

El reactivo de Tollens: de la identificación de aldehídos a su uso en nanotecnología. Aspectos históricos y aplicaciones didácticas

Gabriel Pinto, Manuela Martín, José María Hernández, María Teresa Martín

Resumen: Se recoge una reseña biográfica del químico alemán Bernhard Tollens (1841-1918), donde se resalta su labor en el estudio de la estructura y el análisis de compuestos orgánicos. Se destaca también su ejemplar implicación en tareas docentes sobre química agrícola con estudiantes de muy diversos países. Se describen las características del reactivo que inventó, que lleva su nombre, y que al reaccionar con aldehídos proporciona una de las experiencias más vistosas de las prácticas de Química Orgánica de alumnos universitarios: la formación de un “espejo de plata”. Finalmente, se exponen ideas sobre la posible utilización (en investigación y en actividades educativas) del reactivo de Tollens para la obtención y caracterización de nanopartículas de plata, con importancia en distintas aplicaciones.

Palabras clave: Biografía de Bernhard Tollens, Identificación de aldehídos, Nanopartículas de plata, Nanotecnología, Reactivo de Tollens.

Abstract: A short biography of the German chemist Bernhard Tollens (1841-1918) is included, which highlights his works in the study of the structure and analysis of organic compounds. His exemplary involvement in teaching activities on agricultural chemistry with students from many different countries is also emphasized. The characteristics of the reagent invented by him, known by his name, are described. The Tollens' reagent reacts with aldehydes, providing one of the most attractive experience lab works of undergraduate students of Organic Chemistry: the formation of a “silver mirror”. Finally, suggestions about the possible use (in research and educational activities) of the Tollens' reagent for the preparation of silver nanoparticles with importance in various applications are discussed.

Keywords: Biography of Bernhard Tollens, Identification of aldehydes, Nanotechnology, Silver nanoparticles, Tollens' reagent.

INTRODUCCIÓN

Si bien en los cursos introductorios de Química Orgánica se estudia el reactivo de Tollens por su aplicación en identificación de aldehídos, no suele ser suficientemente conocida la labor científica y pedagógica desarrollada por el químico alemán de quien toma el nombre. Hemos elegido este tema porque en su biografía queda claro que fue un profesor ejemplar, totalmente entregado a sus estudiantes, a quienes ayudaba de todas las formas posibles, y porque el “reactivo” que lleva su nombre sigue manteniendo actualidad, por ejemplo para su utilización en la síntesis de algunos nanomateriales, además de otras posibles aplicaciones didácticas.

Tras comentar de forma breve la labor docente e investigadora de Bernhard Tollens, se describen las características del reactivo que inventó, y que al reaccionar con aldehídos proporciona una de las experiencias más vistosas de las prácticas de Química Orgánica de alumnos universitarios desde hace generaciones: la formación de un “espejo de plata”. Por último, se exponen algunas ideas sobre la posible utilización del reactivo para preparar nanopartículas de plata, con la consiguiente importancia para distintas aplicaciones.

BIOGRAFÍA DE BERNHARD TOLLENS

Buena parte de la información recogida en este epígrafe procede de lo descrito por uno de sus estudiantes, el norteamericano C. A. Browne, en un trabajo realizado con motivo del centenario del nacimiento de Tollens.^[1]

Bernhard Christian Gottfried Tollens (Hamburgo, 1841-Gotinga, 1918), cuyo retrato se recoge en la Figura 1, estudió en el Colegio Johanneum de Hamburgo, donde recibió una importante influencia de su profesor de ciencias, Karl Möbius (1825-1908), que destacaría como investigador y profesor universitario de zoología (por ejemplo en la Universidad Humboldt de Berlín).

Después de cursar la carrera de Farmacia, Tollens se trasladó a Gotinga en 1862 para estudiar Química, en el laboratorio de Friedrich Wöhler (1800-1882), bien conocido por la realización de la síntesis de urea a partir de materia inorgánica y con otras importantes aportaciones a la Química, como el aislamiento de los elementos berilio y aluminio.



G. Pinto^{1,2}

M. Martín¹

J. M. Hernández^{1,3}

M. T. Martín¹

¹ Grupo Especializado de Didáctica e Historia de la Física y la Química, Reales Sociedades Españolas de Química y de Física, Ciudad Universitaria, 28040 Madrid.

² E.T.S. de Ingenieros Industriales, Universidad Politécnica de Madrid, 28006 Madrid.

³ Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Salamanca, 37008 Salamanca. C-e: gabriel.pinto@upm.es

Recibido: 17/06/2015. Aceptado: 30/07/2015.



Figura 1. Fotografía de Bernhard Tollens. Fuente: Wikimedia Commons

En 1864 presentó su tesis doctoral sobre síntesis de homólogos del benceno, dirigida por Wilhelm Rudolph Fittig (1835-1910). Tras un breve período de medio año como farmacéutico y químico en una fábrica de bronce, trabajó como ayudante de Emil Erlenmeyer (1825-1909) en Heidelberg, y de Charles Adolphe Wurtz (1817-1884) en París.

Los trabajos que realizó en la capital francesa, principalmente sobre la síntesis del alcohol alílico (o 2-enol-propanol), le valieron para que le nombraran jefe del laboratorio de Química de la Universidad de Coimbra (Portugal) en 1869, puesto que abandonó a los once meses para volver a trabajar con Wöhler en Gotinga. En 1873 pasó a ser profesor del Instituto de Agronomía de esta ciudad, del que fue director y donde permanecería hasta su jubilación en 1911.

Este Centro era muy conocido, principalmente por los trabajos de Química Agrícola (especialmente en el campo de la alimentación animal) de Wilhelm Henneberg (1825-1890), discípulo de Justus von Liebig (1803-1873).

A las clases de Tollens asistían alumnos de la propia Universidad de Gotinga, sobre todo de los profesores Otto Wallach (1847-1931), de Química Orgánica, y de Walther Nernst (1864-1941), de Química Física. Pero también su laboratorio era muy cosmopolita; además de alemán, se hablaba inglés, francés, holandés, ruso y otras lenguas. En una fotografía con sus estudiantes de investigación se encuentran procedencias tan diversas como Alemania, Rusia, Japón, Estados Unidos, Holanda, Francia, Australia y Java (parte entonces de las Indias Orientales Holandesas).^[1] Él hablaba con sus alumnos recién llegados en inglés o en francés, hasta que eran capaces de entender el alemán.

Los primeros estudiantes de Estados Unidos procedían del *Massachusetts Agricultural College* en Amherst, porque el profesor alemán Karl Anton Goessmann (1827-1910), discípulo también de Wöhler en la Universidad de Gotinga y que llegaría a ser el primer presidente de la *American Association of Agricultural Chemists*, fue profesor de ese Centro desde 1868 a 1908 y era el que establecía el contacto.

Además, y entre otras actividades, Tollens fue durante 21 años editor del *Journal für Landwirtschaft* (Revista de Agricultura).

Como profesor, destacó por su personalidad y su importante dedicación a sus alumnos. Según describe el Padre Vitoria, en una visita que le hizo, tuvo que esperar a ser recibido “pues estaba enseñando a un alumno a filtrar”.^[2]

Ayudaba muchísimo a sus estudiantes. Les daba por escrito antes de la clase, con los medios más avanzados de aquellos tiempos, como eran la hectografía y el mimeografiado (ver ejemplo en la Figura 2), resúmenes y esquemas muy llamativos y didácticos de lo que iban a estudiar, como el recogido por Browne (Figura 3).^[1]

Tollens era de baja estatura y por eso tenía una plataforma detrás de la mesa de demostraciones para que se le viera en las clases. Solía ir vestido de una manera muy formal y elegante al aula. Al concluir la clase, bajaba por una escalera privada al laboratorio y lo primero que hacía era cambiarse de vestimenta, para abordar el trabajo experimental.

Todos los años daba una conferencia sobre las excelentes propiedades del guano (abono natural preparado a partir de excrementos de aves y murciélagos, rico en nitrógeno, fósforo y potasio). Sobre la mesa ponía varios matraces llenos de este abono procedente de los Mares del Sur, así como aves disecadas, fundamentalmente pelícanos, que lo producían.

Ayudaba a los estudiantes a hacer esquemas de los temas, a llevar a cabo las operaciones de laboratorio y a múltiples tareas. Cuando publicaba algo, siempre figuraba en primer lugar el nombre del alumno que había colaborado.

Además de enseñar en sus clases y prácticas de laboratorio, realizaba con los alumnos visitas a distintas fábricas (de azúcar, cerveceras, destilerías, de almidón...) donde se aplicaba lo que estudiaban.

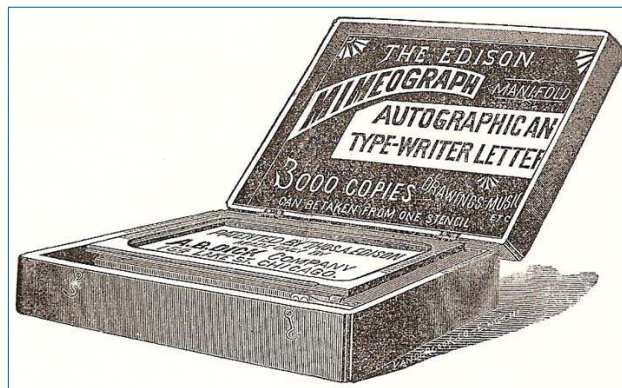


Figura 2. Anuncio del mimeógrafo de Edison de finales del siglo XIX para hacer copias en papel. Fuente: Wikimedia Commons

Los estudiantes del Instituto de Agronomía de Gotinga tenían un club, donde organizaban reuniones (frecuentemente acompañadas de bebida y tabaco) para tratar temas concretos. Antes de cada discusión, normalmente algún estudiante leía un artículo sobre el tema. Algunas veces Tollens, como otros profesores, se unía a ellos. Así, el 31 de julio de 1900 hubo una reunión para conmemorar el centenario del nacimiento de Wöhler al que asistieron entre otros Tollens, Nernst y Wallach. Entre chistes y canciones, Tollens comentó cómo los egipcios estaban familiarizados con distintas formas de nitrógeno porque no solo producían amoníaco en el templo de Amón sino que también hacían “algunos tipos de amidas” (*pyr-amids* en inglés y *pyr-amide* en alemán).

Como detalle curioso, aunque los estudiantes pagaban su matrícula en función de las materias que cursarían, cuando alguno dejaba de asistir durante un cierto período de tiempo, Tollens le devolvía en un sobre lo que correspondía a ese período.

Los años siguientes a su jubilación se dedicó a escribir artículos pendientes, a revisar su libro “*Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate*” (Breve Manual de Hidratos de Carbono),^[3] del que hizo una tercera edición, y a escribir obituarios de sus amigos. Durante los últimos años de su vida sufrió mucho por la Primera Guerra Mundial, falleciendo

el 31 de enero de 1918, antes de producirse la derrota de Alemania.

ALGUNAS INVESTIGACIONES DE TOLLENS

Entre 1880 y 1907, según Heuser,^[4] Tollens realiza varios trabajos intentando dilucidar la estructura de la celulosa sosteniendo, junto con Vignon, que se trataba de un compuesto único formado por diferentes unidades $C_6H_{10}O_5$ de glucosa anhidra. Ya en 1880 afirmó que la celulosa se podría degradar a glucosa, al romperse los enlaces acetálicos. En 1895 publicó la fórmula de la celobiosa, que fue confirmada unos años más tarde por König y Skraup, y que sirvió como base para los estudios posteriores sobre la determinación de la estructura exacta de la celulosa.

Trabajó también en la determinación estructural de pentosas y pentosanas (polímeros de las pentosas). Entre 1888 y 1911 publicó diversos trabajos relacionados con este tema. En 1902 trató de determinar las propiedades de las pentosas por espectroscopía UV-Vis., mediante el derivado con floroglucina, que producía una banda de absorción, dando un color característico. Pero debido a la inestabilidad de la disolución formada no obtuvo buenos resultados.^[5, 6]

EL REACTIVO DE TOLLENS

Sin duda, el nombre de Tollens está asociado para la mayor parte de profesores y alumnos de Química Orgánica con el reactivo que recibe su nombre para reconocer los aldehídos. Apareció publicado en 1882 (ver Figura 4).^[7] Su descubrimiento forma parte de sus trabajos de investigación para tratar de identificar compuestos químicos que obtenía a partir de árboles para utilizar en la alimentación del ganado, dentro de su labor en la Escuela de Agronomía.

El reactivo de Tollens tiene importancia desde el punto de vista didáctico no solo para identificación de aldehídos sino para el estudio de reacciones redox y, sobre todo, para que los estudiantes se den cuenta de que una forma de mantener los iones de plata en una disolución muy básica, para que puedan reaccionar con los aldehídos, es formando el complejo amoniacal. Para entenderlo, deberían escribir la reacción entre nitrato de plata e hidróxido de sodio en disolución acuosa, pues así precipitaría el hidróxido de plata (óxido de plata hidratado). Al tratarse de un sólido ya no estarían presentes los iones plata en disolución y se dificultaría la reacción con aldehídos.

También es relevante el reactivo de Tollens a nivel didáctico como un buen ejemplo de complejo, dado que se trata del catión diaminplata(I).

Como es bien sabido, el reactivo de Tollens no está disponible comercialmente, dado que se debe preparar *in situ* por su corta vida útil. Suele prepararse en dos pasos. En el primero, se adicionan unas gotas de NaOH diluido en disolución acuosa de nitrato de plata. Los OH^- del medio

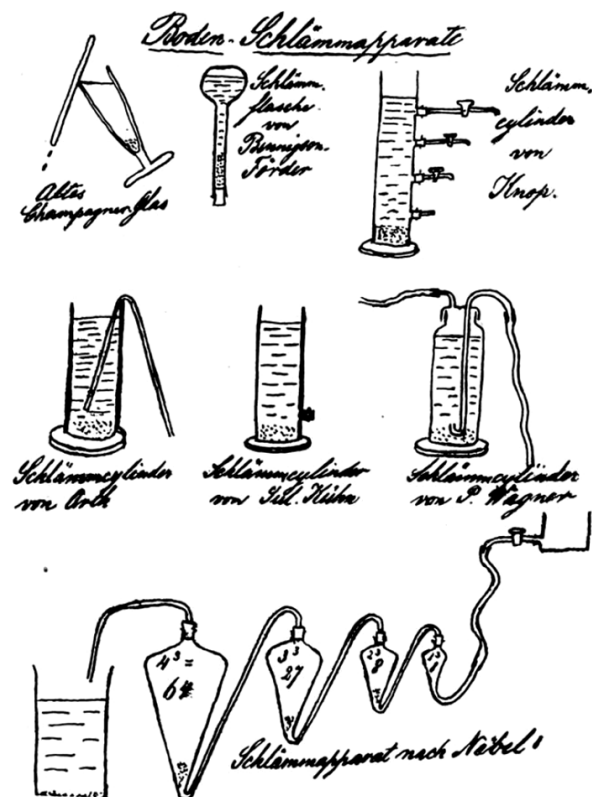


Figura 3. Dibujos de Tollens sobre aparatos de sedimentación para ilustrar una clase de edafología.^[1] Adaptado con permiso del artículo: Bernhard Tollens (1841-1918) and some American students of his school of agricultural chemistry, C. A. Browne, *Journal of Chemical Education*, 1942, 19(6), 253

1635

326. B. Tollens: Ueber ammon-alkalische Silberlösung als Reagens auf Aldehyd.

(Eingegangen am 10. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich über einige Aldehyd-Reaktionen berichtet und mitgeteilt, dass die Empfindlichkeit der Reaktion des Aldehyds gegen Silberlösung gesteigert wird, wenn letztere nicht nur Ammoniak enthält, sondern auch noch fixes Alkali.

Ich habe diese Reaktionen weiter verfolgt und möchte als das Resultat zahlreicher an diesem Orte zu viel Raum einnehmender Versuche als für die Nachweisung der Gegenwart von Aldehyden sehr geeignet eine Lösung folgender Zusammensetzung angeben:

Man löse 3 g salpetersaures Silber in 30 g Ammoniak von 0.923 spezifischem Gewicht,

ferner 3 g Aetznatron-Stangen in 30 g Wasser, mische die beiden Lösungen und benutze sie nach einigen Tagen.

Das so bereitete Reagens bleibt in einer Stöpselflasche im Dunkeln bewahrt monatelang bis auf einen geringen krystallinischen Silberabsatz klar, beim Erwärmen trübt es sich jedoch.

Setzt man zu mässig verdünnten Aldehydlösungen einige Tropfen dieses Reagens, so entsteht je nach der Natur der Aldehydlösungen eine schwarze oder graue Abscheidung, welche mehr oder weniger spiegelt oder aber ein sehr schön glänzender Silberspiegel; in verdünnter Lösung tritt die Reduktion nicht sofort, wohl aber nach einiger Zeit ein.

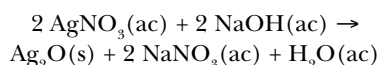
Grad der Verdünnung	Zeit bis zum Beginn der Reaktion	Reaktion nach Aufbewahrung im Dunkeln
1: 10 ²⁾	} fast augenblicklich	Spiegel
1: 100		Spiegel
1: 1000	1/2 — 1/3 Minute	Spiegel
1: 10000	5 Minuten	grau, gelbbrauner Spiegel, bräunlicher Niederschlag
1: 100000	folgenden Tag beobachtet	brauner Niederschlag, Andeutung von Spiegel
1: 250000	» » »	Graue Abscheidung
1: 500000	» » »	Gelbgraue Abscheidung
1: 750000	» » »	Gelbe Trübung
1: 1000000	» » »	wenig trübe

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1950.

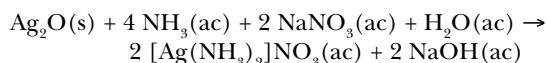
²⁾ Die Zahlen bedeuten cem, das Aldehyd war kurz zuvor destillirt worden.
105*

Figura 4. Página inicial del artículo donde Tollens propone el uso de su conocido reactivo para identificar aldehídos. Fuente: Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft^[7]

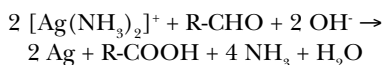
forman el óxido de plata(I), que precipita como sólido marrón, según el proceso:



En el siguiente paso, se añade suficiente amoníaco para disolver el óxido de plata(I):



La reacción que produce el reactivo de Tollens sobre un aldehído es:



Esta reacción resulta muy llamativa porque el tubo de ensayo u otro recipiente de vidrio donde se realiza se recubren de un “espejo de plata”.

Tiene como inconvenientes que debe de calentarse con cuidado, ya que se puede proyectar fuera del tubo de ensayo, y que los reactivos no se deben tener mezclados previamente, porque los compuestos amoniacales de plata a lo largo del tiempo pueden formar nitruros explosivos. En todo caso, después de haberlo hecho durante muchos años, repetidas veces, nunca hemos tenido problemas y podemos asegurar que es muy motivador para los alumnos por su vistosidad.

Como detalle histórico, cabe destacarse que la invención del espejo moderno se suele atribuir al químico alemán Justus von Liebig (1803-1873), que ideó en 1835 una técnica (que llegaría a ser comercial cuando la perfeccionó unos 20 años después) en la que se aplicaba una placa metálica sobre la parte posterior de un panel de vidrio por reducción química de la plata. Para ello, pulverizaba una disolución de diaminoplatina(I) con azúcar sobre la superficie de un vidrio.

Como ejemplo, para facilitar la realización de un espejo de plata, se resume el procedimiento que solemos seguir, empleando glucosa (contiene el grupo aldehído) que se oxida a ácido glucónico al reducirse la plata.

Material necesario:

Un matraz muy limpio de fondo redondo, disolución A de nitrato de plata(I) de concentración 25 g/L, disolución B de hidróxido de potasio (44,5 g/L), disolución C de glucosa (40 g en 350 mL de agua), amoníaco concentrado (aproximadamente 10 mL), mezcla crómica (aproximadamente 100 mL).

Procedimiento:

Los que mejor quedan son los matraces redondos (para un aula de cincuenta personas con un matraz de litro o medio litro es suficiente). El matraz se debe limpiar previamente con mezcla crómica, que se puede hacer, en el mismo matraz, con una cucharada de dicromato de potasio, 100 mL de agua y 100 mL de ácido sulfúrico concentrado. Conviene calentarlo ligeramente y después procurar con movimientos adecuados que resbale bien por toda la pared del matraz. La mezcla, que es muy corrosiva, se puede guardar y utilizar otras veces (sigue siendo adecuada para limpiar mientras mantenga el color rojizo).

El matraz, tras su lavado con la mezcla crómica, se debe aclarar con abundante cantidad de agua. Para platar un matraz de 250 ml se toman 30 mL de disolución A, se añade hidróxido amónico concentrado gota a gota, con lo que aparece un precipitado (hay que añadir justo hasta que se disuelva). Se incorporan 15 mL de disolución B, con lo que aparece de nuevo el precipitado, debiéndose añadir más hidróxido amónico concentrado hasta que se disuelva otra vez. Seguidamente se adicionan unos 2 mL de disolución C y se mueve el matraz haciendo círculos de forma que se mantengan las paredes mojadas con el contenido.

En menos de cinco minutos queda el matraz totalmente plateado. Primero, la disolución se empieza a poner turbia, pero de repente, según se está volteando el matraz, empieza a depositarse la plata brillante sobre la pared.

Seguridad:

No existe ningún riesgo más que si se vierte la disolución de nitrato de plata por las manos se llenan de manchas negras difíciles de quitar. Se pueden eliminar lavándolas en una disolución de una parte de amoníaco concentrado, tres de agua y una de agua oxigenada.

Residuos:

Los residuos se pueden verter por el desagüe del laboratorio. Si se quiere usar el matraz para nuevos plateados se limpia fácilmente con una mezcla a partes iguales de agua y ácido nítrico concentrado, en un lugar bien ventilado porque se producen óxidos de nitrógeno. En la reacción se formará nitrato de plata, que se puede recoger al cristalizar por evaporación del agua. Los residuos de sales de plata que contienen amoníaco no se deben guardar durante mucho tiempo porque se pueden formar nitruros que son explosivos (como se comentó anteriormente).

La reacción se puede hacer en un tubo de ensayo calentando o en frío (pero se necesitan disoluciones más concentradas y preparar el reactivo usando hidróxido de potasio) y también resulta muy espectacular. Para que se produzca el recubrimiento, el vidrio tiene que estar muy limpio, dado que cualquier resto de grasa o suciedad impediría su adecuada formación.^[8] El matraz, si es de fondo redondo, se puede utilizar también como espejo convexo en el aula de Física.

En la Figura 5 se recogen imágenes del proceso seguido para formar un espejo de plata típico con el reactivo de Tollens, en un matraz de fondo redondo, siguiendo un procedimiento similar al aquí descrito.

APLICACIONES DEL REACTIVO DE TOLLENS EN NANOTECNOLOGÍA

El reactivo de Tollens sigue en plena actualidad, porque se puede utilizar como uno de los métodos de obtención de nanopartículas de plata.

Los egipcios y los griegos ya emplearon partículas de metales para colorear el vidrio. Como es bien conocido, el vidrio de color rojo se conseguía con polvo de oro, y el amarillo con plata. Las propiedades del oro y la plata coloidal son ampliamente conocidas.^[9] En la *Royal Institution* del Reino Unido aún se guardan hidrosoles de oro preparados por Faraday en 1857. Estas dispersiones coloidales, de color parecido a la sangre, se utilizaban para distintas curas. También se utilizó desde tiempos muy antiguos la plata en medicina, para desinfección, por su poder antimicrobiano, pero se dejó de utilizar cuando aparecieron

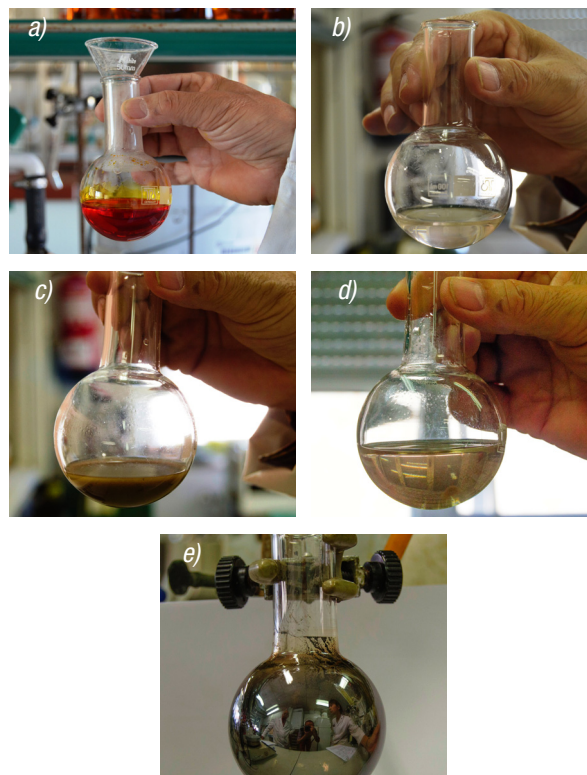


Figura 5. Ilustración de la formación de un espejo de plata. a) disolución de la mezcla crómica para el lavado, b) disolución de AgNO_3 , c) formación del precipitado de Ag_2O con NaOH , d) disolución del precipitado con NH_3 concentrado, y e) espejo de plata formado.

Fuente: los autores de este trabajo

los antibióticos. Sin embargo, cuando algunas bacterias u otros microorganismos se hacen resistentes a los antibióticos, se han vuelto a probar con bastante éxito gases con plata para curar heridas que tardan en cicatrizar.

Como indican Ávalos *et al.*,^[10] de todos los nanomateriales utilizados en productos para el consumo, las nanopartículas de plata (AgNPs) son las que poseen un mayor grado de aplicación. Se utilizan en electrónica, ropa, pinturas, cosméticos, biofungicidas, biomedicina, industria farmacéutica e industria alimentaria, entre otras aplicaciones.

Este amplio uso plantea un nuevo problema, que es el estudio de su posible toxicidad, ya que las propiedades de los nanomateriales son completamente diferentes a las que exhiben los mismos materiales a macroescala. Por ejemplo, las nanopartículas poseen una mayor relación superficie-volumen y por tanto una mayor superficie de contacto con el entorno.

En la actualidad, tiene un gran interés la obtención de materiales que se obtienen implantando nanopartículas metálicas en películas delgadas de polímeros, para usos como catalizadores, semiconductores, bioimplantes, recubrimientos bactericidas, etc. Todo esto forma parte de investigaciones de vanguardia que también pueden servir en niveles universitarios para aprender a utilizar e interpretar resultados de técnicas como espectroscopía UV-Vis, TEM (microscopía electrónica de transmisión) y SEM (microscopía electrónica de barrido), entre otras.^[9, 11]

Si se trabaja con alumnos de niveles preuniversitarios, la única técnica que se utilizaría para comprobar la existen-

cia de las nanopartículas sería la iluminación con un puntero laser o con luz ultravioleta que permitirá detectarlas por efecto Tyndall.

Para la obtención de las nanopartículas de plata, es fácil encontrar en la bibliografía trabajos en los que, como reductor de las sales de plata, se sigue utilizando la glucosa. Es decir, se recurre al reactivo de Tollens como una buena solución; y no solo a nivel didáctico.

Aunque se dispone de otros reductores como el borohidruro de sodio, su manejo no está aconsejado en enseñanza porque es bastante peligroso por el desprendimiento de hidrógeno, que es fácilmente inflamable y explosivo (por ello se debe trabajar en vitrinas con ventilación forzada).

Es curioso que en alguno de los artículos que hemos consultado y que utilizan otros reductores distintos para los iones plata, se comenta que a nivel didáctico, la reacción se debe escribir como si fuera la producida por el reactivo de Tollens.^[12]

Uno de los problemas de la efectividad de la plata como antimicrobiano es el tamaño de las partículas, que no debe ser mayor de unos pocos nanómetros. La plata tiene un radio metálico de 0,144 nm y el tamaño de las partículas depende de su agregación que, a su vez, está en función de varias de las condiciones en las que se realiza la reacción (pH, temperatura, concentración de los reactivos y duración de la reacción). Teniendo en cuenta que se conocen como nanopartículas las que tienen un tamaño entre 0,1 y 100 nm, los trabajos pertenecen al campo de los nanomateriales. Los ejemplos de trabajos experimentales que permiten obtener estos materiales así como su aplicación desde el punto de vista didáctico son muy numerosos y hemos seleccionado algunos.^[11-18]

Según el tamaño de las partículas, se pueden obtener dispersiones con partículas de plata en suspensión, cuyos colores comprenden amarillo claro, amarillo oscuro, violeta y gris.

Se pueden preparar sustancias similares reduciendo también sales de oro, y se obtienen así colores que van desde el rosa al amarillo del oro coloidal. Al resultar mucho más caros, a nivel didáctico aparecen solo en trabajos concretos de aplicación artística por su coloración.

Para trabajar este tema con alumnos, es muy interesante la propuesta que hacen Soukupova *et al.*,^[15] y que titulan “Viaje de la plata desde el mundo macro al nano”. Se encuentra en la citada publicación una detallada discusión desde las partículas que sirven para hacer el espejo de plata hasta las nanopartículas. Los autores lo aplican con tres grupos de estudiantes: preuniversitarios, universitarios de segundo curso de Ciencias Químicas y de lo que en España sería la Universidad de la experiencia.

En este “viaje” indican el procedimiento, primero para obtener el espejo de plata, después para conseguir partículas negras de plata coloidal y, por último, para llegar a la plata de color naranja de las nanopartículas. Es interesante la discusión en la que se explica por qué la misma reacción del reactivo de Tollens, permite obtener tres tipos de partículas, variando fundamentalmente las concentraciones de los reactivos.

Los autores indican que a los estudiantes preuniversitarios, lo que más les costaba entender era que la disolución

de color naranja contenía minipartículas metálicas de color amarillo, lo cual se demostraba por el efecto Tyndall, al iluminarlas con rayos laser, y era necesario que comprobaran ese mismo fenómeno con otros materiales de la vida diaria, como la leche u otros productos lácteos que contienen gotitas de grasa.

Los estudiantes del segundo curso universitario eran capaces de aplicar correctamente la espectroscopía UV-Vis. para caracterizar las nanopartículas de plata. También utilizaron la tecnología DLS (*Dinamic Light Scattering*, dispersión dinámica de la luz), con la supervisión del instructor de laboratorio y, además, valoraron positivamente el trabajo que se les había propuesto.

El último grupo de estudiantes, formado por personas mayores normalmente sin estudios previos, agradeció la oportunidad de estar en contacto con temas punteros de la ciencia. Algunos conocían el reactivo de Tollens y las sales de plata del material fotográfico y, para todos, fue un trabajo excitante utilizar técnicas como espectroscopía UV-Vis. y DLS.

Otras propuestas, como las de Duncan *et al.*,^[14] y Campbell *et al.*,^[16] se refieren más a la síntesis de nanomateriales para conseguir determinadas obras de arte incrustando las nanopartículas en una matriz de un material como el polidimetilsiloxano.

Cooke *et al.*,^[17] obtienen partículas amarillas de plata en una mezcla acuosa que contiene almidón soluble, nitrato de plata, citrato de sodio y glucosa, y como sistema de calefacción proponen la posibilidad de utilizar un microondas doméstico. Es importante la discusión en la que explican la función del almidón por su estructura coloidal, que evita la agregación de las partículas.

En estos trabajos está claro que una cuestión muy a tener en cuenta es conseguir que las partículas, una vez obtenidas, no se unan formando grandes agrupaciones. El citrato de sodio lo añaden para conseguir una disolución casi neutra aunque ligeramente básica, porque actúa como tampón con el ácido que se produce, en la reducción de la glucosa. Según Cruz *et al.*,^[18] el citrato de sodio además forma un complejo con los iones plata, haciendo que la reacción de reducción sea más lenta y, por otra parte, se adsorbe en la superficie de la plata, dándole una carga negativa que impide que se asocien las nanopartículas.

Orbaek *et al.*,^[12] se centran en la resonancia que se puede conseguir, lo que se conoce como resonancia de plasmones superficiales (SPR), que es un efecto importante asociado con los nanomateriales. Los metales en estos casos se consideran prácticamente como un plasma, porque sus cargas positivas en una atmósfera de electrones. Sobre todo en estos casos que la superficie es muy grande y el volumen es pequeño sería como un plasma cuántico que es lo que se llama un plasmón. Además, se denomina superficial porque casi se puede considerar como una superficie (la superficie que ocupan es enorme y el volumen es mínimo).

Estos autores indican que hay cuatro etapas en el proceso de obtención de las partículas: nucleación, crecimiento, maduración y terminación. Los reactivos se podrían considerar como el compuesto químico que proporciona el metal (por ejemplo nitrato de plata), el agente reductor (por ejemplo la glucosa) y el ligando (que puede ser un

tensoactivo). Este último es necesario para que las partículas no se asocien (dejarían de ser “nano”) y se denomina “agente de nivelación”.

En el trabajo de Orbaek *et al.*,^[12] se proponen dos tipos de experimentos; en uno, utilizan disolución de nitrato de plata y ácido mercaptosuccínico con agitador magnético y añaden, poco a poco, cuando ya se ha formado un vórtice, borohidruro de sodio. En el segundo caso, a la disolución de nitrato de plata, agitada mecánicamente, y cuando tiene un vórtice moderado, se le añade una disolución de citrato de sodio, retirando cada cinco minutos una muestra para analizarla.

Un pico de absorbancia en los espectros UV-Vis. determina la condición de resonancia (que varios electrones se exciten a la vez con la misma frecuencia). La longitud de onda de ese pico se puede utilizar para determinar el rango de tamaño aproximado de las nanopartículas. En concreto, los cambios de ancho de los picos indican la “maduración” (estabilización); cuanto más estrecho es el pico es que los tamaños son más homogéneos.

Con esta información, los alumnos pueden llegar a la conclusión de que los agentes reductores más fuertes dan lugar a partículas más pequeñas y más homogéneas, pero se deben dar cuenta que hay otros muchos factores que intervienen en el tamaño. También se les puede preguntar por la influencia del tiempo de reacción.

Al final de su trabajo Orbaek *et al.*,^[12] hacen un resumen de los conceptos tratados: escala, microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, espectroscopía de absorción UV-Vis., espectrometría de masas, reducción química, ley de Lambert-Beer, plasmones, relación de área de superficie a volumen efectivo, agentes reductores y reacción de Tollens (formación de espejo de plata), y la estabilidad coloidal.

Se puede discutir con los alumnos sobre el tamaño del átomo y el de la nanopartícula, así como las propiedades que surgen a nanoescala, de las cuales, quizás la más significativa es la resonancia de plasmón de superficie. Esto se describe en detalle por Cruz *et al.*,^[18]

Los materiales a nanoescala tienen propiedades que se describen mediante la física clásica y la mecánica cuántica y, a veces, no está claro cuál de las dos se debe de aplicar.

Con objeto de orientar a los estudiantes, Orbaek *et al.*, les ponen ejemplos de mecánica ordinaria, como lo que sucede al empujar a una persona que está sentada en un columpio para que oscile. Al aumentar lentamente el impulso de la oscilación, cada vez se necesita menos empuje y la persona va subiendo cada vez más y más y solo hay que empujarla en determinados momentos porque ha entrado en resonancia. Lo comparan con la frecuencia de la luz, que incide sobre los electrones. La luz que irradian las nanopartículas de la plata produce resonancia sobre los electrones y es lo que se llama resonancia de plasmón superficial (SPR). La palabra superficial hace referencia a que la mayoría de los átomos de las nanopartículas están situados en la superficie.

La propiedad más diferenciada de las nanopartículas, comparada con las partículas de plata corrientes, es la re-

lación entre el área de la superficie y el volumen. Orbaek *et al.*, proponen compararlo con un modelo simple: imaginar una pelota de tenis (unos 7 cm de diámetro) que está reducida en tamaño diez millones de veces ($\times 10^{-7}$), a un nm de diámetro, constituyendo la nanopartícula. Al reducir mucho el tamaño, la mayoría de los átomos estarían en la superficie, con lo cual la relación de ésta con respecto al volumen sería muy grande. Esto es muy importante en la definición de las propiedades de la nanopartícula, porque el comportamiento químico depende de las superficies. Así que cuanto más superficie se crea, más reactividad se puede conseguir. El área superficial de una disolución de nanopartículas de plata pueden ser tan alta que una pequeña “cucharadita” de nanopartículas puede tener la misma superficie que un campo de fútbol, siendo la masa de las nanopartículas de esta cucharadita de sólo unos pocos cientos de miligramos, mientras que el metal de plata cubriendo un campo de fútbol entero puede pesar unos cientos de kilogramos.

CONCLUSIÓN

La biografía del químico alemán Bernhard Tollens indica una forma ejemplar de trabajar como profesor y como investigador. Además, destacó su capacidad para acoger a estudiantes de distintos países, esforzándose para que se sintieran integrados y ayudándoles en la dificultad que tenían para comprender el idioma. Se puede considerar como un precursor de la globalización de la ciencia.

El reactivo de Tollens sigue siendo una buena herramienta didáctica en los distintos niveles educativos, porque tiene muchas posibilidades de ilustrar aspectos como reacciones de identificación de aldehídos, reacciones redox, formación y aplicaciones de complejos, etc. Pero además, se utiliza actualmente para explicar conceptos nuevos, como algunos implicados en aspectos de nanotecnología, y así utilizar nuevas herramientas didácticas.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo recibido de la Universidad Politécnica de Madrid con el proyecto de innovación educativa PT14_15-03002, así como al Ministerio de Economía y Competitividad, por la concesión del proyecto MAT2013-47972-C2-1-P del Programa Estatal de Fomento de la Investigación Científica y Técnica de Excelencia. También se agradece a D. Juan Pablo Hernández Rubio por la realización de las fotografías de la figura 5.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] C. A. Browne, *J. Chem. Educ.*, **1942**, *19*, 253-259.
- [2] L. Pérez Pariente, *Protagonistas de la Química en España*, CSIC, Madrid, **2010**, p.72.

- [3] B. Tollens, *Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate*, Trewendt, Breslau, **1888**.
- [4] E. Heuser, *J. Chem. Educ.*, **1952**, *29*, 449-453.
- [5] C. F. Cross, E. J. Bevan, *Researchs on Cellulose 1895-1900*, Longman, Londres, **1901**.
- [6] H. Molinari, *Química Orgánica*, Vol. 1, Gustavo Gili, **1922**.
- [7] B. Tollens, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **1882**, *15*(2), pp. 1635-1639, pp. 1828-1830.
- [8] M. Martín, M. T. Martín, *Experimentos de Química, Guía del Profesor*, Editorial Académica Española, Londres, **2012**.
- [9] C. D. Keating, M. D. Musick, M. H. Keefe, M. J. Natan, *J. Chem. Educ.*, **1999**, *76*, 949-955.
- [10] A. Ávalos, A. I. Aza, D. Mateo, P. Morales, *Revista Complutense de Ciencias Veterinarias*, **2013**, *7*(2), 1-23.
- [11] M. Oliver-Hoyo, R. W. Gerber, *J. Chem. Educ.*, **2007**, *84*, 1174-1176.
- [12] A. W. Orbaek, M. M. McHale, A. R. Barron, *J. Chem. Educ.*, **2015**, *92*, 339-341.
- [13] L. Mulfinger, S. D. Solomon, M. Bahadory, A. V. Jeyarajasingam, S.A. Rutkowsky, C. Boritz, *J. Chem. Educ.*, **2007**, *84*, 322-325.
- [14] K. A. Duncan, C. Johnson, K. McElhinny, S. Ng, K. D. Cadwell, G. M. Zenner Petersen, A. Johnson, D. Horoszewski, K. Gentry, G. Lisensky, W. C. Crone, *J. Chem. Educ.*, **2010**, *87*, 1031-1038.
- [15] J. Soukupova, L. Kvitek, M. Kratochvilova, A. Panacek, R. Prucek, R. Zboril, *J. Chem. Educ.*, **2010**, *87*, 1094-1097.
- [16] D. J. Campbell, R.B. Villarreal, T. J. Fitzjarrald *J. Chem. Educ.*, **2012**, *89*, 1312-1315.
- [17] J. Cooke, D. Hebert, J. A. Kelly, *J. Chem. Educ.*, **2015**, *92*, 345-349.
- [18] D. A. Cruz, M. C. Rodríguez, J. M. López, V. M. Herrera, A. G. Orive, A. H. Creus, *Av. Cien. Ing.*, **2012**, *3*(2), 67-78.

