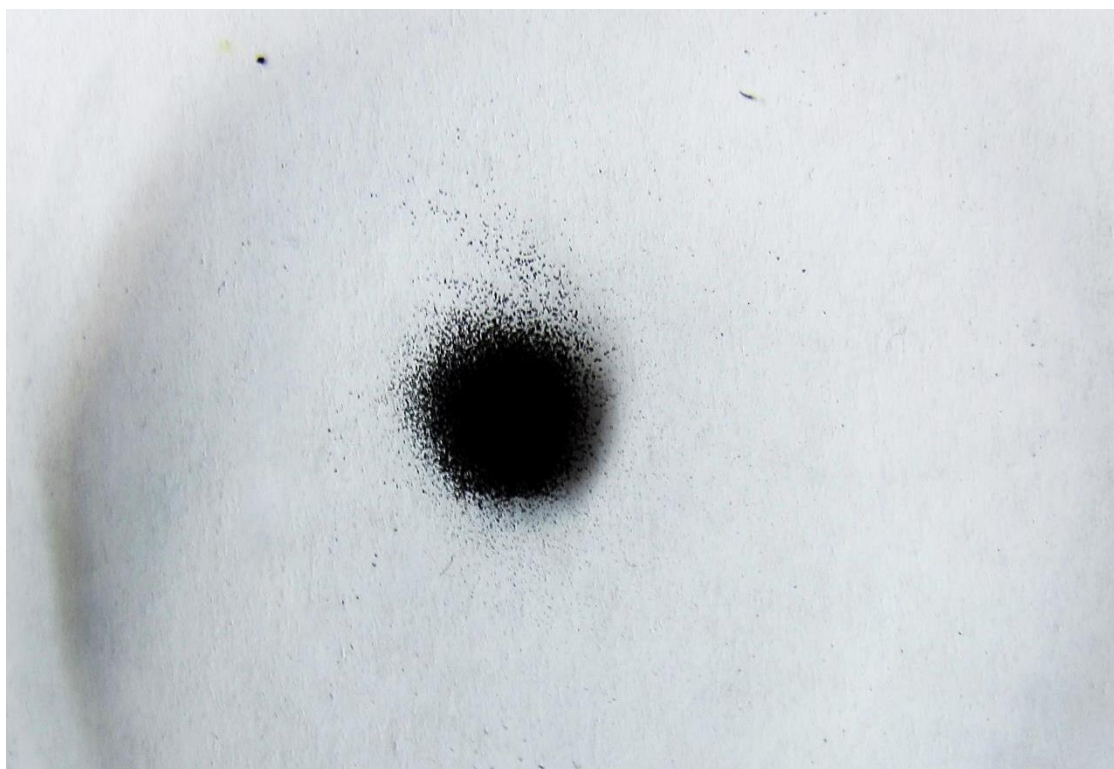
Según ese valor de potencial y sin considerar sobrepotenciales que aceleren el proceso, se ve que el $[\text{Au}(\text{OH})_4]^{-1}$ oxida al agua lentamente generando oxígeno, pasando el Au^{+3} a Au^0 que queda flotando. A medida que aumenta el tamaño de sus partículas precipita en forma de polvo de oro de color muy negro²⁰ y de alta densidad. En mi caso, ese proceso se aprecia perfectamente dejando madurar los precipitados en las aguas madres de un día para otro a temperaturas que oscilaban entre los 25°C y los 35°C.

Vemos las imágenes y el llamativo polvo negro que se forma. Su alta densidad se aprecia cuando se coge el vidrio de reloj y damos vueltas con él mediante un giro de la muñeca, como si estuviésemos disolviendo unos cristales que estuviesen en él. El residuo negro, en forma de polvo, se recoge rápidamente hasta formar un punto negro, tan nítido, que sorprende. Eso nos da una idea de su densidad, evidenciando que es el oro metálico. El proceso, como ya he indicado, se completó en menos de un día.



En la imagen siguiente tenemos el mismo precipitado de oro metálico justo tras hacerlo girar para que se concentre en el punto central del vidrio de reloj. Debajo he puesto otro ejemplo correspondiente a un ensayo semejante, aunque hice la fotografía a la luz directa del sol, bajo la ventana, de ahí la tonalidad azul dominante.

²⁰ Mironov, I.V. Op.cit. p. 1115.



F) ÓXIDO DE ORO (III) Y DESCOMPOSICIÓN A ORO

El óxido de oro (III) es el único estable del metal y se obtiene por descomposición térmica del $\text{Au}(\text{OH})_3$. A medida que se calienta el hidróxido, que se encuentra hidratado, va perdiendo agua hasta convertirse en el Au_2O_3 de color marrón oscuro²¹. La distinción entre $\text{Au}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ es compleja hasta el punto de que textos de referencia como el de N. N. Greenwood y el de F. A. Cotton indican²² que el precipitado que se obtiene por alcalinización de la disolución ácida de partida es en realidad $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, sin embargo el artículo de D. Kawamoto deja claro la naturaleza de hidróxido del precipitado, aunque todavía no se aprecie un consenso en la literatura.

La formación del óxido, sin considerar la pérdida del agua de hidratación sería:



El óxido no es estable térmicamente y se descompone en oro metálico y oxígeno dependiendo de su cristalinidad y de su mayor o menor hidratación de manera que en óxidos muy cristalinos la temperatura de descomposición observada²³ es de 337°C mientras que en muestras menos cristalinas la mitad del producto se había descompuesto a los 152°C. Para D. Kawamoto la temperatura de descomposición se da a los 297°C mientras que el hidróxido se va transformando progresivamente en Au_2O_3 desde los 34°C, a medida que se calienta. Según el manual de N.N. Greenwood la descomposición térmica del $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (porque es lo que considera que se obtiene a través de la precipitación) es de 160°C, por lo que por encima de esta temperatura comienza a formarse oro puro²⁴.



Esa es la razón por la que yo he decidido calentar el $\text{Au}(\text{OH})_3$ hidratado que he obtenido, que es de color amarillo, a una temperatura por debajo de 160°C recurriendo para ello a un horno casero. El color amarillo cambia rápidamente y se oscurece hasta convertirse en el color marrón²⁵, cada vez más oscuro, que tradicionalmente se asocia al óxido de oro (III). En este sentido he sometido a la muestra a una temperatura de 130°C durante unos veinte minutos. Desde los primeros instantes se aprecia un cambio rápido en el color que pasa del amarillo inicial a un tono marrón definitivo. Posteriormente aplicaré una llama sobre el Au_2O_3 sintetizado y veremos cómo se descompone rápidamente dejando una sustancia de color negro.

²¹ Greenwood, N.N., Earnshaw, A. (1990). Chemistry of the Elements. Oxford, Gran Bretaña: Pergamon Press, p.1373.

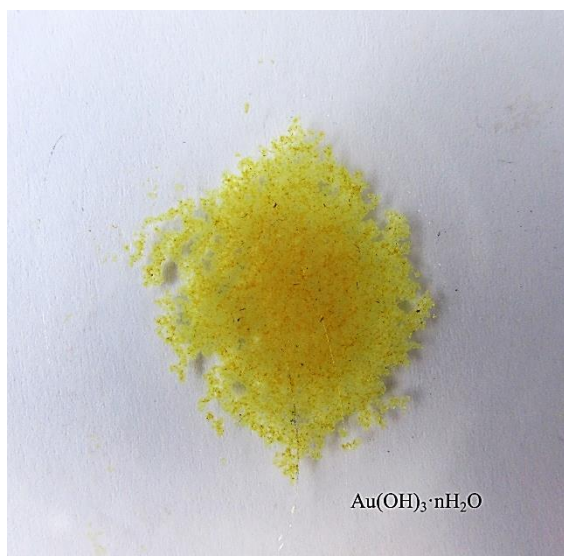
²² Greenwood, N.N. Op. cit. p. 1373. Cf. Cotton, F.A. Op.cit. p. 1172.

²³ Willneff, E.A., Klanner, K., Weiher, N., Figulla-Kroschel, C., Jansen, M., Schroeder, SML.(2001). Thermal Stability and Decomposition Kinetics of Crystalline Gold (III) Oxide and Disordered Gold (III) Oxides/Hydroxides. En:R. Gehrke,U. Krell, J.R.Schneider (Eds.), HASYLAB Annual Report PartI, HASYLAB, Hamburg.

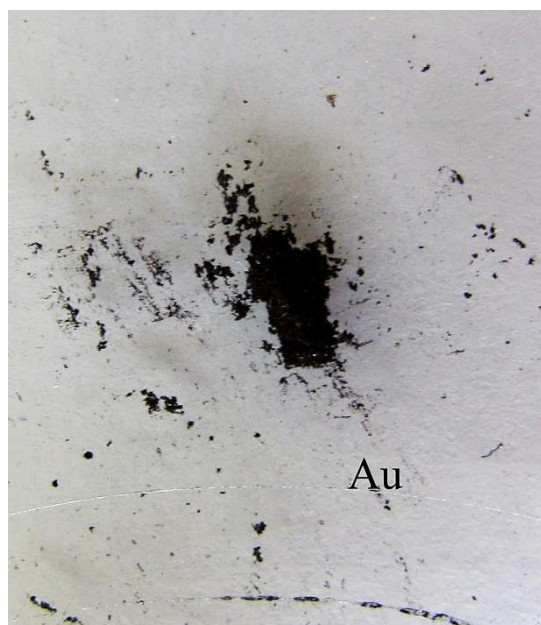
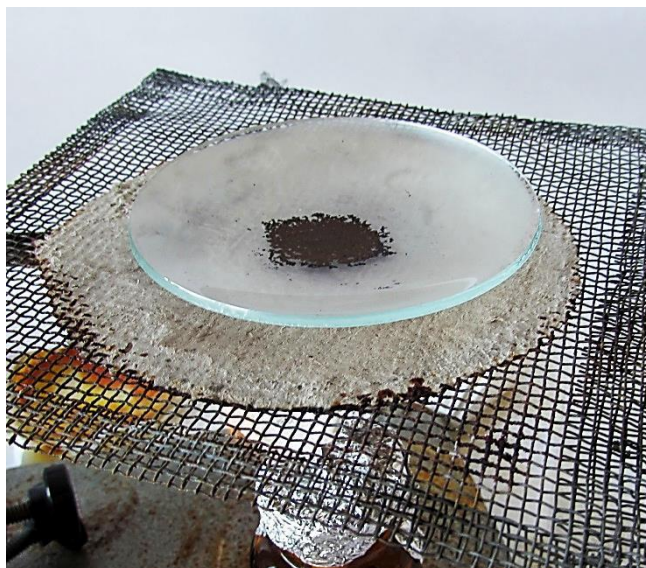
²⁴ Greenwood, N.N. Op. cit. p. 1373.

²⁵ Ibídem, p. 1373.

Vemos aquí el paso de $\text{Au}(\text{OH})_3$ hidratado a Au_2O_3 :



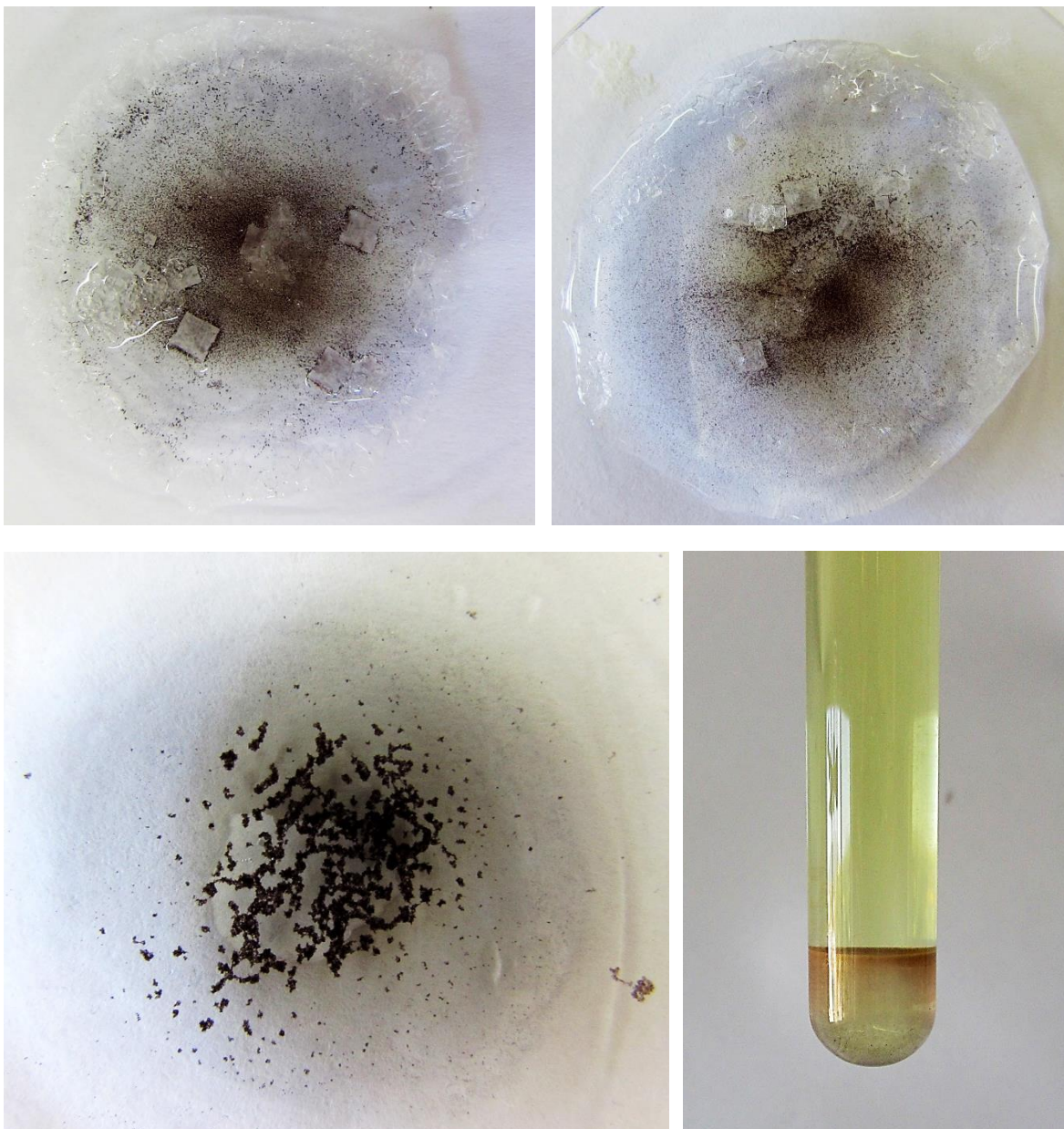
Al tostar el óxido de oro (III) al fuego, usando para ello la malla de asbesto obtenemos poco a poco el oro metálico. El proceso fue más lento de lo que esperaba y para que la descomposición fuese completa tuve que raspar la muestra hasta que el color marrón desapareciera y todo quedara como polvo de color negro. El oro obtenido por la dismutación del Au_2O_3 se apelmaza y se queda pegado a la espátula, pero basta exponerlo directamente a la llama para que se vuelva purulento.



G) HIDRÓXIDO U ÓXIDO DE ORO (III) HIDRATADOS

A lo largo del artículo he citado varias veces a autores con opiniones diversas acerca de la naturaleza del precipitado que se forma al añadir una base sobre las disolución del oro en agua regia. Como ya he indicado D. Kawamoto ofrece argumentos para considerar que el precipitado es un hidróxido hidratado frente a otros autores, que eso sí son bastante anteriores, que prefieren el óxido. Lo cierto es que los colores de los dos compuestos solapan según la bibliografía en la tonalidad marrón, ya que el $\text{Au}(\text{OH})_3$ iría desde un color amarillo hasta el marrón oscuro, mientras que el Au_2O_3 varía del marrón rojizo a un marrón oscuro, casi negro. El caso es que este color marrón aparece a veces cuando se añade NaOH muy concentrado sobre la disolución ácida, generando precipitados marrones que siembran de forma razonable dudas sobre qué

compuesto tenemos en realidad. Vemos unos cuantos ejemplos que evidencian la complicación. En los dos primeros se aprecian los cristales cuadrados de NaOH que han cristalizado a medida que las aguas madres en el vidrio de reloj se han ido evaporando. El polvo marrón que se ha formado estaría a caballo entre lo esperado para el hidróxido y el óxido.



En cambio en el ensayo de la primera fotografía de la segunda fila vemos que se han formado cristales de un color marrón oscuro muy parecidos a los que hubiera esperado para un Au_2O_3 mientras que en el caso siguiente, donde tenemos un tubo de ensayo donde he añadido sosa en cantidad, que se ha quedado en el fondo del tubo, vemos que sobrenadando se ha quedado un compuesto de color marrón anaranjado, tal y como algunos libros describen al óxido de oro (III). Todos estos casos, en los que hay un color marrón obvio aunque no se vea perfectamente en las fotografías, inducen a

pensar en que pudiera haber un continuo que va del $\text{Au}(\text{OH})_3$ hidratado al Au_2O_3 también hidratado y que recuerda a los hidróxidos de hierro (III) tal y como remarca F. Burriel en su libro²⁶, quien recuerda que guardan un aspecto parecido.

H) LA PÚRPURA DE CASIO

La llamada púrpura de Cassio consiste en la dispersión de partículas de oro metálico en el seno de una disolución ácida a través de un reductor que habitualmente es Sn^{+2} . El oro permanece en suspensión provocando que la disolución se colorea de un tono u otro dependiendo de las condiciones en las que se ha llevado a cabo la reducción y sobre todo del tamaño de partícula del oro. Desde el principio se utilizó para fabricar cristal con un aspecto y color semejante al del rubí, así como para colorear esmaltes cerámicos con tonos que van del rosa al marrón, pasando por el púrpura. Fue descrito por primera vez en 1685 por Andreas Cassius hijo, aunque probablemente el descubrimiento deba tanto al padre como al hijo²⁷.

El color que apreciamos de una disolución donde tenemos púrpura de Cassio varía mucho según sean las condiciones. El tamaño de partícula y la longitud de onda de la radiación con la que iluminamos son dos variables a tener en cuenta para apreciar y comprender los resultados. Si el tamaño de las partículas de oro del coloide es inferior al de la longitud de onda con la que se irradia, entonces los procesos de dispersión se intensifican y el color dominante (el que menos se dispersa) se acentúa hasta dominar la disolución²⁸. En este sentido cuando un coloide es irradiado por una onda electromagnética, dependiendo de la distribución y del tamaño de las partículas, la onda electromagnética se puede acoplar a los plasmones, que son oscilaciones coherentes de las densidades electrónicas de la red coloidal que ha construido el metal, aunque no sea del todo estable, lo que provoca absorciones y reemisiones específicas de esa radiación inicial, coloreando el medio si están dentro del espectro visible. Básicamente que si una partícula de oro cabe en el seno de una radiación electromagnética, puede interactuar con ella y absorberla, oscilando correspondientemente. Esto significa a nivel práctico que cuando las partículas son más pequeñas absorben radiaciones con longitudes de onda más cortas, es decir, azul-violeta, por lo que se aprecia un color rojo (de ahí que para hacer cristales de rubí falso se requieran coloides formados por las partículas de tamaño menor), mientras que cuando las partículas del coloide son de gran tamaño absorben sobre todo las longitudes de onda largas, correspondientes a los colores rojos, por lo que se ven de color azul-violeta²⁹.

²⁶ Burriel, F. Op.cit. p. 558.

²⁷ Hunt, L.B. (1976). The true story of Purple of Cassius. Gold Bulletin, pp:134-139, p.134

²⁸ Louis, C., Pluchery, O. (2017). Gold Nanoparticles for Physics, Chemistry and Biology. Gran Bretaña: Imperial College Press, p. 21

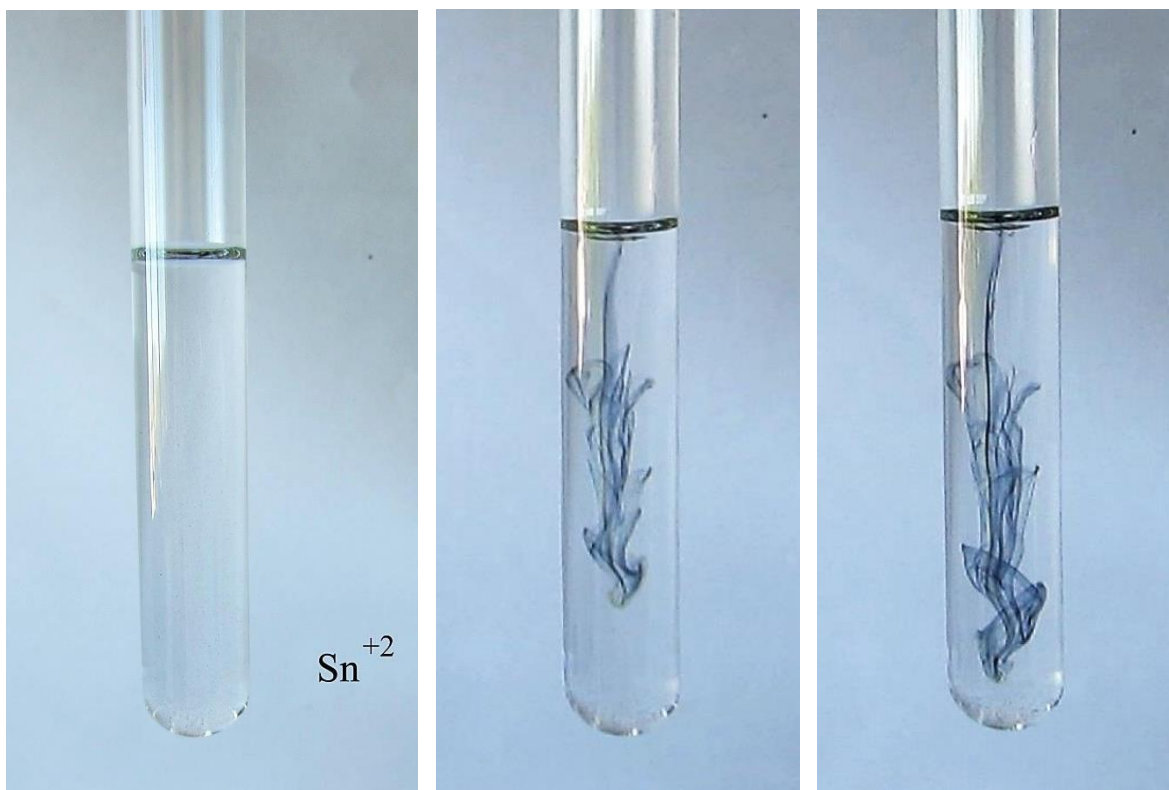
²⁹ Sharma, V., Park, K., Srinivasarao, M. (2009). Colloidal dispersion of gold nanorods: Historical background, optical properties, seed-mediated synthesis, shape separation and self-assembly. Materials Science and Engineering R, 65, pp: 1-38, p. 4.

Para disminuir el tamaño de partícula y que el aspecto sea de color rojo, podría partirse de disoluciones muy diluidas, para que los átomos de oro no puedan agruparse y formar microsferas demasiado grandes. Sin embargo yo he preferido usar concentraciones mayores, en torno a 0,02M de oro en forma de $[\text{AuCl}_4]^{-1}$ y hacerlo reaccionar con Sn^{+2} en exceso, a temperatura ambiente y sin agitación. El resultado es un coloide inestable de color púrpura, con un tono violáceo, que con el paso de los días se descompone formando un precipitado de oro metálico, que se aprecia sin dificultad en el fondo del tubo, dejando una disolución de aguas madres transparente e incolora.

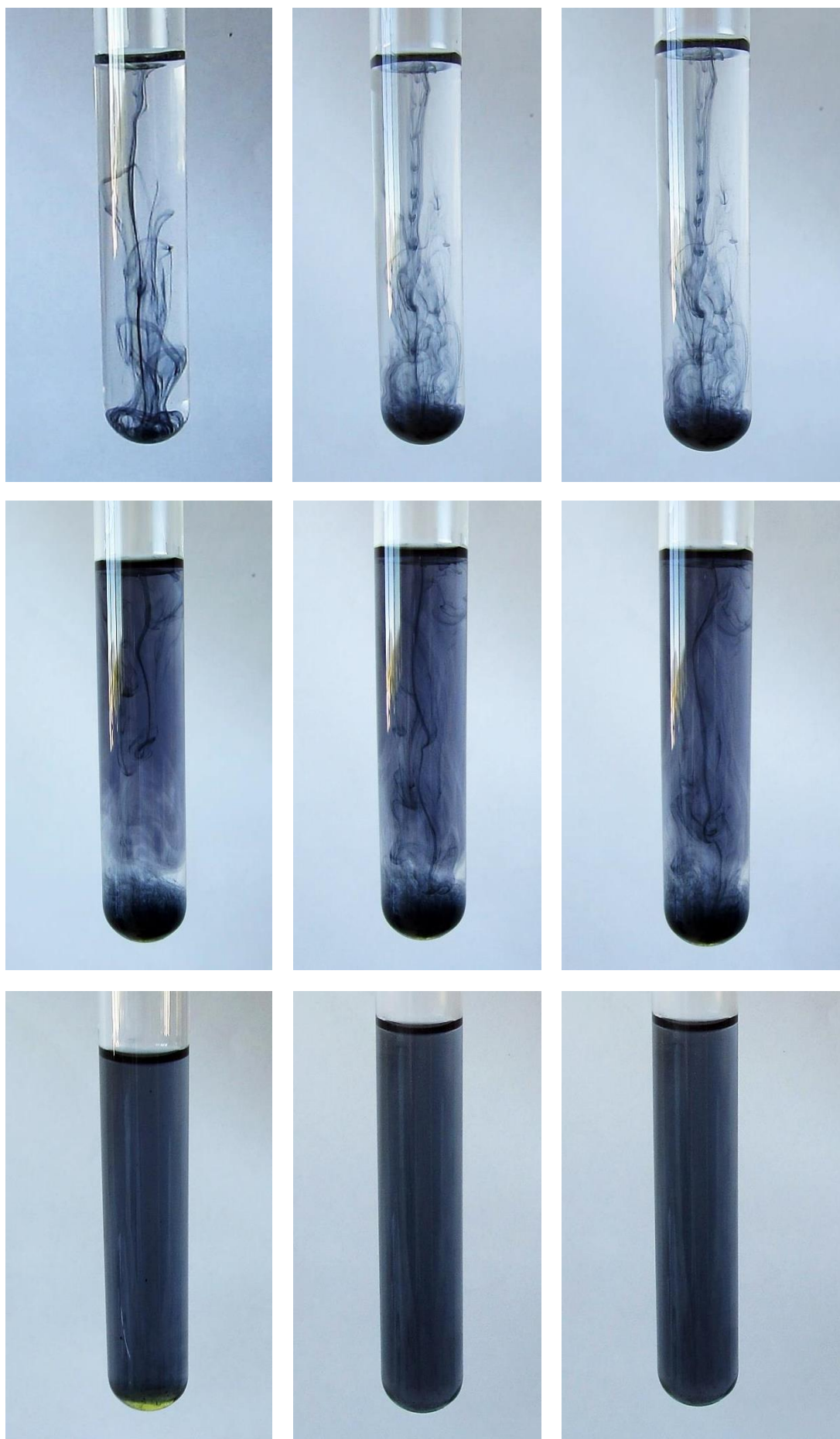
Yo he añadido gotas de la disolución concentrada de ácido cloroáurico a otra disolución concentrada de cloruro de estaño (II), de manera que la reducción del oro se produzca de forma instantánea. La rédox correspondiente a la reacción global es la siguiente³⁰:

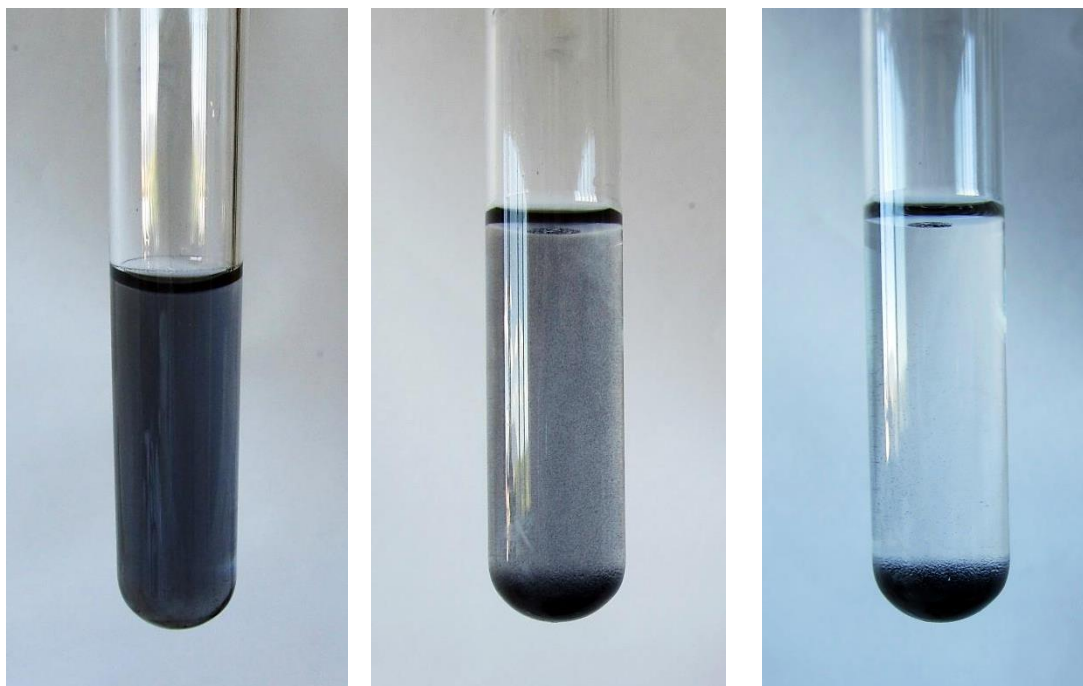


Si se desea un color rosado o algo más rojizo para la disolución coloidal se pueden diluir tanto la disolución con el oro disuelto en agua regia como la disolución del cloruro de estaño, que yo he obtenido disolviendo hilo de estaño en ácido clorhídrico. El resultado como vemos en las imágenes es de una gran belleza y al alumnado le sorprende por la intensidad del color púrpura-violeta que aparece.

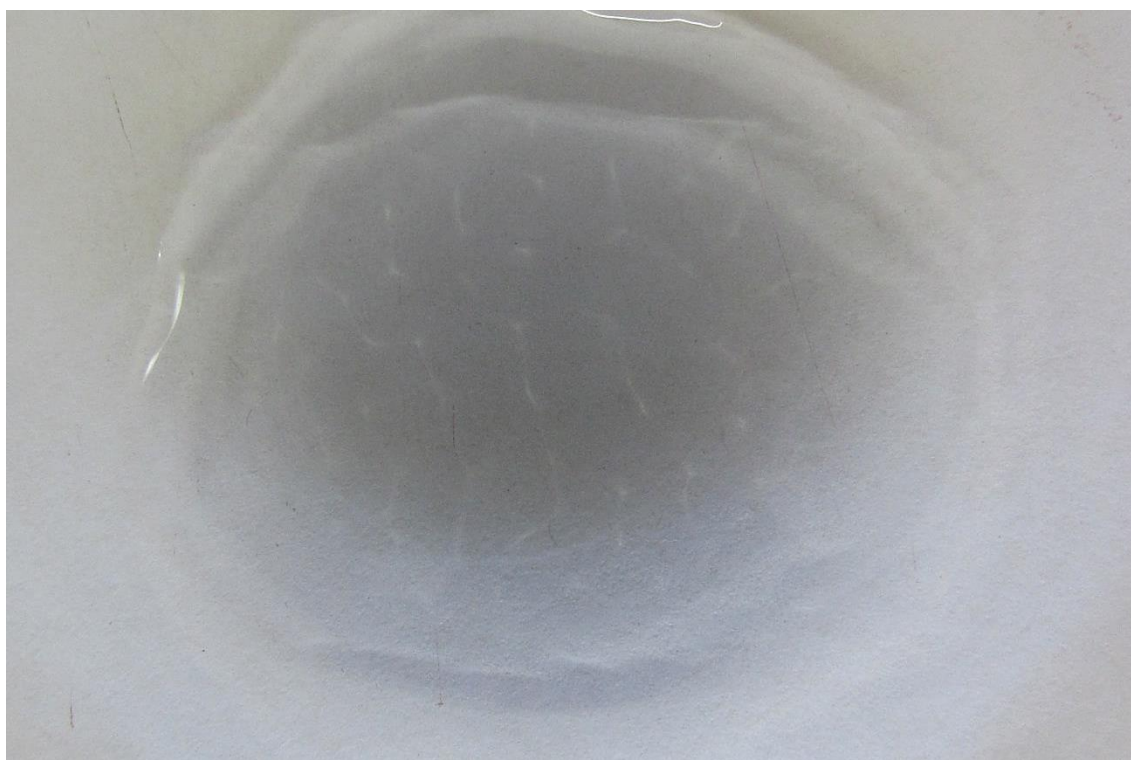


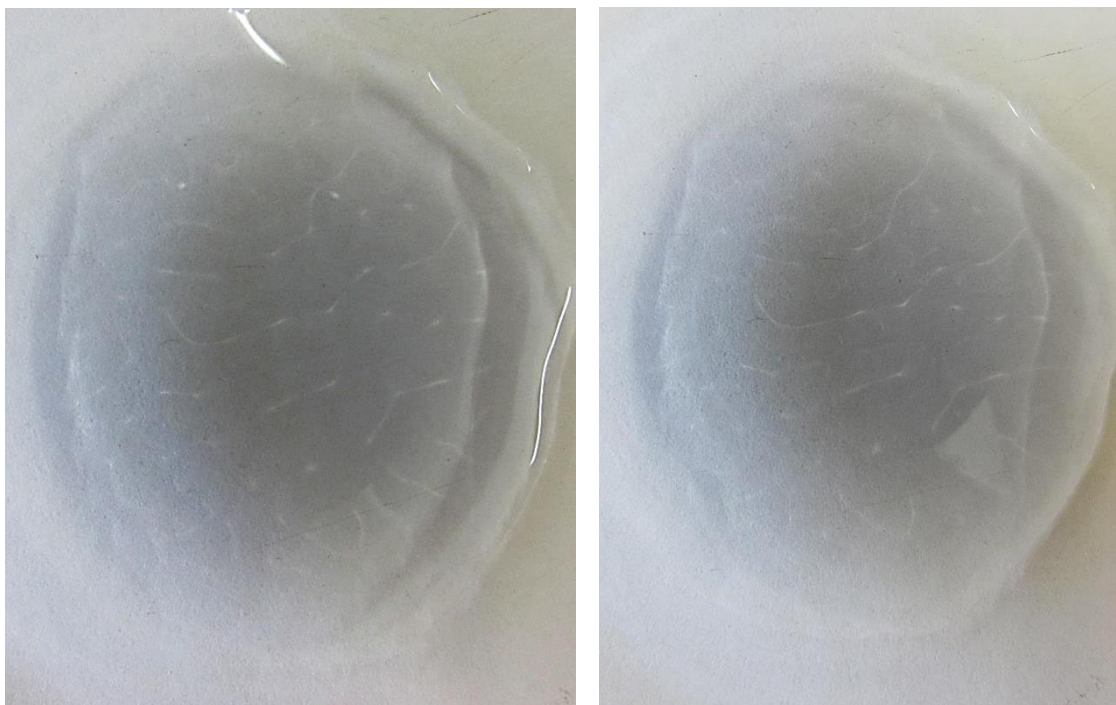
³⁰ Burriel, F. Op.cit. p. 560.



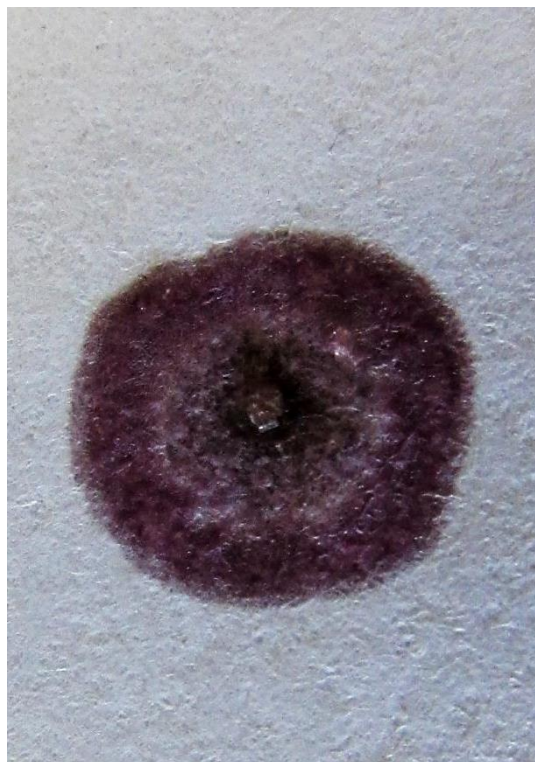


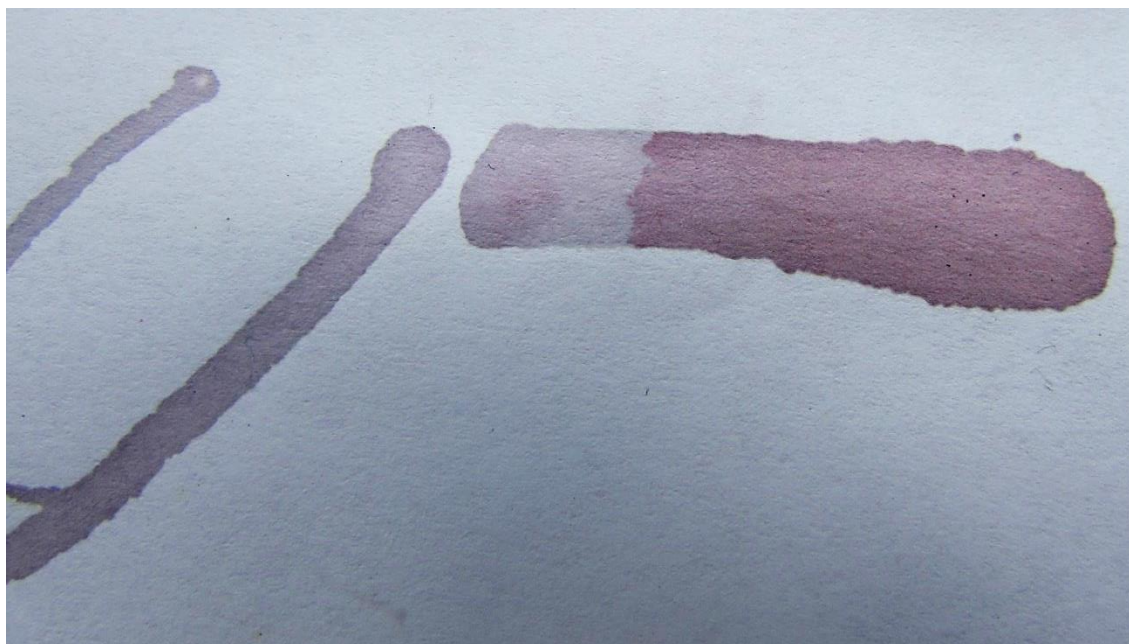
En la última fotografía, que se puede realizar varios días más tarde, cuando se descompone el coloide de partículas de oro, se puede ver el polvo negro de oro metálico en el fondo del tubo de ensayo. La naturaleza coloidal de la púrpura de Cassio se aprecia también cuando cogemos un poco de la disolución azul-púrpura y la echamos en un vaso de precipitado. Sobre la superficie del agua se forman patrones que recuerdan a los pliegues de la parte superior de un cerebro y que son de gran delicadeza.





Si utilizamos la disolución de púrpura de Cassio directamente sobre papel, el color que queda una vez se ha secado es de gran belleza y de una tonalidad que sí es púrpura por completo. Aquí abajo incluyo algunas imágenes de gotas y trazos que he hecho durante el experimento cuyo color resultante me ha sorprendido gratamente aunque hayan sido accidentales:





I) SOBRE EL ESTADO DE OXIDACIÓN ORO (I)

Aunque habitualmente estudiamos que las valencias del oro son +1 y +3 en las Enseñanzas Medias, lo cierto es que el Au^{+1} es escaso y no hay ningún óxido, hidróxido no acuocomplejo³¹ en donde lo podamos encontrar, aunque sí se da en especies del tipo $\text{Au}(\text{CN})_2^{-1}$. Esta es la razón por la que básicamente ignoramos su existencia en este artículo, al igual que ocurre con valencias aún más raras.

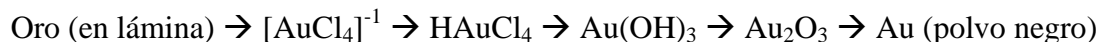
CONCLUSIONES

El oro es uno de los metales más conocidos por nuestro alumnado, tanto por su aspecto inconfundible como por la importancia que tiene en la cultura de la gran mayoría de los pueblos, como adorno o como moneda, a causa de su estabilidad y su escasez, lo que le confieren un alto valor.

El experimento de dilución del oro en agua regia es muy atractivo y fácil de hacer, además de servir de acceso al resto de experimentos propios de la química del oro. La secuencia que va desde la disolución del oro como metal amarillo y brillante en agua regia y pasa por la obtención por evaporación del ácido cloroáurico, su disolución en agua destilada, la obtención del hidróxido de oro (III) por tratamiento con la cantidad apropiada de Na_2CO_3 , seguido de su calentamiento hasta descomposición, primero del Au_2O_3 y finalmente del Au metálico como polvo negro, es de un interés académico

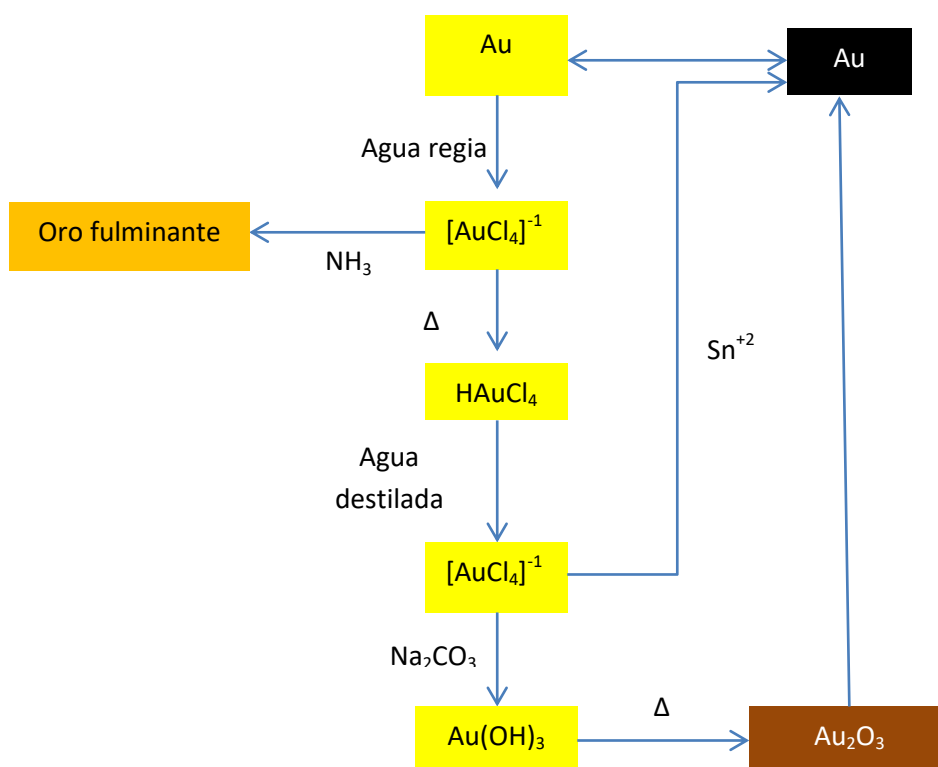
³¹ Cotton, F.A., op.cit. p. 1173.

enorme gracias a su linealidad. Se puede pasar por cada etapa de forma sucesiva y esto presenta grandes ventajas gracias al orden que establece de cara al alumnado.



Por otra parte la obtención y uso de la púrpura de Cassio es de una belleza visual indiscutible y conociendo su uso histórico para elaborar vidrios que imitan al rubí, se puede trabajar de forma paralela en una sesión de Historia del Arte, porque hay ejemplos de gran interés artístico que emplean el mismo principio de absorción diferenciada de radiación según sea la interacción entre la radiación que atraviesa el coloide y las microesferas del oro coloidal, una interacción que depende como hemos visto de la longitud de onda de la radiación y del tamaño promedio de las partículas de oro.

Como vemos el oro permite enriquecer las prácticas que habitualmente hacemos en las asignaturas de Física y Química en un laboratorio de Enseñanzas Medias, incluso facilitando el estudio de fenómenos complejos, más propios de la Física que de nuestra disciplina, como es el caso de la dependencia del color del coloide con el tamaño de partícula.



BIBLIOGRAFÍA

- Bailar, J. C., Moeller, T., Kleinberg, J. (1968). Química Básica. Madrid, España: Alhambra.
- Burriel Martín, F., et al. (1992). Química Analítica Cualitativa. Madrid, España: Paraninfo.
- Cotton, F.A., Wilkinson, G. (1990). Química Inorgánica Avanzada. Méjico, Méjico: Limusa.
- Greenwood, N.N., Earnshaw, A. (1990). Chemistry of the Elements. Oxford, Gran Bretaña: Pergamon Press.
- Hunt, L.B. (1976). The true story of Purple of Cassius. Gold Bulletin, pp:134-139.
- Kawamoto, D. et al. (2016). Structure of a Gold (III) Hydroxide and Determination of its solubility. Bulletin of Chemical Society of Japan, 89, 11, pp: 1385-1390.
- Louis, C., Pluchery, O. (2017). Gold Nanoparticles for Physics, Chemistry and Biology. Gran Bretaña: Imperial College Press.
- Mironov, I.V. (2004). Properties of Gold (III) Hydroxide and Aquahydroxogold (III) Complexes in Aqueous Solution. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 50, 7, pp: 1115-1120.
- Moody, B. (1991). Comparative Inorganic Chemistry. Londres, Gran Bretaña: Edward Arnold.
- Sakurai, H., Koga, K., Iizuka, Y., Kiuchi, M. (2013). Colorless alkaline solution of chloride-free gold acetate for impregnation: An innovative method for preparing highly active Au nanoparticles catalyst. Applied Catalysis A:General, 462, pp:236-246.
- Sharma, V., Park, K., Srinivasarao, M. (2009). Colloidal dispersion of gold nanorods: Historical background, optical properties, seed-mediated synthesis, shape separation and self-assembly. Materials Science and Engineering R, 65, pp: 1-38.
- Steinhauser, G., Evers, J., Jakob, S., Klapötke, T.M., Oehlinger, G. (2008). A review on fulminating gold (Knallgold). Gold Bulletin, 41, 4, pp: 305-317.
- Willneff, E.A., Klanner, K., Weiher, N., Figulla-Kroschel, C., Jansen, M., Schroeder, S.M.L.(2001). Thermal Stability and Decomposition Kinetics of Crystalline Gold (III) Oxide and Disordered Gold (III) Oxides/Hydroxides. En:R. Gehrke,U. Krell, J.R.Schneider (Eds.), HASYLAB Annual Report PartI, HASYLAB, Hamburg.