

## Tesis de Posgrado

# Estudio y aplicaciones de los minerales de Wolfram y en especial de los de la Sierra de San Luis, Criadero ("Los Condores")

Mazza, Aurelio F.

1909

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Mazza, Aurelio F.. (1909). Estudio y aplicaciones de los minerales de Wolfram y en especial de los de la Sierra de San Luis, Criadero ("Los Condores"). Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0060\\_Mazza.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0060_Mazza.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Mazza, Aurelio F.. "Estudio y aplicaciones de los minerales de Wolfram y en especial de los de la Sierra de San Luis, Criadero ("Los Condores)". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1909.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0060\\_Mazza.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0060_Mazza.pdf)

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES



ESTUDIO Y APLICACIONES

DE LOS

# MINERALES DE WOLFRAM

Y EN ESPECIAL DE LOS DE LA

## SIERRA DE SAN LUIS

(CRIADERO «LOS CÓNDORES»)

### TESIS

Presentada á la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales  
para optar al grado de Doctor en Química

POR EL EX-ALUMNO

**F. AURELIO MAZZA**



*Tesis: 60*

BUENOS AIRES

IMPRENTA DE JUAN A. ALSINA

1422 — CALLE DE MÉXICO — 1422

1909

60



La Facultad no se hace solidaria  
de las opiniones manifestadas en  
las tesis.

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES**

---

**FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES**

---

**ACADÉMICO HONORARIO.**

Ingeniero Guillermo White.

**ACADÉMICOS.**

Ingeniero Santiago Brián

Doctor Juan J. J. Kyle.

- Rafael Ruiz de los Llanos.
- Manuel B. Bahía.

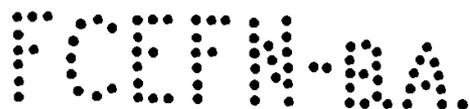
Ingeniero Otto Krause.

- Juan F. Sarhy.
- Luis A. Huergo.
- Eduardo Aguirre.
- Emilio Palacio.
- Julián Romero.

Doctor Eduardo L. Holmberg.

- Carlos M. Morales.
  - Atanasio Quiroga.
  - Angel Gallardo.
  - Ildefonso P. Ramos Mejía.
-

1941



UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

---

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

---

**DECANO.**

Ingeniero Otto Krause

**VICE-DECANO.**

Ingeniero Juan F. Sarhy.

**CONSEJEROS.**

Ingeniero Luis A. Huergo.

- Eduardo Aguirre.
- Emilio Palacio.
- Julián Romero.
- Luis J. Dellepiane.
- Eduardo Latzina.
- Agustín Mercau.

Doctor Carlos M. Morales.

- Atanasio Quiroga.
- Idefonso P. Ramos Mejía.
- Ángel Gallardo.

Ingeniero Julio Labarthe.

- Lorenzo Amespil.

**DELEGADOS AL CONSEJO SUPERIOR UNIVERSITARIO.**

Ingeniero Luis J. Dellepiane.

- Agustín Mercau.

Doctor Carlos M. Morales.

Ing. Eduardo Aguirre.

**SECRETARIO.**

Ingeniero Pedro J. Coni.

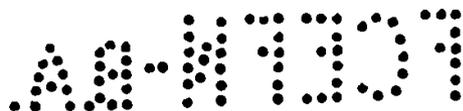
---

1000

# FOENBA

## Profesores Titulares.

Ing. Juan de la C. Puig.....	<i>Complementos de Aritmética y Algebra.</i>
" José S. Sarhy.....	<i>Compl. de Geometria y Trigonometria.</i>
" Carlos Paquet.....	<i>Dibujo lineal y á mano levantada.</i>
" Carlos D. Duncan.....	<i>Algebra superior y Geometria analítica.</i>
" Juan F. Sarhy.....	<i>Geometria proyectiva y descriptiva.</i>
" Juan Rospide.....	<i>Construcción de edificios.</i>
" Armando Romero.....	<i>Dibujo lavado de planos.</i>
" Juan Darquier.....	<i>Estática gráfica.</i>
" Lorenzo Amespil.....	<i>Geometria descriptiva aplicada.</i>
" Emilio Palacio.....	<i>Topografía, Cam. ord. y mat. de constrc.</i>
" Emilio Candiani.....	<i>Cálculo de las const. y Puert. y Canales.</i>
" Julio Labarthe.....	<i>Resistencia de materiales.</i>
" Eduardo Aguirre.....	<i>Miner. y Geolog. y Tecnologia del calor.</i>
" Horacio Pereyra.....	<i>Dibujo de Arquít. y Arquítec. (I. C).</i>
" Vicente Castro.....	<i>Cosntrucciones de mampostería.</i>
" Julian Romero.....	<i>Hidráulica.</i>
" Luis J. Dellepiane.....	<i>Geodesia.</i>
" Otto Krause.....	<i>Const. de máq.—Tecnoly. mec. y Teoría de los mecanismos.</i>
" Agustin Mercau.....	<i>Hidráulica agrícola é Hidrología.</i>
" Domingo Selva.....	<i>Construcciones de Arquitectura.</i>
" Mariano J. Cardoso.....	<i>Geom. descrip. y Perspectiva y Sombras.</i>
" Fernando Segovia.....	<i>Construcción de Puentes y techos.</i>
" Alberto Schneidewind.....	<i>Ferrocarriles.</i>
" Eduardo Latzina.....	<i>Reguladores, turbinas y máq. agrícolas.</i>
" Eduardo M. Lanús.....	<i>Arquitectura 1er. curso</i>
" Pablo Hary.....	<i>Arquít. 2.º curso y Teoría de la Arquítec.</i>
" Mauricio Durrieu.....	<i>Proyectos. Dirección de Obras. Legist.</i>
" Jorge Duclout.....	<i>Teoría de la Elasticidad.</i>
Dr. Manuel B. Bahía.....	<i>Compl. de Física y Electrotécnica.</i>
" Ignacio Aztiria.....	<i>Complementos de matemáticas.</i>
" Idefonso P. Ramos Mejía...	<i>Cálculo infinitesimal 1.º y 2.º cursos.</i>
" Atanasio Quiroga.....	<i>Quím. anal. rel. á mat. de const. y Quím. analítica aplicada.</i>
" Carlos M. Morales.....	<i>Mecánica racional.</i>
" Eduardo L. Holmberg.....	<i>Botánica general.</i>
" Angel Gallardo.....	<i>Zoología.</i>
" Enrique Herrero Ducloux...	<i>Química analítica especial.</i>
" Julio J. Gatti.....	<i>Química orgánica.</i>
" Cristóbal M. Hicken.....	<i>Botánica 2.º curso.</i>
" Horacio Damianovich.....	<i>Físico-química.</i>
D. Hauman Merck.....	<i>Microbiología.</i>
Ing. José A. Medina.....	<i>Física general.</i>
" Alfredo Galtero..	<i>Construcciones 2º curso.</i>
Dr Claro C. Dasseu.....	<i>Perspectivas y Sombras.</i>



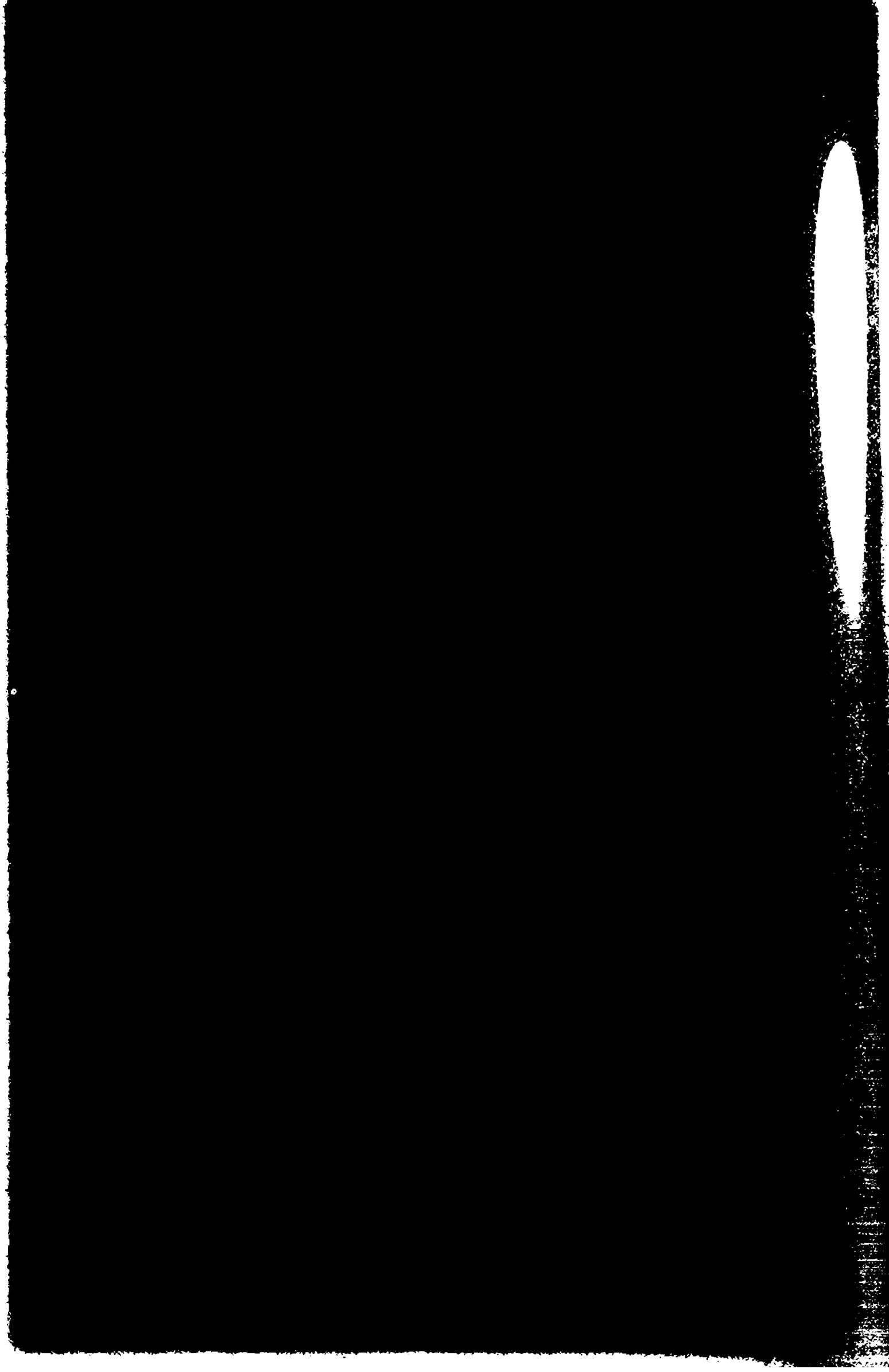
Dr. Enrique Poussart.....	<i>Complemento de Química.</i>
Arq. Ricardo Martí.....	<i>Dibujo lineal y á mano levantada.</i>
" Alejandro Christophersen....	<i>Arquitectura 4.º curso.</i>
" Eduardo Le Monnier.....	<i>Arquitectura 3.er curso.</i>
" Jaques Dunant.....	<i>Historia de la Arquitectura.</i>
Don José Carmignani.....	<i>Dibujo de ornato.</i>
" Ernesto de la Cárcova.....	<i>Dibujo de figura.</i>
" Torcuato Tasso.....	<i>Modelado.</i>

### Profesores Sustitutos.

Ing. Ricardo Silveyra.....	<i>Complementos de Aritmética y Algebra.</i>
" Antonio Babuglia.....	<i>Complementos de Aritmética y Algebra</i>
" Armando Romero.....	<i>Complementos de Física.</i>
Ing. Juan V. Passalacqua.....	<i>Complementos de Geomet. y trigonomet.</i>
" Emilio Rebuelto.....	<i>Compl. de Geometría y Trigonometría.</i>
" Alfredo Oliveri.....	<i>Dibujo lineal y á mano levantada.</i>
" Juan Rospide.....	<i>Geometría proyectiva y descriptiva.</i>
" Octavio S. Pico.....	<i>Cálculo infinitesimal 1.º y 2.º cursos.</i>
" José A. Medina.....	<i>Cálculo infinitesimal 1.º y 2.º cursos.</i>
" Arturo Prins.....	<i>Historia de la Arquitectura.</i>
Ing. Alfredo J. Orfila.....	<i>Dibujo lav. de planos y Cálculo de las const.</i>
" Carlos Whanters.....	<i>Construcciones de mampostería.</i>
" Salvador Velasco.....	<i>Constr. de mamp., Topog. y Geodesia.</i>
" Eugenio Sarrabayrouse.....	<i>Cam. ordinarios y mat. de construcción.</i>
" Luis Curutchet.....	<i>Cam. ordinarios y mat. de construcción.</i>
" Manuel A. Vila.....	<i>Mecánica racional.</i>
" Atanasio Iturbe.....	<i>Resistencia de materiales.</i>
" Pablo Nogués.....	<i>Tecnología del calor.</i>
" Tomás González Roura.....	<i>Hidráulica.</i>
" Evaristo V. Moreno.....	<i>Construc. de maq. y Teoría de los mecán.</i>
" Eduardo Volpatti.....	<i>Tecnología mecánica.</i>
" Mauricio Durrieu.....	<i>Constr. de edificios.</i>
" Iberio San Román.....	<i>Estática gráfica.</i>
" Enrique Hermitte.....	<i>Minerología y Geología.</i>
" Alberto Taiana.....	<i>Reguladores, turbinas, maq.</i>
" Pedro Torre Bertucci.....	<i>Tecnología mecánica.</i>
" Eduardo Latzina.....	<i>Cons. de máq. y Teoría de la Elastic.</i>
" Guillermo E. Cock.....	<i>Electrotecnia.</i>
" Sebastián Ghigliazza.....	<i>Const. de máq. y Puertos y canales.</i>
" Agustín Mercau.....	<i>Construcción de Puentes y techos.</i>
" Fernando Segovia.....	<i>Construcción de Puertos y canales.</i>
" Arturo M. Lugones.....	<i>Ferrocarriles.</i>
" Benito Mamberto.....	<i>Geom. descriptiva.-Perspect. y sombras.</i>
" Alejandro Foster.....	<i>Hidráulica agrícola. Hidrología.</i>

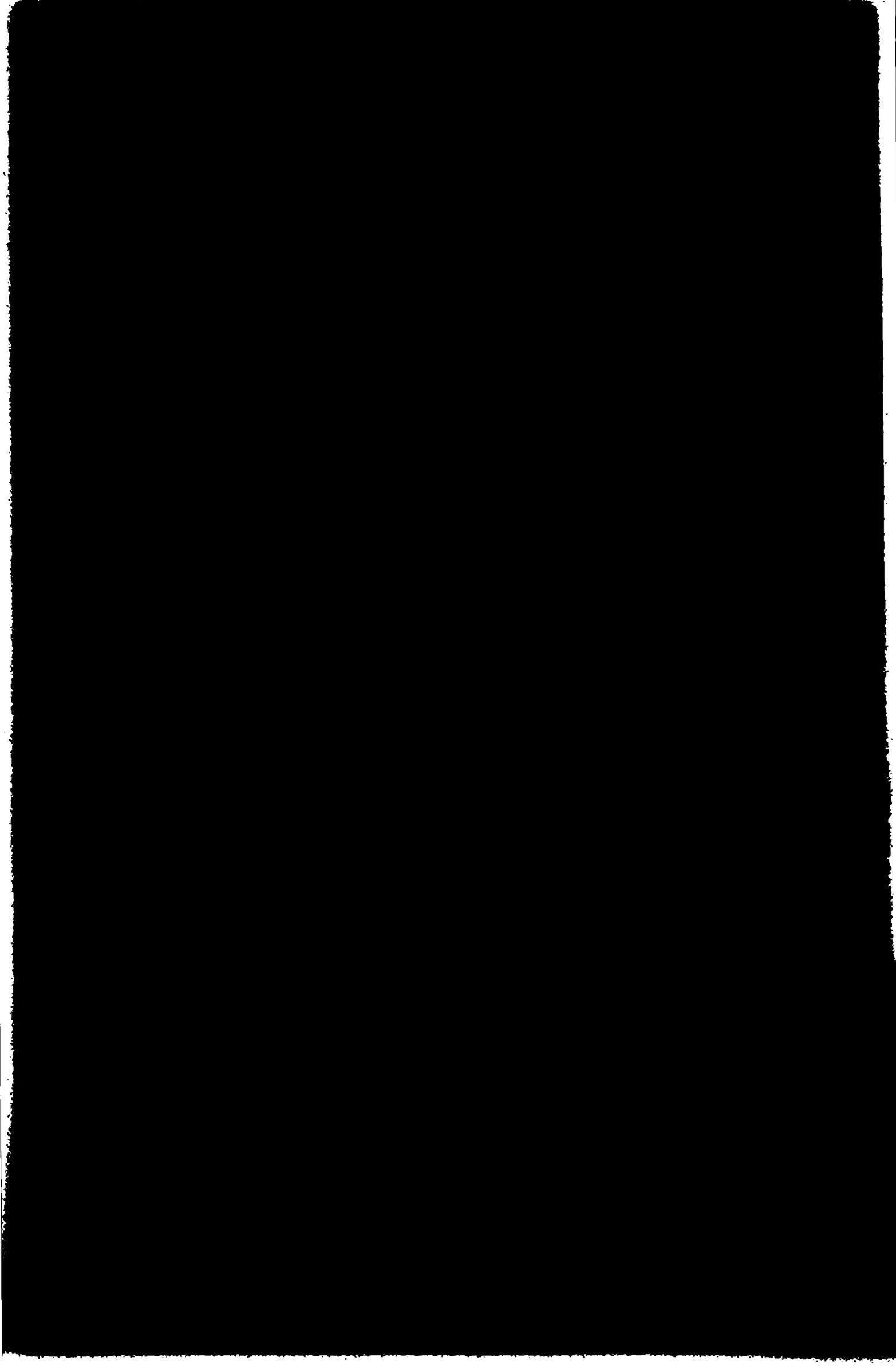
Dr. Alfredo Galtero.....	<i>Construcciones de Arquitectura.</i>
Ing. Icilio Chiocci.....	<i>Proyectos, Direc. de Obras, Legislación.</i>
Dr. Ignacio Aztiria.....	<i>Compl. de arit. y álgebra.—Trigonometría y compl. de Geometría y Alg sup. y Geom. analítica.</i>
" Francisco P. Lavalle.....	<i>Complet. de Química.</i>
" Enrique Fynn.....	<i>Química orgánica.</i>
" Julio J. Gatti.....	<i>Química analítica aplicada.</i>
" Claro C. Dassen.....	<i>Geometría descriptiva aplicada—Teoría de los mecanismos y Matem. superiores.</i>
" Cristóbal M. Hicken.....	<i>Mineralog. y Geología.</i>
Arquitecto Eduardo Le Monnier..	<i>Arquitectura 4.º</i>
Ing. Antonio Rebuelto.....	<i>Geom. proyect. y descript.</i>
Arq. Carlos Carbó.....	<i>Arquitectura.</i>
" Luis P. Esteves.....	<i>Arquitectura.</i>
" Alberto M. Coni.....	<i>Perspectivas y sombras.</i>
Agr. Alejandro Olazábal.....	<i>Topografía</i>
D. Juan N. Hubert.....	<i>Compl. de Física. y Electrotécnica.</i>
" Emilio M. Flores.....	<i>Química analítica aplicada.</i>
" Eugenio Autrán.....	<i>Botánica</i>
" Carlos P. Ripamonti.....	<i>Dibujo de figura.</i>
" Reinaldo Giudice .....	<i>Dibujo de figura.</i>
" Roberto Fincati.....	<i>Dibujo de ornato.</i>
" José V. Ferrer.....	<i>Modelado.</i>
" Horacio Arditi.....	<i>Zoología.</i>
Ing. Rodolfo Santangelo.....	<i>Complemento de matemática.</i>
" Emilio Rebuelto.....	<i>Álgebra superior y Geometría analítica.</i>
D. Augusto Scala.....	<i>Botánica.</i>
" Juan Nielsen.....	<i>Zoología.</i>
Dr. Miguel Puiggari.....	<i>Química analítica.</i>
Ing. Alberto C. Palacio.....	<i>Geom. proy. y descript.</i>

---



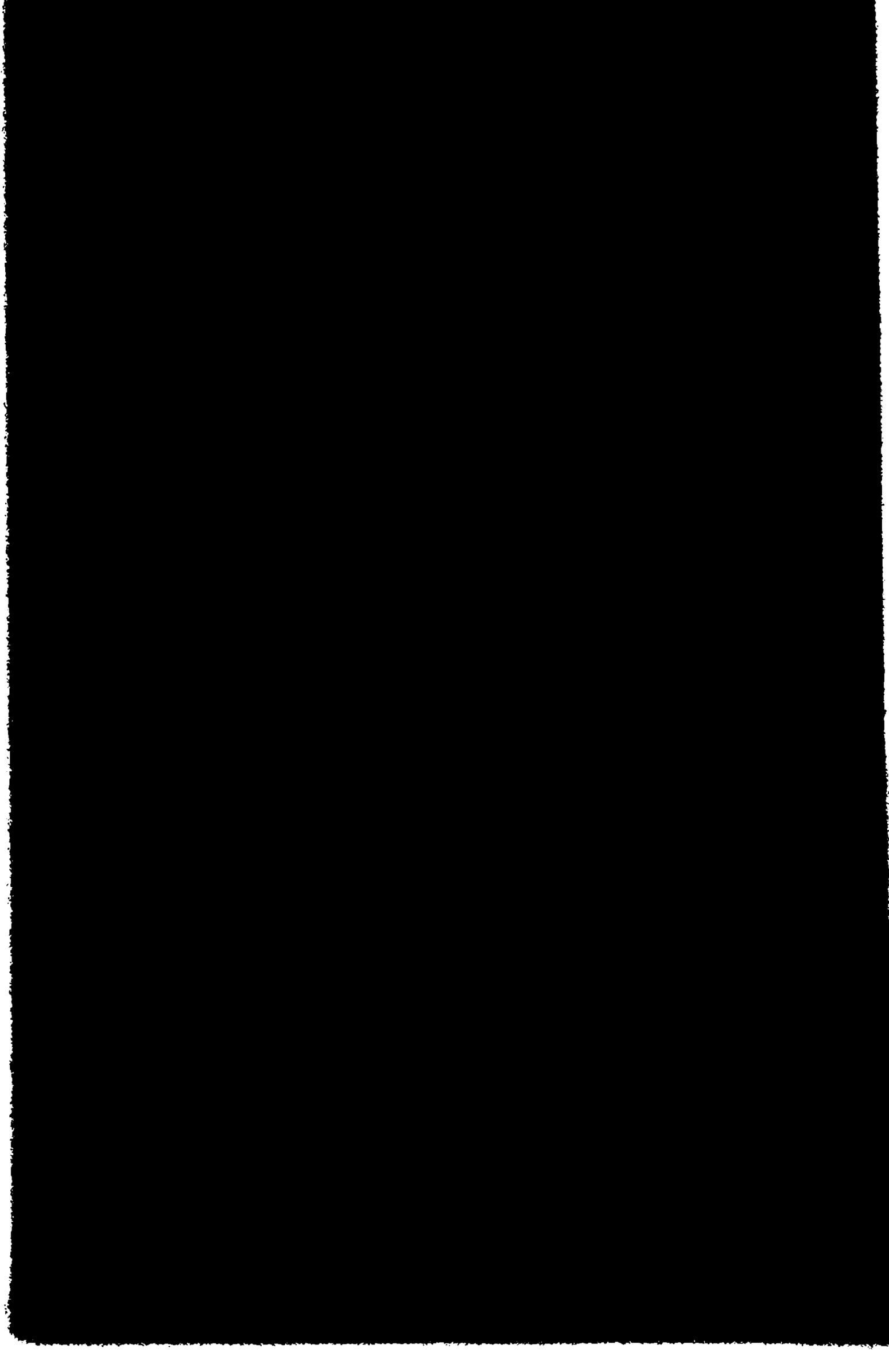
PADRINO DE TESIS

*Ingeniero Señor Eduardo Aguirre*



*A la memoria de mi querida madre  
y de mi querida hermana Teresa*

*A mi padre y á los míos*



SEÑORES ACADÉMICOS:

SEÑORES PROFESORES:

Tengo el honor de dirigirme á vosotros, para presentaros este modesto trabajo, que espero juzgueis con la rectitud y justicia que han caracterizado siempre vuestra delicada misión.

No es él, sino el resultado de las sabias lecciones que he recibido de vosotros en las aulas de esta Facultad; sin ellas, mi limitada preparación habría tropezado con infinidad de dificultades, con muchos problemas que hubiérame sido costoso descifrar.

Alentado por los sanos consejos que, en la cátedra y fuera de ella, me habeis dado, mi única aspiración ha sido mostrarme digno de los que me enseñaron, porque comprendo que la árdua tarca del maestro debe ser facilitada por la avidez de conocimientos y la contracción del alumno.

Iniciado el estudio de los minerales de wolfram de la Sierra de San Luis, me propuse no omitir esfuerzos en la realización de la obra que está á vuestra ilustrada consideración, y luchando con algunos inconvenientes que, debido á la índole misma del tema, se me presentaron en el transcurso de mis investigaciones, seguí estudiando con constancia, guiado por la convicción que tuve en todo momento, de la alta conveniencia que representa el estudio de las distintas riquezas mineras que encierra el país y que han de ser los factores de su desenvolvimiento futuro.

Como no es únicamente la parte analítica la que debe preocuparnos en la época actual, sino que á mi juicio, es de principal importancia dar impulso á la industria argentina, he dividido este trabajo en cuatro partes: La primera contiene algunas consideraciones sobre la constitución geológica de la Sierra de San Luis y en particular del criadero «Los Cóndores»; la segunda comprende el estudio del tungsteno y sus óxidos; la tercera trata del análisis de los minerales de wolfram, y la cuarta de la aplicación de los mismos en la iluminación eléctrica á incandescencia.

Si las conclusiones que os someto, resultantes de una detenida experimentación, merecieran ser aprobadas por todos vosotros, se habrían cumplido mis anhelos.

---

Aprovecho este momento para manifestar al Ingeniero Señor Eduardo Aguirre, mi más sincero agradecimiento por el alto honor que me dispensa acompañándome en este acto y porque á indicación suya emprendí el presente estudio.

Al doctor Enrique Herrero Ducloux, por la gentileza con que ha contribuido á facilitarme la tarea realizada, suministrándome datos importantes y poniendo á mi alcance cuánto ha creído me fuese útil.

Debo agradecer también, al doctor Pedro T. Vignau su eficaz ayuda, poniendo á mi disposición el Laboratorio Químico de la Intendencia de la Armada y al doctor Federico Bade é Ingeniero señor Enrique Hermitte por los numerosos servicios que desinteresadamente me han prestado.

Un deber de conciencia me obliga en esta ocasión á que dedique un recuerdo cariñoso á la memoria del doctor Luis Ruiz Huidobro, por ser él quién, como jefe de la Oficina Química Nacional, guió mis primeros pasos en la carrera á que aspiro.

---

CONSTITUCIÓN GEOLÓGICA  
DE LA  
SIERRA DE SAN LUIS <sup>(1)</sup>.

---

La Sierra de San Luis está formada en su mayor parte, por el terreno arcaico (primitivo ó azóico), compuesto de pizarras cristalinas: gneis, micacita y filita, pizarras anfibólicas cloríticas y talcíticas, rocas dioríticas, serpentina y cuarcita, predominando sobre todo el gneis gris normal, las rocas dioríticas, las pizarras anfibólicas y los mármoles.

En las filitas de la Sierra de San Luis, á diferencia de las de la Sierra de Córdoba, faltan por completo ó existen en una cantidad muy reducida, las interposiciones de calizas granulosas que tan frecuentemente se observan en esta última, á tal extremo de que los mármoles arcaicos predominan sobre la filita. El rumbo general de las filitas y demás pizarras, es de Norte á Sur, con una inclinación variable, que en la mayoría de los casos es vertical ó dirigida hacia el Oriente. Las pizarras han sufrido una dislocación y la época en que ésta ha tenido lugar, está comprendida seguramente entre la arcaica y la permocarbónica y antes de esta última, porque

---

(1) Boletín de la Academia Nacional de Ciencias, de Córdoba, t. XVI. Entr. 2.ª, pág. 206.

los extratos permocarbónicos de la Sierra de San Luis descansan en posición discordante sobre las pizarras.

No se puede fijar la época precisa de su erupción, pero parece ser que la salida del granito coincide con la época de la dislocación de las pizarras.

En esta sierra hay además, otra roca eruptiva, la andesita, que está compuesta por varios cerros de forma cónica, lo que permite que se les distinga á la distancia; el más conocido de todos estos cerros es el del *Morro* que se eleva á 1.600 metros de altura, al norte mismo de Villa Mercedes.

La manera como se ha efectuado el desarrollo en la depresión de esta roca volcánica, da una prueba de que la fractura sufrida por las pizarras cristalinas en épocas muy remotas, se ha vuelto á repetir en tiempos menos lejanos, probablemente en la época terciaria, siguiéndole inmediatamente la salida del granito. La repetición de la fractura de estas pizarras dió lugar entonces al derrame de lava andesítica y de corrientes fangosas. Es posible que estas mismas erupciones andesíticas ó basálticas hayan ocasionado la formación de los depósitos de mármol verde que existen en la misma depresión, á corta distancia del pueblito La Toma; ellos no son sino el producto del agua que ha salido á una temperatura elevada mientras tenían lugar las erupciones y se ha acumulado luego en las cuencas del terreno, formando depósitos en igual forma que la aragonita, travertina, etc.

Las formaciones sedimentarias: permocarbón, trias y rhet, han desaparecido casi completamente y ésto se debe quizá al hundimiento de la zona entre la Sierra de Córdoba y la de San Luis; solo se ha conservado escondida casi entre pizarras cristalinas, en el Vallecito (Bajo de Velis) y en la pendiente septentrional, una muestra de areniscas permocarbónicas con sus plantas fósiles características. En dicha depre-

sión se encuentra también andesita y granito, productos de erosión y de nudación, depósitos de arena, arcilla y rodados, los cuales suben cubriendo en parte la meseta de San Luis.

### **Descripción del criadero de Wolfram «Los Cóndores».**

El criadero «Los Cóndores» de la Sierra de San Luis, se halla situado en el departamento de Chacabuco, á más de una legua de distancia hacia el Oeste de Dolores; su altura es de 700 mts. y está comprendida entre los ríos Cañas y Conlara, un poco al sud de su confluencia.

La longitud del criadero en la parte visible es de cerca de 600 mts., cuyo extremo naciente está cubierto de arcilla; la parte más estrecha del filón tiene 5 cents. viniendo á corresponder al lugar donde empieza el socavón, en la pendiente del arroyo; su espesor varía de 70 cents. á 1 mt., pero se puede tomar un promedio de 80 cents. á una distancia de 20 mts. hacia el interior, notándose muy poca variante hacia la parte superior. Solamente en una extensión reducida se observa un aumento que llega hasta dos metros y es en la parte donde penetra, desde la salbanda, un pedazo cuneiforme de flita en la ganga.

Las flitas tienen como inclusión, infinidad de agujas muy finas de turmalina, colocadas en la mayoría de los casos en dirección paralela á la de los planos; éstas y la existencia de angostas interposiciones de cuarzo y feldespató, son un carácter predominante de las flitas de esta región. En la parte donde el filón señala su ancho mayor, es decir, cuando se di-

vide ó ramifica, la filita presenta una coloración más clara, casi blanca, observando entonces zonas de hierro pardo y agujas y granos de rutilo. La turmalina, cuya existencia en las flitas no parece ser sino un producto de contacto, se aumenta considerablemente en esta región, habiendo partes en que se encuentra formando una capa sobre las salbandas con agujas verticales.

También se nota en la región del Norte y no á mucha distancia del criadero, la presencia de pegmatita y cuarzo que se confunde á veces en grandes depósitos, cuya parte central está formada exclusivamente de cuarzo. Al oeste de la mina y á poca distancia de San Martín, se extiende una extensa región pegmatítica y en la parte noroeste se observa otra zona muy grande, situada como á una legua de la mina; estas pegmatitas están acompañadas generalmente por turmalina y granate.

En la salbanda de este criadero existen planos completamente rectos y muy lisos y entre ella y la ganga se observa en algunos puntos, y principalmente en la parte donde el socavón corta á la veta, una capa no mayor de 2 mts., de una tierra untuosa, pegada á veces sobre la salbanda y otras veces sobre el cuarzo ó la mica de la ganga; ella aparece ser un producto de destrucción de la mica, que se presenta como si hubiera sido molida: este hecho y la calidad de los planos de la salbanda hacen pensar en un movimiento probablemente opuesto, de los pedazos del cerro, cortados por las grietas. Sobre las salbandas y formando depósitos, se encuentran láminas y cristales lentiformes de yeso; el hecho de encontrarse únicamente en las partes de la mica cubiertas de arcilla hace creer que provengan de ésta, por infiltración del sulfato de calcio á lo largo de la caja; el espesor de este agregado es, en algunas partes, sumamente reducido y este

carácter está en relación con la mayor ó menor cantidad de arcilla que recubre á dicha región.

El aspecto y estructura del filón es muy regular y uniforme; en su nacimiento es apenas una faja no muy ancha de mica, de hojas perpendiculares á los planos de la caja; continúa con una mezcla sumamente irregular de mica y Wolfram y termina con cuarzo, que es el que constituye la parte central de la ganga; este cuarzo es vidrioso y compacto, pocas veces se le observa de aspecto lechoso y más raramente en cristales de forma de drusa.

La mica está caracterizada por la presencia de mucho flúor, lo que la coloca entre las micas de litio; no es mica potásica porque contiene, además de óxido de potasio, cantidades no despreciables de óxido de calcio y magnesio y más principalmente de óxido de sodio; se le puede colocar más bien entre las micas mezcladas; tiene vestigios de cobre y quizá sea esta la razón á que se debe el color verde que presenta; además, es notable la existencia de cantidades apreciables de ácido bórico. Las micas blancas existen también en el mismo filón, pero en cantidad menor; tienen lustre nacarado y se desmenuzan más fácilmente que la mica verde; se presentan envueltas exteriormente por hojas grandes y en la parte interna compuestas de láminas muy delgadas, generalmente cementadas por cuarzo. En las concreciones existentes en ellas, están incluidas listas de Wolfram descompuestas total ó parcialmente en una masa de aspecto de ocre; estos productos de descomposición que constituyen lo que se llama ocre de hierro, se encuentran más á menudo dentro de la segunda zona micácea del filón, mientras que ha resistido mucho más á la descomposición el Wolfram que se ha encontrado dentro del cuarzo. Estas concreciones se han formado porque el Wolfram contenido

en el interior de la mica ha sufrido una descomposición con transformación en óxido de hierro hidratado, transformación que ha venido acompañada de una disminución de volumen y dislocación de las partículas, en cuyo proceso participaron también las hojitas de mica, sufriendo entonces una destrucción mecánica y una descomposición química parcial.

También hay concreciones esferoidales de carácter ocreo y color amarillo, que se separan con facilidad al romper el cuarzo ó la mica á que están adheridas; su tacto es untuoso, son blandas y pulverulentas al exterior, mientras que hacia el centro se vuelven duras y compactas. Los mineros llaman á ésto «Ocre de Wolframio», pero parece que no tiene tungsteno.

El Wolfram de «Los Cóndores» corresponde á la variedad igualmente rica en óxidos de hierro y de manganeso; la sílice se encuentra representada por una cantidad mínima en la parte que constituye la veta; es notable la presencia de niobio y tántalo. En ninguno de ellos se ha encontrado estaño.

Se encuentra también en este criadero grandes cantidades de scheelita con un porcentaje en tungsteno mayor que en el Wolfram; está constituida exclusivamente por tungstato de calcio y muy poca sílice; se encuentra en ella insignificantes cantidades de óxido de hierro.

Se halla también en el criadero como productos de descomposición, la estilnosiderita de cobre y de hierro y abundantes incrustaciones verdes y azules de tungstato y silicato de cobre.

## Tungsteno ó Wolfram.

### SÍMBOLO Y PESO ATÓMICO.

El tungsteno ó wolfram se representa indiferentemente con los símbolos correspondientes á ambos nombres: T. y W.

No entraré á discutir cual de ellos debe emplearse, ni si al metal debe dársele uno ú otro nombre. En las ecuaciones químicas que tenga que desarrollar, emplearé únicamente el símbolo W, y en cuanto al nombre, indistintamente uno ú otro.

El peso atómico determinado por Roscoe y otros; efectuando el análisis del hexacloruro de tungsteno, y calculando también su densidad de vapor, es 184.25, habiéndose adoptado 184 como número entero.

### ESTADO NATURAL.

El tungsteno se encuentra en la naturaleza, generalmente al estado de tungstato ferroso manganeso (Wolfram) de composición probable  $WO_3$ , FeO, MnO y de scheelita que es tungstato de calcio (tungstein, schwerstein). Estos minerales no están formados exclusivamente por dichos elementos; el wolfran ó wolframita está siempre asociado á la mica de sodio y de potasio, margarita, ortoclasa, espato fluor, apatita, turmalina, topacio y piritas de cobre y de hierro. En muchos casos se encuentra también fluocarbonato de bismuto, molibdenita y marcasita.

En los minerales extranjeros el compañero inseparable del tungsteno es el estaño; pero, como hemos dicho al hablar

del criadero «Los Cóndores», no se ha encontrado en la República Argentina ningún mineral de tungsteno que contenga estaño. Como productos secundarios se encuentra en la wolframita: tungstato de cobre, demidowita, malaquita, azurita, hematita, limonita, etc. Se encuentra también el ácido túngstico libre, ya sea anhidro, ya sea hidratado. El anhidro (tungstita, wolframina) presenta un aspecto terroso de color amarillento; el hidratado natural es mucho menos conocido. En Meymac se le ha encontrado acompañando al tungstato de calcio, presentando en esta forma un color amarillento; otras veces suele ser de color pardo claro.

Se encuentra también tungstatos de cobre (cuproscheelita), de plomo (stolzita), de manganeso (hübnerita), de hierro (ferberita), fosfotungstatos, silicitungstatos, etc.; pero se pueden considerar como explotables, solamente la wolframita y la scheelita.

El tungstato ferroso manganeso es el mineral de tungsteno que se encuentra en mayor abundancia en el globo. Era conocido antiguamente con el nombre de *spuma lupi* (espuma de lobo) ó de *lupus jovis* (lobo de estaño). Se le encuentra en gran cantidad en la República Argentina, principalmente en las provincias de Córdoba y San Luis. En algunas otras provincias también se le encuentra pero en menor cantidad.

Hay Wolfram también en el Oural, en Zinnwald, en Saxe y en Chanteloube, cerca de Limoges.

El Tungstato de calcio se encuentra también en la República Argentina y muchas veces, mismo acompañando al Wolfram. En Saxe se le encuentra en Altemberg, Bipsberg y Marienberg. En Bohemia: en Schalkenwalde y en Ehrenfriedersdorft. En Bolivia, en el Piamonte, en Francia, etc.

Ultimamente se han encontrado en Portugal importantes

minas de Wolfram que se explotan con resultados bastante halagüeños.

#### HISTORIA.

En 1751 Cronstedt descubrió el mineral Wolfram y lo consideró como un mineral de hierro. En 1770 Kaim cree haber preparado el metal, pero la forma como condujo sus experimentos no le permitió llegar á un resultado definitivo.

Sometiendo Scheele en 1781 al análisis un mineral calcáreo designado tungsteno (tierra pesada) y que no es sino tungstato de calcio, reconoció ó advirtió la presencia de un ácido nuevo que él denominó ácido del tungsteno (Ac. túngstico). Bergmann emitió, de acuerdo con la advertencia de Scheele, la hipótesis de que se trataba de un mineral nuevo, hipótesis que, debido á los hermanos d'Elhujart, no tardó en confirmarse. Estos químicos españoles, dos años más tarde redujeron el ácido túngstico por el carbón y obtuvieron tungsteno metálico. Los ensayos de los hermanos d'Elhujart se han repetido después con frecuencia. En 1791 Ruprecht y Tondy efectúan los mismos trabajos, cuyos resultados sirvieron de comprobación á los anteriores; Vauquelin y Hecht en 1796 y Klaproth, Allen, Aiken y Bucholz más tarde, repiten estas experiencias y efectúan otras nuevas.

Berzelius trata de determinar la composición de los minerales de tungsteno, con cuyo objeto hace numerosas investigaciones y Sir Humphry Davy constata la formación de los cloruros de tungsteno, estudiados después por Wöhler, Malaguti, Forcher, Riche y Roscoe.

Marguerite, Laurent, Persoz, Wöhler, Marignac y Lefort se ocuparon con resultado satisfactorio de los tungstatos y metatungstatos.

#### PREPARACIÓN DEL TUNGSTENO METÁLICO.

Muchos son los procedimientos que pueden emplearse para obtener el tungsteno metálico al estado de pureza; pero unos porque dan un producto cuyas propiedades no están de acuerdo con las verdaderas del metal; otros porque resultan poco prácticos y por lo tanto métodos no aplicables ó convenientes á la industria, y otros porque habría que comenzar por preparar primeramente los elementos que se van á emplear en la preparación, resulta que la mayoría de ellos pueden considerarse como simples métodos de obtención y no como verdaderos procedimientos prácticos de preparación.

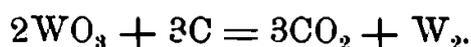
La obtención del tungsteno metálico está basada principalmente en la acción, al rojo, de un reductor cualquiera: carbón, hidrógeno, cuerpos orgánicos en general, etc., sobre sus diferentes óxidos, compuestos halogenados ó ciertas sales en particular.

1.º El método de preparación por excelencia y que ha dado resultados verdaderamente satisfactorios, es el empleado por Moissan, el cual, si bien es cierto que como método no es una novedad, puesto que no se aparta en nada de los de reducción que acabo de indicar, empleando el horno eléctrico como él lo ha hecho, debido á la alta temperatura que en su interior se produce, se obtiene con los mismos elementos el tungsteno metálico en mejor estado de pureza y con mayor facilidad que por simple calcinación como se hacía anteriormente (1).

---

(1) Comptes rendus, t. CXVI, pág. 1225.

La reacción tiene lugar según la ecuación siguiente:



La preparación se lleva á cabo en esta forma:

Se mezclan perfectamente 800 gramos de ácido túngstico con el décimo de su peso de carbón de azúcar pulverizado y se colocan en el crisol del horno eléctrico de Moissan. Una vez dispuesto el crisol en su interior, se hace pasar la corriente, cuya intensidad no es necesario que sea constante, pudiendo variar desde 350 hasta 900 Ampères, teniendo un voltage que conviene que esté comprendido entre 50 y 70 volts. En estas condiciones no hay necesidad de remover ó agitar el contenido del crisol, pues, la alta temperatura que alcanza el horno y la fusión que se manifiesta casi inmediatamente, suplen la falta de agitación y la mezcla se hace uniforme por sí sola, de tal modo, que puede calcularse en diez minutos á lo sumo, el tiempo necesario para la formación, en el fondo del crisol, de un régulo metálico compuesto exclusivamente de tungsteno puro.

En la preparación que acabo de indicar hay que emplear un gran exceso de ácido túngstico, que tiene por objeto hacer que se obtenga desde el principio un producto completamente puro. Separado el régulo metálico, el exceso de ácido túngstico puede reservarse para ser empleado en una nueva operación.

Sin embargo, muchos autores se inclinan á aceptar lo contrario, y creen que para obtener un producto bueno, es necesario hacer la mezcla empleando primero un gran exceso de carbón.

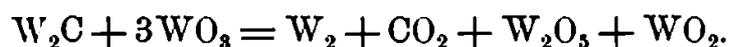
De esta manera, al hacer pasar la corriente, se forma un carburo de tungsteno que se reserva para una segunda operación, consistente en agregar á este carburo un exceso de

ácido túngstico y colocar otra vez la mezcla en el crisol del horno para someterla á la acción de la corriente. Después de diez minutos se deposita el metal en un estado de pureza mayor al anterior.

Obtenido en la forma indicada precedentemente, el tungsteno es muy duro, bastante brillante y tiene una densidad de 18.7.

Esta modificación del primer procedimiento no ofrece ventaja ninguna de importancia, pues, como hay que hacerla en dos partes, para obtener una cantidad dada de metal se emplea doble tiempo y doble cantidad de electricidad, para tener al final un producto que no es proporcionalmente superior al primero.

Por otra parte, se puede obtener tungsteno puro con el procedimiento en una sola operación, si se tiene la precaución de hacer la mezcla primeramente con carbón, de igual modo que si se fuera á emplear el método en dos partes, es decir: mezclar íntimamente un gran exceso de carbón con una cantidad determinada de anhídrido túngstico y colocar esta mezcla en el fondo del crisol. Sobre ella, agregar una cantidad muchísimo mayor de anhídrido, de modo que esté en exceso. Sin remover, se procede á hacer funcionar el horno. En esta forma, el exceso de carbón transforma el anhídrido de la mezcla en carburo, que en presencia del que se ha colocado en la parte superior, se transforma en metal por reducción del anhídrido. El tungsteno se deposita fundido y una parte del exceso de óxido se reduce parcialmente:

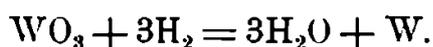


En las ecuaciones anteriores se observa la formación de

bióxido y óxido azul de tungsteno á causa de la incompleta reducción del anhídrido.

2.º *Si no se tiene, ó no se quiere emplear el horno eléctrico, puede efectuarse una simple calcinación en un crisol.* Se sustituye el carbón por aceite ordinario y se hace la mezcla empleando proporciones tales de anhídrido túngstico y aceite, que den por resultado una pasta muy consistente. Después de una calcinación de cuatro á cinco horas al rojo blanco y habiendo tenido el crisol tapado, puede darse por terminada la reducción; se destapa el crisol y se calcina un momento más para volatilizar el exceso de aceite. Se obtiene así un producto impuro, debido á la deficiente reducción del anhídrido.

3.º *En vez de efectuar la reducción empleando cuerpos orgánicos, puede sustituirseles por el hidrógeno.*



Se coloca el anhídrido túngstico en un crisol chato y se calienta al rojo, haciendo pasar al mismo tiempo una corriente de hidrógeno privado de aire. La reducción es total si se ha tenido la precaución de extender completamente el óxido, de manera á ocupar la mayor superficie y el menor espesor posibles. Si no se tuviera esta precaución, la reducción tendría lugar únicamente en la superficie superior, quedando formadas las capas inferiores por una mezcla de trióxido, bióxido y óxido intermediario, debido á la acción incompleta del hidrógeno sobre el anhídrido túngstico que no ha estado en contacto directo con el gas.

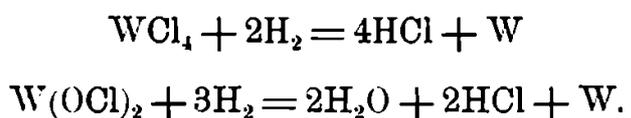
4.º *Método de Vöhler y Uslar (1).*

En un tubo calentado al rojo, se hace pasar una mezcla de hidrógeno y de vapores de cloruro ú oxiclорuro de tungsteno.

---

(1) Ann. Chem. und. Pharm, t. XCIV, pág. 255.

La reacción se efectúa á esa temperatura, con formación de tungsteno metálico que se deposita y de agua y ácido clorhídrico que son arrastrados al estado de vapores:



El producto obtenido por este procedimiento es completamente puro.

5.º *Se obtiene también tungsteno metálico sometiendo á una fuerte calcinación el amido-nitruro de tungsteno.* Para esto se prepara primeramente el amido-nitruro por la acción del amoníaco gaseoso sobre el tetracloruro de tungsteno; se deposita así una mezcla de amido-nitruro y de cloruro de amonio.

Al hacer la calcinación se volatiliza el cloruro de amonio, descomponiéndose al mismo tiempo el compuesto amidado que deja como residuo, tungsteno metálico puro.

6.º *Se le puede preparar también por electrolisis, al estado cristalizado.* Con este objeto, Zettnow hacía pasar una corriente eléctrica en el tungstato de sodio fundido; pero el metal que se deposita de esta manera es negro y pulverulento.

Desde hace varios años, se han sustituido los paratungstatos alcalinos por el paratungstato de litio (1). La operación se efectúa de la manera siguiente:

Se funde, en un crisol de porcelana, el paratungstato de litio y se le calienta hasta una temperatura de 1.000°. luego empleando electrodos de platino, se le hace atravesar durante un tiempo mayor de tres horas, por una corriente eléctrica de 3 Ampères y 15 volts. Después de efectuado el pasaje de

---

(1) Comptes rendus, t. CXXVII, pág. 755.

la corriente, se deja enfriar la masa fundida y se agrega agua caliente; se agita con una varilla de vidrio y se adiciona á la pasta formada, una cierta cantidad de ácido clorhídrico concentrado y puro, agregando inmediatamente una solución hirviendo de litina al 20 %. Se agita, se deja depositar, se decanta y el residuo se lava nuevamente con agua caliente, con el objeto de despojarlo de la menor cantidad de paratungstato. En esta forma, queda finalmente una sustancia perfectamente cristalizada, que está compuesta de tungsteno, mezclado á una cantidad apreciable de platino.

Este procedimiento señala, es verdad, un notable progreso en el estudio de este metal; pero, como aplicación en la industria, no es todavía práctico ni conveniente:

a) Porque se obtiene como resultado final, una mezcla de wolfram y de platino, en una proporción este último, superior á un 5 %. Este platino proviene de los electrodos empleados, de manera que después de varias operaciones semejantes, éstos quedarían inutilizados. Además habría que separar este platino y la operación se haría cada vez más complicada.

b) Porque al efectuar el lavaje con agua y agregar ácido clorhídrico, hay descomposición del paratungstato de litio que no se hubiera electrolizado, y en tal caso precipitación de la cantidad correspondiente de ácido túngstico, de manera que no solo tendríamos los dos metales citados, sino que habría siempre un poco de ácido túngstico.

7.º *Colocando en el tubo interior del horno eléctrico cantidades convenientes de bisulfuro de tungsteno y haciendo pasar una corriente de 1.000 Ampères y 70 volts, durante 5 minutos, este bisulfuro se descompone casi totalmente, dando un producto constituido por el metal y pequeñísimas cantidades de azufre.*

#### OBSERVACIONES.

a) En todas las preparaciones en que se emplea las altas temperaturas ó el horno eléctrico, para obtener el tungsteno metálico, debe cuidarse principalmente de no modificar el tiempo indicado, pues si por ejemplo, en la reducción del  $WO_3$  por el carbón en el horno eléctrico se hace pasar la corriente ocho minutos en vez de diez, en el producto obtenido quedaría aún, más de 0.50 gramos por ciento de manganeso y un 5 % de hierro, lo que impediría la obtención del producto al estado de pureza.

b) Este mismo método, si bien es cierto que da un producto bastante puro, presenta para la producción industrial un inconveniente y es, que hay que atacar el mineral bruto con un ácido y separar entonces el ácido túngstico de los demás elementos.

Siendo el wolfram un tungstato de hierro y de manganeso con algunas impurezas ( $SiO_2$ ,  $CaO$ , etc.), se ha probado y con buen resultado, de aprovechar la propiedad que tienen estos cuerpos de destilar á temperaturas muy diferentes unos de otros. El manganeso, hierro y sílice se volatilizan á la temperatura del horno eléctrico: el tungsteno queda en fusión tranquila y el óxido de calcio sobrenada en la superficie superior de la masa fundida.

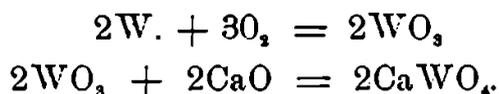
#### PROCEDIMIENTO INDUSTRIAL.

El mineral bruto se pulveriza perfectamente y se mezcla con coke de petróleo ó con carbón de azúcar, en proporciones tales que haya un exceso de mineral. Se coloca la mezcla en el crisol del horno y se le somete por 10 ó 12 mi-

nutos á la acción de una corriente de 1.000 Amperes y 70 volts; en esta forma se obtiene una masa metálica bien fundida, en cuya parte superior sobrenada la escoria que se separa del metal con suma facilidad. Entre el metal fundido y la escoria, cuando se ha agregado un exceso de carbón, se forma una capa de carburo de tungsteno, que en presencia del aire, al enfriarse, se hace quebradizo, facilitando la separación de la escoria y del metal. La escoria está constituida por un 10 % de anhídrido tungstico y pequeñas cantidades de óxido de calcio, de sílice y de óxido férrico. El ácido tungstico que se encuentra al analizar la escoria, proviene de la combinación del óxido cálcico con el tungsteno que puede ser arrastrado mecánicamente por ella.

Yo creo que la combinación tiene lugar debido á la oxidación del metal al encontrarse en contacto con el aire, en la capa superior de la escoria. A esa temperatura, el tungsteno, por la acción del oxígeno del aire se oxida y pasa al estado de anhídrido tungstico ( $WO_3$ ) que en presencia del óxido cálcico se combina, dando lugar á la formación de tungstato de calcio.

La transformación se efectuaría según las ecuaciones siguientes:



Este procedimiento tiene la ventaja, sobre los demás, de emplear directamente el mineral extraído de la mina, sin someterlo á operaciones preliminares. (Se entiende, que este mineral debe ser concentrado.) La pérdida que podría suponerse en la escoria, no es tal, porque aparte de ser insignificante, pueden reunirse las escorias de varias operaciones y separar de ellas el ácido tungstico, que puede ser reducido como anteriormente.

### PROPIEDADES FÍSICAS.

Casi todas las propiedades físicas del tungsteno, dependen del método ó procedimiento de preparación seguido para obtenerlo; así, pues, al indicar una propiedad cualquiera, es necesario señalar al mismo tiempo el método que se ha seguido para su preparación. Cuando se le obtiene por reducción del anhídrido túngstico por el hidrógeno, se presenta en gránulos muy pequeños de aspecto cristalino y superficie brillante; este metal se pule perfectamente y es tan duro que raya fácilmente el vidrio. Si se ha obtenido por la acción también del hidrógeno sobre el cloruro ó hexacloruro de tungsteno, se ve formarse un espejo brillante de color gris de acero característico, que puede separarse del vidrio con suma facilidad, destacándose entonces en capas duras y frágiles. El obtenido por electrolisis del paratungstato de litio se presenta bajo la forma de cristales opacos, dotados de un fuerte brillo metálico y de apariencia prismática.

El metal se presenta bajo la forma de un polvo gris bastante obscuro y muy oxidable, cuando se ha preparado por electrolisis del tungstato de sodio fundido. Muchas veces, al prepararlo en la forma indicada por Moissan (acción del carbón sobre el anhídrido túngstico), el tungsteno tiene aspecto poroso y entonces presenta, análogamente al hierro, la propiedad de soldarse á sí mismo por el martilleo á una temperatura inferior pero vecina á la de fusión. El metal puro se cementa con facilidad y esta propiedad nos explica los distintos resultados obtenidos al tratar de fundir el metal; no actúa tampoco sobre el imán.

Su densidad es muy variable, dependiendo también del procedimiento de preparación empleado; solo á esto puede atribuirse la divergencia de las cifras obtenidas hasta ahora, estando comprendida entre 16,6 y 19,129. En el metal obtenido por reducción del  $WO_3$  por medio del hidrógeno, Bernoulli, Zettnow y Roscoe, han encontrado (1):

D = 17,9 — 18,2	(Bernoulli)
D = 16,6 — á 17°	(Zettnow)
D = 18,44 — á 17°	(Zettnow) por reducción al rojo vivo.
D = 19,129	(Roscoe) con relación al agua á 4°.

En el obtenido por reducción del tungstato ácido, Von Uslar encuentra que la densidad á 21° es igual á 18,26.

Empleando el método de reducción del  $WO_3$  por el carbón, se ha obtenido un metal cuya densidad determinada por muchos experimentadores, no presenta límites tan considerables de variación:

D = 17,4	(Allen y Aiken)
D = 17,6	(Bucholz)
D = 17,6	(D'E lhuart)
D = 17,1—17,3	(Bernoulli)
D = 17,2	(Zettnow)
D = 18,7	(Moissan)
D = 18,64	(Smith)

En el metal fundido por la pila, Riche encuentra también una densidad de 17,2 á igual temperatura que en las expe-

---

(1) Fremy. Encyclopédie chimique, t. XVIII, pág. 119.

riencias anteriores. Von Uslar encuentra 16,54 para el metal obtenido por reducción del cloruro de tungsteno por el hidrógeno y 17,5 á temperatura de 21° para el preparado por descomposición del amiduro correspondiente.

Las últimas experiencias dan para el tungsteno, una densidad de 19 á 19,2.

El tungsteno funde al soplete oxhídrico, quemando la mayor parte con llama azul verdosa; pero si la acción de la alta temperatura se prolonga, el metal se oxida y desaparece al estado de óxido, volátil á esa temperatura. Es, pues, casi infusible, y esta propiedad se aprovecha para separarlo de los otros metales; la separación se efectúa según los distintos puntos de destilación. Desprez ha fundido pequeñas cantidades en el arco eléctrico producido por 600 elementos Bunsen, y últimamente Moissan ha conseguido la fusión perfecta del tungsteno, colocándolo en un crisol y sometiénolo á la acción del horno eléctrico. Su punto de fusión es 2.850°. El metal fundido pierde completamente su ductilidad. Su calor específico, determinado por Regnault (1), es 0,03342.

Sus propiedades ópticas han sido también estudiadas con detenimiento por R. Thalén, Lockyer, Exner y Haschek y por W. J. Humphreys (2). Hasselberg ha determinado por medio del arco eléctrico las diversas líneas del espectro del tungsteno, correspondiendo las principales á las longitudes de onda siguientes: 5835, 5648, 5514, 5224, 4680, 4660, 4484, 4294, 4269, 4074, 4008.

Thalén ha determinado también varias longitudes de onda y las ha expresado en diez milésimos de milímetro. Ellas se reparten en el espectro en la forma siguiente (3):

---

(1) Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. LXIII, pág. 23.

(2) H. Moissan. Traité de chimie minerale, t. IV.

(3) Fremy. Enciclopedia Chimique, t. XVIII, pág. 120.

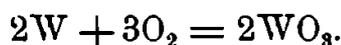
	5805.0	Intensidad relativa.....	4
	5788.0	id. id. ....	3
AMARILLO.....	5648.0	id. id. ....	4
	5631.0	id. id. ....	5
	5518.0	id. id. ....	1
	5491.5	id. id. ....	2
		5228.0	Intensidad relativa.....
	5070.0	id. id. ....	3
VERDE.....	5068.0	id. id. ....	3
	5053.0	id. id. ....	1
	5014.0	id. id. ....	3
	5007.0	id. id. ....	3
	4981.0	id. id. ....	4
	4887.5	Intensidad relativa.....	2
AZUL.....	4842.0	id. id. ....	1
	4680.5	id. id. ....	5
	4660.5	id. id. ....	5
	4659.5	id. id. ....	5
	4302.0	Intensidad relativa.....	3
ÍNDIGO.....	4295.0	id. id. ....	3
	4269.0	id. id. ....	3

#### PROPIEDADES QUÍMICAS:

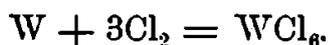
En presencia de los ácidos el tungsteno se comporta de diferentes maneras: el ácido nítrico lo ataca lentamente; pero el agua regia lo oxida rápidamente; los ácidos clorhídrico, fluorhídrico y sulfúrico concentrados actúan sobre él, con muy poca rapidez; el ataque es casi nulo en frío. La mezcla de ácido nítrico y de ácido fluorhídrico lo disuelve completamente.

Colocado el metal en una atmósfera de oxígeno, tanto seco como húmedo, permanece inalterable á la temperatura ordinaria, mientras que al rojo vivo, el metal previamente pul-

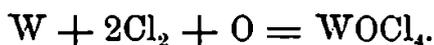
verizado, se combina directamente con el oxígeno transformándose en anhídrido túngstico:



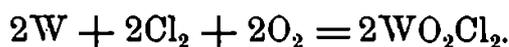
A la temperatura ordinaria no arde en una atmósfera de cloro; pero si se le calienta á 250° - 300°, hay combinación, con formación de hexacloruro de tungsteno. Para que la reacción tenga lugar, hay que tener la precaución de evitar la presencia de la menor cantidad de aire ó de humedad en el tubo en que se produce la combinación, porque de otra manera el tungsteno en presencia del cloro y del oxígeno, daría lugar á la formación del oxiclорuro rojo ( $WOCl_4$ ) ó del oxiclорuro amarillo ( $WO_2Cl_2$ ) y si la cantidad de oxígeno fuera mayor, se formarían en último caso, pequeñas cantidades de ácido túngstico:



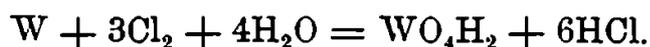
En presencia de pequeñas proporciones de oxígeno, se formará el oxiclорuro rojo:



que se transforma en amarillo si la cantidad de aire ó de humedad es mayor:

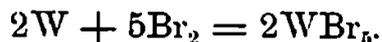


En una atmósfera cargada de humedad solamente, el cloro transforma el metal en ácido túngstico:



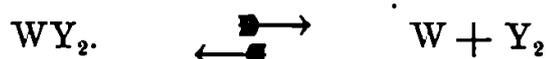
El vapor de bromo actúa también sobre el metal, pero con menos energía. Hay en este caso, combinación de los dos elementos puestos en presencia, con formación de pentabromu-

ro de tungsteno. Esta combinación se hace únicamente á una temperatura mucho más elevada que la que necesitaba el cloro y no se acompaña del fenómeno de incandescencia que se observa en la formación del hexacloruro:



La reacción anterior tiene lugar cuando, como en el caso del cloro, se tiene la precaución de expulsar del aparato toda traza de aire y de humedad, porque en presencia de éstos, hay también formación de compuestos oxigenados.

El yodo ataca al tungsteno únicamente á la temperatura del rojo; pero, el iyoduro formado se descompone á esa misma temperatura:

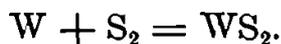


A la temperatura ordinaria el tungsteno se combina con el flúor para dar lugar á la formación de un compuesto muy volátil, que no ha sido aún estudiado.

Colocado el tungsteno durante mucho tiempo en el agua, permanece completamente inalterable; pero sometido á la acción del vapor de agua, se oxida parcialmente, transformándose en una mezcla verdosa, constituída seguramente, por tungsteno metálico, ácido túngstico y óxido azul. Al rojo el vapor de agua lo oxida con suma facilidad, transformándolo en ácido túngstico. Si el metal ha sido previamente fundido, no se altera en el aire cargado de humedad; pero en cambio se ataca lentamente si la atmósfera está cargada de CO<sub>2</sub>. Si se le hace hervir con lejía concentrada de hidrato de potasio, se oxida difícilmente, formándose pequeñas cantidades de tungstato de potasio; pero si se funde el tungsteno en presencia de álcali, el ataque, aunque lento, es total. Fun-

dido con una mezcla de carbonato y nitrato de potasio, el ataque se produce rápidamente y todo el metal pasa entonces al estado de tungstato de potasio soluble en el agua.

El azufre tiene poca acción á la temperatura de su punto de fusión; pero si se calienta al rojo blanco durante media hora una mezcla de tungsteno y de azufre bien pulverizados, manteniéndola al abrigo del aire, hay combinación con formación de bisulfuro de tungsteno:



El fósforo y el nitrógeno no tienen acción sobre el metal al rojo.

Una propiedad importante, es la de oxidarse á la temperatura ordinaria, en presencia del amoníaco. Para que la oxidación se produzca es menester pulverizar finamente el metal é introducirlo en un frasco lleno de oxígeno, al cual se agrega luego una solución de  $NH_3$  al 25 %. Agitando el frasco de tiempo en tiempo, la oxidación del tungsteno después de varios días de contacto, es total (1).

### Carburo de tungsteno.

PREPARACIÓN.—Ya se ha visto, al estudiar los métodos de preparación del tungsteno metálico, que al obtenerlo por el procedimiento de reducción del anhídrido túngstico por el carbón, se formaba, si éste estaba en exceso, una cierta cantidad de un cuerpo de composición sumamente variable, pero cuyos elementos constitutivos son únicamente el car-

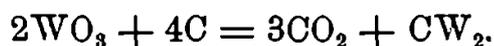
---

(1) Comptes rendus, t. CXLI, pág. 853.

bono y el tungsteno. A este cuerpo se le ha llamado carburo de tungsteno.

El método de preparación es, se puede decir, la primera faz del procedimiento de preparación del tungsteno metálico, cuando se emplea el método de reducción del anhídrido túngstico por el carbón en el horno eléctrico.

Para obtenerlo, entonces, se coloca en el crisol del horno eléctrico, una mezcla de anhídrido túngstico y carbón, este último en exceso. Con una corriente de 1.000 Ampères y 70 volts, el anhídrido túngstico se reduce y se combina luego, formándose en este caso particular, un carburo de constitución definida  $CW_2$ :



Aprovechando también la composición de los minerales de Wolfram y la acción de las altas temperaturas sobre los elementos que acompañan al tungsteno en dichos minerales, puede emplearse para la obtención del carburo, el mineral finamente pulverizado, mezclado á un gran exceso de carbón (1). Colocada la mezcla en el crisol del horno eléctrico y sometida á la acción de una corriente igual á la anterior, durante diez minutos, se obtiene un carburo bastante puro, pero de composición no siempre igual.

Los demás elementos se separan por volatilización unos y otros en la escoria.

PROPIEDADES.—Es muy rico en carbono, cuyas proporciones varían generalmente desde 17 á 20 %; su color es gris de hierro y su dureza considerable, siendo esta propiedad una de las más importantes del carburo: raya el corindón con bastante facilidad.

---

(1) Ann. de Chim. et de Phys, t. XXII, pág 241.

Parece que la presencia del carbono en la molécula no influyera mayormente sobre las propiedades del metal, pues apenas si se nota diferencia en las propiedades de ambos. El carburo presenta, únicamente, una menor resistencia al ataque.

El ácido clorhídrico, el fluorhídrico y el sulfúrico lo atacan, transformándolo en ácido tungstico y carbón; el ácido nítrico lo disuelve á la temperatura de ebullición. El carburo se inflama en el flúor á la temperatura ordinaria; en el oxígeno quema á 500° provocando, como producto de la combustión, la formación de anhídrido tungstico y de anhídrido carbónico (1). El clorato de potasio fundido, el bióxido de plomo y la mezcla de carbonato y nitrato de potasio lo oxidan, produciendo una viva incandescencia.

### ÓXIDOS DE TUNGSTENO.

GENERALIDADES.— Los óxidos de composición bien definida son únicamente tres:

El bióxido de tungsteno de fórmula  $WO_2$

El óxido intermediario de »  $W_2O_5$  y

El trióxido ó anhídrido tungstico  $WO_3$ .

Además hay otros que deben ser, seguramente, mezclas en distintas proporciones de los anteriores ó de otros no estudiados. Así por ejemplo, por la acción del ácido sulfúrico sobre el tungsteno metálico en vaso cerrado y á 150°, se obtiene un cuerpo, que parece tener por fórmula  $W_2O_3$ ; este

---

(1) Comptes rendus, t. CXVI, pág. 1225.

cuerpo podría ser la mezcla de los dos siguientes:  $WO$  y  $WO_2$ . Es de color azul oscuro y con los álcalis da tungsteno y tungstato solubles.

Por simple ataque del metal con ácido sulfúrico concentrado se obtiene el óxido  $WO$ , que se explica también como una mezcla de bióxido de tungsteno con un protóxido no definido  $W_2O$ . Sería, pues,  $W_2O, WO_2$ . Es también de color azul é insoluble en el agua; en presencia de amoníaco se descompone, con formación de tungsteno y tungstato de amonio. Si en vez de hacer actuar el reactivo en frío, se hubiera atacado el metal con  $H_2SO_4$  á la ebullición, se habría obtenido un cuerpo de color gris azulado, que el  $NH_3$  descompone en metal y ácido túngstico. Este cuerpo respondería á la fórmula  $W_4O_3$ . Haciendo pasar sobre el ácido túngstico, á baja temperatura, una corriente de hidrógeno, debido á un principio de reducción, se obtiene un cuerpo cuyas propiedades y aspecto no difieren en nada de las del óxido intermediario, pero cuya fórmula no responde al mismo. Se representa por la fórmula  $W_3O_6$  que se explica como constituida por una mezcla de bióxido y trióxido de tungsteno:  $WO_2, 2WO_3$ .

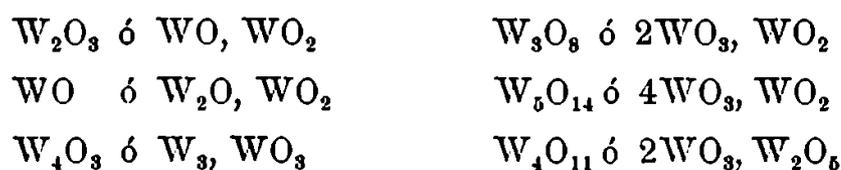
Otro óxido de constitución diferente á los anteriores, se obtiene cuando se pone el metal en presencia del ácido sulfuroso y se eleva la temperatura hasta  $110^\circ$ ; el cuerpo que se obtiene, aparte del depósito de azufre que se forma, respondería á la fórmula de constitución  $W_6O_{14}$  que se considera también como una mezcla, en proporciones diferentes al anterior, de bióxido y anhídrido túngstico:  $4WO_3, WO_2$ .

Finalmente, por la acción del óxido de carbono sobre el anhídrido túngstico á alta temperatura, se forma el óxido  $W_4O_{11}$ , que parece estar compuesto, en su casi totalidad, por óxido azul. Se podría creer, sin embargo, y este es mi pare-

cer, que en vez de estar formado casi exclusivamente por óxido azul, fuera simplemente una mezcla de dos partes de anhídrido túngstico con una de óxido intermediario (azul) y entonces, la fórmula  $W_4O_{11}$  se representaría en esta forma:  $2WO_3, W_2O_5$ .

La cantidad de anhídrido túngstico en este óxido, puede variar entre límites muy extensos, dependiendo esta variación del mayor ó menor grado de reducción del anhídrido por el óxido de carbono.

En resumen, además de los tres óxidos de composición perfectamente determinada:  $WO_2, W_2O_5, WO_3$ , se obtiene, por los diferentes medios indicados anteriormente, los otros óxidos indefinidos:



pero, en este trabajo me ocuparé únicamente del bióxido, del óxido azul ó intermediario y del trióxido ó anhídrido túngstico.

### **Bióxido de tungsteno.**

PREPARACIÓN—La obtención del bióxido de tungsteno ha preocupado desde hace muchísimo tiempo, á todos los experimentadores que pretendían obtenerlo al estado de pureza.

Se chocaba siempre con el inconveniente de no poder limitar la acción de los elementos reductores empleados con ese objeto; si esta acción era enérgica, se llegaba hasta la obtención del metal, mezclado con cantidades más ó menos consi-

derables del cuerpo que se intentaba preparar; si la acción reductora era, por el contrario, débil, se llegaba á la formación del bióxido de tungsteno, pero mezclado esta vez, con óxido azul y muchas veces hasta con anhídrido túngstico, del cual se partía en estos casos.

1.º *En la Revue de Chimie Industrielle* (Marzo de 1908) se ha publicado una patente de invención de un procedimiento de fabricación de bióxido de tungsteno, en que se pretende haber resuelto el problema de la manera siguiente:

Se mezcla el trióxido con un agente reductor que consiste en un compuesto hidroxilado alifático, tal como la glicerina, glicol etilénico ú otra sustancia equivalente. La mezcla debe hacerse lo más íntimamente posible y el reductor debe estar en una proporción de un 10 % por lo menos.

La homogeneidad de la mezcla se consigue agregando á la glicerina, si es este el reductor empleado, una cierta cantidad de agua ú otro disolvente cualquiera de la glicerina, que tendrá por objeto facilitar la distribución uniforme de ella en la totalidad de la masa.

En vez de mezclar la glicerina con el agua, puede hacerse la operación inversa: se humedece el trióxido con una cantidad suficiente de agua y á la pasta resultante se le agrega el reductor y se agita, para facilitar el contacto entre el anhídrido túngstico y el reductor; después por evaporación al b. m. se separa el agua. Separado el disolvente, se coloca la masa así obtenida en un crisol de tierra refractaria y se calienta al rojo durante un tiempo que podrá variar entre dos y cinco horas, dependiendo este tiempo, de la cantidad que se quiera preparar y de la temperatura á la cual se opera.

El crisol en que se efectúa la operación anterior, debe permanecer completamente cerrado y al abrigo de la canti-

dad más insignificante de aire, porque la presencia del oxígeno de éste, retardaría la acción reductora de la glicerina, y si la entrada de aire se hiciera cuando casi todo el reductor ha sido empleado en la combinación con el oxígeno del trióxido, esta pequeña cantidad de aire oxidaría nuevamente una parte del bióxido obtenido, perjudicando de esa manera la pureza del producto.

Observando todas las precauciones indicadas, se llega, dice, á la obtención de un producto exento de óxidos intermedios y de tungsteno metálico. No hay inconveniente ninguno en sustituir el anhídrido túngstico por el óxido azul, pues, la reducción se hace lo mismo y el bióxido obtenido presenta los mismos caracteres de pureza que el preparado por reducción del trióxido.

Es importantísimo en este procedimiento de preparación, evitar la presencia de los álcalis, pues, aunque se encontraran en muy pequeñas cantidades, sería lo suficiente para que á la temperatura á la cual se opera, se combinaran al anhídrido ó al óxido empleado, dando origen á la formación de tungstatos que quedarían como impurezas del bióxido.

---

Como me llamara la atención la facilidad con que por dicho procedimiento se obtenía un producto completamente puro, traté de repetirlo, siguiendo todas las indicaciones expresadas por el autor. Preparé primeramente el anhídrido túngstico, por calcinación del tungstato de amonio puro y tomé luego una cantidad del óxido preparado, mezclándolo con glicerina hasta hacer una pasta bastante homogénea. Después de varias horas de calcinación, el reductor se había volatilizado y en el crisol quedaba una mezcla de óxido azul y de

bióxido de tungsteno, Como dudara de haber empleado la cantidad suficiente, volví á agregar glicerina hasta obtener una pasta en la misma forma que anteriormente y la calenté nuevamente al rojo, evitando siempre la presencia del aire. En esta forma, después de varias operaciones sucesivas obtuve un cuerpo de coloración gris parduzca, que no estaba exento de óxido azul.

Este método que aparece como procedimiento perfecto de preparación de bióxido de tungsteno al estado de pureza, presenta el mismo inconveniente que los demás que se verán á continuación: nunca se sabe cuándo ha llegado el momento preciso en que todo el anhídrido se ha transformado en bióxido.

2.º *Se le obtiene también empleando el hidrógeno como reductor.*

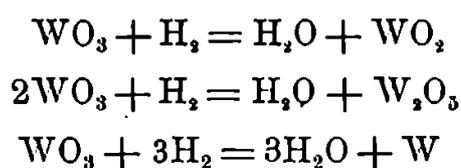
Para ésto, se coloca una cantidad de anhídrido túngstico en un tubo que se calienta luego al rojo sombra. Se hace llegar una corriente de hidrógeno durante un momento y cuando se crea que la reducción es suficiente, se le deja enfriar sin expulsar el hidrógeno del interior del tubo. Se deja luego 24 horas en contacto con el gas y se retira finalmente el cuerpo formado.

---

Por este procedimiento es también imposible obtenerlo al estado de pureza, porque es difícil calcular la cantidad exacta de hidrógeno que sería necesaria para que la reducción se hiciera únicamente hasta el bióxido; además, aunque desapareciera esta dificultad, como el contacto del gas con el

óxido no es uniforme, la porción superficial se reduciría demasiado, llegando quizá hasta la formación del metal, mientras que la parte interior sufriría tan solo un principio de reducción, quedando formada por una mezcla de óxido azul y bióxido. El conjunto estaría constituido por una gran parte de bióxido, acompañado de cantidades no despreciables de óxido intermediario y de metal. En algunos casos estas impurezas representan el 50 % del total.

La reducción se efectúa según las ecuaciones siguientes:



3.° *La calcinación al rojo de una mezcla de tungstato neutro de potasio y de cloruro de amonio, da un producto que en presencia del agua deja depositar bióxido de tungsteno en polvo.*

4.° *Se ha conseguido también prepararlo al estado cristalizado, reduciendo por medio del hidrógeno, el paratungstato de litio.*

Se coloca éste en una navecilla, en el interior de un tubo de vidrio que se calienta luego á alta temperatura, teniendo cuidado de no interrumpir la llegada de hidrógeno por lo menos durante una hora, después de la cual se deja enfriar el tubo de vidrio, continuando el pasaje del gas hasta que el enfriamiento sea total. Se retira la navecilla del interior del tubo y se lava el producto primeramente con agua destilada hirviendo; después se efectúa un lavaje rápido con ácido clorhídrico diluido y otro con solución alcalina de litina; finalmente, se lava con agua fría y se deja secar.

El bióxido así obtenido, presenta la forma de pequeños cristales brillantes.

5.º *Riche ha preparado el bióxido, reduciendo por medio del zinc, una disolución de un metatungstato alcalino cualquiera (1).*

La reacción tiene lugar inmediatamente de ponerse en contacto el zinc con la disolución de la sal alcalina; pero en presencia de pequeñas cantidades de un ácido cualquiera, la reducción se efectúa con mayor rapidez, formándose primero óxido intermediario que da al líquido una coloración azul intensa, que se cambia luego en parda, con precipitación de bióxido de tungsteno. Este precipitado debe lavarse con agua caliente en la cual se ha hecho pasar una prolongada corriente de hidrógeno. Cuando el agua de lavaje pase completamente neutra, se coloca el precipitado en una retorta atravesada por una corriente de hidrógeno seco y se le mantiene en esta atmósfera de hidrógeno hasta desecación completa del bióxido.

#### PROPIEDADES FÍSICAS.

Las propiedades del bióxido varían con el método seguido para prepararlo, de igual manera que el metal.

El bióxido obtenido por reducción del paratungstato de litio, es de color pardo con reflejos metálicos, debidos éstos á que el cuerpo obtenido de esta manera está formado por cristales opacos y sumamente pequeños. Si ha sido preparado por la acción del hidrógeno sobre el anhídrido túngstico, el bióxido es también de color pardo, pero esta vez se presenta con un aspecto pulverulento nada brillante; si al prepararlo se han tenido todas las precauciones indicadas anteriormente, este bióxido amorfo es muy estable. Su densidad es 12, 1109.

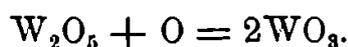
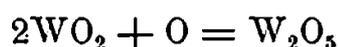
---

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, (8) t. L, pág. 3.

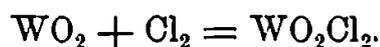
El óxido obtenido por vía húmeda, se oxida fácilmente en el aire; pero si ha sido lavado con agua caliente saturada de hidrógeno, puede permanecer bastante tiempo sin alterarse, aún en contacto directo del aire ó de la humedad. Este óxido es color rojo de cobre.

PROPIEDADES QUÍMICAS.

Calentado el rojo en una corriente de oxígeno ó simplemente en contacto del aire, se oxida rápidamente, transformándose primero en óxido intermediario y luego en ácido tungstico:



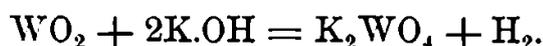
En presencia del cloro al rojo, se combina con éste formándose el óxidicloruro ú óxido amarillo de tungsteno:



El bromo también actúa sobre el bióxido fuertemente calentado, provocando el desprendimiento de vapores pardos-rojizos de oxidibromuro de tungsteno, que se condensan en prismas negros, los cuales por enfriamiento son de color rojo claro, muy transparentes. Pulverizados estos cristales son de color amarillo.

El bióxido cristalizado no se ataca con los ácidos clorhídrico y sulfúrico concentrados; pero el amorfo se disuelve con formación de una disolución de color púrpura. Esta solución se descompone después de mucho tiempo y deja depositar un cuerpo azul que no es otra cosa que el óxido intermediario. Toda la materia disuelta parece transformarse en óxido azul. El ácido nítrico y el peróxido de nitrógeno lo oxidan fácilmente en caliente; la acción del primero en frío es muy lenta. El  $\text{NH}_3$  no ejerce ninguna acción sobre el bió-

xido, pero la potasa concentrada lo disuelve con formación de tungstato de potasio y desprendimiento de hidrógeno. La solución resultante es de un color rojo muy intenso.



El bióxido de tungsteno es un reductor energético: actúa como tal, con las sales mercúricas y cúpricas, pudiendo también, ser titulado por el permanganato de potasio y el sulfato ferroso.

### Oxido intermediario $\text{W}_2\text{O}_3$

Este óxido llamado generalmente óxido azul ó también tungstato de tungsteno, es uno de los cuerpos que se forman al tratar de preparar el bióxido de tungsteno y muchas veces al querer obtener el metal.

Quien señaló por vez primera este cuerpo fué Berzelius, pero Malaguti hizo un estudio más ó menos completo del mismo.

#### PREPARACIÓN:

1.º *El óxido azul se obtiene, por vía seca, reduciendo el anhídrido tungstico por el hidrógeno naciente, á una temperatura aproximada á 500º.*

Hay que repetir aquí, la observación hecha al tratar del bióxido, porque el cuerpo formado al efectuar esta reducción no es nunca óxido azul puro. Como no se puede calcular el momento en que el anhídrido pasa totalmente á óxido azul, lo mismo que no se puede impedir que este último se reduzca á esa temperatura pasando parte al estado de bióxido, re-

sulta que al final de la operación se tiene un cuerpo impuro, debido á la presencia de cantidades siempre variables de bióxido y de anhídrido túngstico, ó uno solo de ellos en el mejor de los casos. A lo más, se podrá obtener un cuerpo de composición constante, operando siempre en las mismas condiciones. Malaguti efectuaba la reducción calentando siempre con una lámpara á alcohol, hasta que notaba la aparición de cantidades apreciables de agua que se depositaban en la parte fría del tubo. De esa manera obtenía siempre un óxido de composición constante.

2.º *Electrolizando el tungstato de sodio fundido se obtiene un óxido de aspecto cristalino.*

Se ha modificado este procedimiento, haciendo hervir antes de efectuar la electrólisis, el tungstato empleado con ácido clorhídrico diluído.

3.º *Cuando se calcina en un tubo cerrado el tungstato de amonio, se obtiene también óxido azul (1).*

4.º *Tratando de preparar el bióxido de tungsteno por calcinación del  $WO^3$  con glicerina, noté que donde mejor se efectuaba la reducción no era en la pasta formada con ese objeto, sino en la parte arrastrada mecánicamente por los vapores desprendidos, de manera que el bióxido se depositaba en las paredes y tapa del crisol. Por esta razón traté de preparar el bióxido con los mismos elementos, modificando solamente la manipulación; pero los resultados no fueron satisfactorios. En cambio se observaba que la acción reductora se prestaba mejor á la producción del óxido azul, por lo cual ensayé la preparación de éste, por medio de los cuerpos en cuestión, obteniendo de este modo el óxido deseado.*

---

(1) Selmy. Enciclopedia di chimica, t. X, pág. 699.

La operación puede repetirse en la forma siguiente:

En un tubo de combustión se coloca una navecilla de porcelana conteniendo glicerina y otra conteniendo anhídrido tungstíco perfectamente pulverizado. Se calienta el tubo comenzando por la parte en que está la navecilla que contiene  $WO_3$  (á temperatura de  $250^\circ$  próximamente) y se sigue hacia el otro extremo, de modo que cuando se desprendan los vapores de glicerina el anhídrido se encuentre ya á esa temperatura. La reducción se da por terminada después de una hora y el producto obtenido estará constituido casi exclusivamente por  $W_2O_5$ . La acción reductora no pasa de ahí, porque el agente reductor es poco enérgico.

El producto obtenido por este procedimiento, no presenta el tinte gris azulado, ni la coloración verde que se observa en los demás casos; por el contrario, es de un color azul oscuro muy brillante.

Para comprobar la bondad de este método, repetí el ensayo con cantidades conocidas de  $WO_3$ . Todas las operaciones han sido efectuadas con 0,100 grs., 0,150 y 0,200 grs. de este óxido. Los resultados han sido todos concordantes, correspondiendo la cantidad de óxido azul obtenida casi exactamente á la cantidad teórica.

1.º Ensayo:  $WO_3 = 0,100$  grs.

A 0,100 grs. de  $WO_3$  corresponden teóricamente 0,0965 de  $W_2O_5$  y después de la reducción he encontrado 0,0955 grs.

2.º Ensayo:  $WO_3 = 0,150$  grs.

A 0,150 grs. de  $WO_3$  corresponden 0,1448 grs. de  $W_2O_5$ . 0,150 grs. de  $WO_3$  han dado, después de la reducción 0,1455 grs. de  $W_2O_5$ .

3.º Ensayo:  $WO_3 = 0,200$  grs.

A 0,200 grs. de  $WO_3$  corresponden teóricamente 0,1931

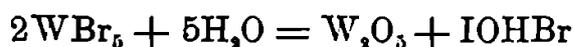
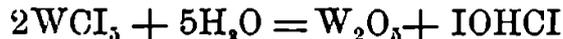
gramos de  $W_2O_3$ ; 0.200 grs.  $WO_3$  han dado, previa reducción 0,1927 grs. de  $W_2O_3$ .

He sustituido después la glicerina por aceite vegetal, habiendo obtenido iguales resultados.

5.º *Por vía húmeda se obtiene el óxido azul en la forma siguiente:*

*Se coloca  $WO_3$  en un recipiente conteniendo agua destilada y se agrega ácido clorhídrico ú otro ácido cualquiera. Introduciendo entonces una lámina de zinc, se ve aparecer una marcada coloración azul, proveniente de la disolución en el líquido ácido, del óxido azul formado. Después de un momento y á medida que la solución se neutraliza, el óxido azul antes disuelto se precipita.*

6.º *Se le prepara también por la acción del agua en frío, sobre el pentacloruro ó el pentabromuro de tungsteno. El líquido toma una coloración gris verdosa, al mismo tiempo que se deposita una cierta cantidad de óxido azul.*



#### PROPIEDADES:

Se presenta como un cuerpo completamente amorfo, de color azul intenso cuando se ha conseguido prepararlo puro y de coloración gris verdosa en la mayoría de los casos. Esta diversidad de coloraciones se observa, no solo en los casos en que se han empleado diferentes métodos de preparación, sino también siguiendo un mismo procedimiento, siempre que no se tenga en cuenta los factores temperatura, tiempo, etc.

Si se calienta en presencia del oxígeno ó del aire, se transforma en anhídrido túngstico.

La acción del ácido nítrico ó del agua regia es variable para los óxidos obtenidos en una ú otra forma: El obtenido por vía húmeda es fácilmente oxidable, mientras que resiste totalmente á la acción de estos agentes, el óxido preparado por vía seca.

### Anhidrido tungstico $WO_3$ .

Este cuerpo, que se llama también trióxido de tungsteno, se encuentra al estado nativo acompañado generalmente á otros minerales de tungsteno. En estas condiciones recibe el nombre de ocre de tungsteno, de tungstita ó de wolframina. Muchas veces se le encuentra cristalizado en cubos perfectos y otras al estado pulverulento y terroso, de un color que varía del amarillo claro al verde grisáceo.

#### PREPARACIÓN:

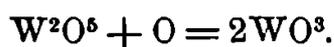
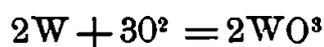
Todos los procedimientos de preparación del  $WO_3$  están basados en una de las tres operaciones siguientes:

a) *Calcinación prolongada del metal, de sus óxidos ó del sulfuro en presencia del oxígeno ó del aire.*

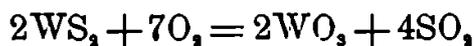
b) *Descomposición del tungstato de amonio por el calor, ó de los tungstatos en general por la acción de un ácido cualquiera.*

c) *Descomposición por el agua de los derivados halogenados y calcinación del producto formado.*

1.º *Por simple calcinación del metal, ó de los demás óxidos:*



2.º *Por la acción del calor sobre el sulfuro de tungsteno.*



3.º *Por descomposición de la wolframita por medio del agua regia (1):*

Se pulveriza perfectamente el mineral, se coloca en un recipiente de vidrio y se agrega ácido clorhídrico concentrado, mezclado con un tercio de su volumen de ácido nítrico. Se calienta dulcemente en baño de arena hasta evaporación del agua regia y se agrega nuevas porciones de ésta, repitiendo esta operación varias veces. Cuando el residuo observado en el fondo del recipiente es de un color amarillo perfectamente puro, se da por terminado el ataque. Este residuo está constituido por ácido túngstico y sílice, que es preciso separar. Con tal objeto, se agrega agua y pequeñas cantidades de ácido nítrico y se filtra luego, para separar las sustancias solubles en agua regia; sobre el filtro queda el residuo. Se agrega agua amoniacal que disolverá la mayor parte del ácido túngstico dejando la sílice tal cual y se evapora la disolución de tungstato de amonio, de modo á obtener por evaporación del exceso de amoniaco, la formación de grandes cristales de esta sal.

Por calcinación de estos cristales, se obtiene el anhídrido túngstico completamente puro.

4.º *Por fusión con los carbonatos alcalinos.*

El mineral finamente pulverizado se mezcla con el doble de su peso de un carbonato alcalino ó de una mezcla de nitrato y carbonato y se hace fundir manteniendo la fusión por lo menos durante una hora. Se trata después por agua

---

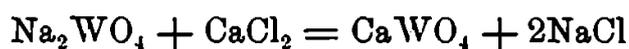
(1) Wurtz. Dictionnaire de chimie, t. III, pág. 520.

caliente, que disuelve el silicato y el tungstato formados y se filtra, para separarlos de los óxidos metálicos no disueltos. Se concentra la solución y se agrega ácido nítrico á la ebullición, que precipitará el ácido túngstico y la sílice; se disuelve este ácido en amoníaco y se sigue como en el método anterior.

5.º *Se pulveriza el Wolfram y se mezcla con el tercio de su peso de carbonato de sodio anhidro, manteniendo la mezcla en fusión por lo menos durante dos horas.*

El producto de esta fusión se trata con agua caliente, se concentra el líquido por evaporación al b. m. y antes de que se enfríe se agrega ácido clorhídrico en cantidad insuficiente, de tal modo que la reacción del líquido sea aún ligeramente alcalina. Por tanteos sucesivos se trata de obtener una solución cuya reacción sea apenas alcalina y luego se filtra en caliente. Por enfriamiento se depositan algunos cristales de tungstato de sodio que se separan del líquido, el cual se concentra de nuevo, para obtener por enfriamiento nueva cristalización.

Las aguas madres que quedan después de la cristalización de una parte del tungstato de sodio, pueden ser también aprovechadas; se reúnen las aguas de varias cristalizaciones y se concentran hasta reducir las á pequeño volumen y en caliente se agrega cloruro de calcio, que transformará el tungstato alcalino en alcalino terroso, que después de lavado cuidadosamente, puede ser descompuesto por el ácido clorhídrico:



6.º *Por fusión con los álcalis.*

Este método de preparación del tungstato alcalino que

debe ser luego transformado en ácido túngstico, es uno de los más rápidos al par que muy cómodo.

Se mezcla el mineral groseramente pulverizado, con el doble de su peso de hidrato de sodio ó de potasio y se hace fundir en crisol de plata al simple calor de una lámpara de alcohol. En cinco minutos la transformación es total y se puede entonces dejar enfriar y disolver el tungstato alcalino en agua caliente. En esta disolución se precipita luego el ácido túngstico por medio de un ácido.

7.º *Ataque de la wolframita por el carbonato de calcio.*

El mineral reducido á polvo impalpable, se mezcla con un 3 % de carbonato de calcio y un 25 % de cloruro de sodio y se calienta al rojo durante media hora; se deja enfriar, se pulveriza y se ataca por ácido clorhídrico que disuelve el calcio, el hierro y el manganeso, dejando precipitar el ácido túngstico que se purifica luego por varios lavajes al ácido ó por disolución en amoníaco.

Puede sustituirse la mezcla de carbonato de calcio y cloruro de sodio por cloruro de calcio, obteniéndose igual resultado.

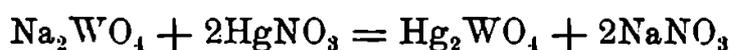
8.º *Se puede obtener anhídrido túngstico, atacando la scheelita por los ácidos.*

El mineral reducido á polvo se introduce en un recipiente de vidrio y se agrega ácido clorhídrico, ácido nítrico ó mejor agua regia; el ácido túngstico y la sílice precipitan. Se filtra, lava y trata el precipitado por amoníaco que disuelve el ácido túngstico. Por calcinación del tungstato de amonio formado se obtiene el anhídrido correspondiente.

9.º *Por la acción del nitrato mercurioso sobre los tungstatos.*

Se agrega á la disolución lijeralemente alcalina de un tungstato soluble, una cantidad conveniente de nitrato mercurioso; precipita en esta forma, tungstato mercurioso que

se filtra y calcina. Todo el mercurio en exceso y el combinado con el ácido túngstico se volatiliza, dejando como residuo anhídrido túngstico y pequeñas cantidades de sílice.

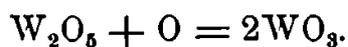
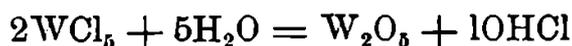


10.º *Debray ha conseguido prepararlo al estado cristalizado, transformándolo primero en tungstato de sodio y mezclándolo con su peso de carbonato de sodio.*

La mezcla perfectamente homogénea, se coloca en una navicilla de platino y se calienta al rojo vivo, en el interior de un tubo de porcelana atravesado por una corriente de ácido clorhídrico gaseoso (1). El tungstato y carbonato de sodio se descomponen y los cristales de anhídrido túngstico se depositan entremezclados con cubos de cloruro de sodio, presentando el conjunto un color verde oliváceo. Estos cristales pueden sublimarse en cristales modificados, en la parte fría del tubo, si se eleva la temperatura y se aumenta la entrada de ácido clorhídrico en el interior del mismo.

Igualmente, sometiendo á la misma acción el tungstato de hierro, se descompone y se sublima el anhídrido formado, en las partes frías del tubo. En este caso hay también sublimación del óxido magnético de hierro.

11.º *Descomponiendo, por medio del agua, los derivados halogenados del tungsteno y calcinando luego el óxido formado:*



---

(1) Comptes rendus, t. LV, pág. 287.

PREPARACIÓN DEL ANHIDRIDO TÚNGSTICO PURO:

Operando en la forma en que se ha indicado en los métodos recientemente enunciados, se obtiene muy rara vez un cuerpo exento de toda impureza.

La obtención del anhídrido puro puede hacerse, sin embargo, observando las indicaciones siguientes:

Se ataca el wolfram por agua regia y se evapora el líquido en b. m.; el residuo de la evaporación se trata por agua amoniacal y se divide en dos porciones. Una de ellas se calienta á la ebullición y se precipita por ácido clorhídrico concentrado en exceso. Se filtra y lava con cuidado el precipitado de ácido túngstico. Cuando se tiene la seguridad de que el lavaje está terminado, se agrega el ácido túngstico á la mitad del líquido que habíamos reservado y se hace hervir durante varias horas. Luego se filtra y se acidula el líquido con ácido clorhídrico, se evapora á sequedad, se disuelve nuevamente en amoníaco, se hace cristalizar y se descompone por calcinación al rojo.

Wadell aconseja este otro método: Funde con bisulfato de potasio el anhídrido obtenido por descomposición del mineral por el agua regia. Después de la fusión disuelve el tungstato de potasio en el agua caliente y somete la solución á una precipitación fraccionada por adición de nitrato mercurioso.

Las primeras partes del tungstato de mercurio obtenido, se tratan por agua regia y el precipitado de ácido túngstico se funde con carbonato de sodio y ácido oxálico para separar el molibdeno. Se deja enfriar, se disuelve el tungstato de sodio en agua caliente y se precipita nuevamente el ácido túngstico por adición de ácido clorhídrico puro. Se hace pasar á través del líquido una corriente de hidrógeno sulfurado, se filtra, se agrega algunas gotas de nitrato de plata y se hace hervir durante un cuarto de hora. En esta forma,

el ácido que no hubiera precipitado con ácido clorhídrico, precipitaría al estado de tungstato de plata, descomponible por los ácidos.

La purificación puede efectuarse también en la forma siguiente: Al producto de la disgregación del mineral con carbonato de sodio se le agrega ácido clorhídrico y se hace cristalizar. En esta solución ácida las sales de tungsteno cristalizan al estado de paratungstatos. Los cristales obtenidos contienen aún pequeñas porciones de molibdeno como impureza; para separarlo se disuelven los cristales en agua y se agrega anhídrido túngstico puro, haciendo hervir luego la solución, con el objeto de transformar el paratungstato en metatungstato de sodio. Se le somete á la acción del hidrógeno sulfurado que precipitará el molibdeno y en el líquido obtenido por filtración, se precipita el ácido túngstico después de expulsar el exceso de hidrógeno sulfurado.

Por calcinación del ácido túngstico se obtendrá el anhídrido correspondiente.

#### PROPIEDADES FÍSICAS:

El anhídrido túngstico se presenta casi siempre al estado amorfo; pero se puede obtenerlo cristalizado siguiendo las indicaciones de Debray ó fundiéndolo con bórax en un horno de porcelana. Se puede también hacerlo cristalizar, haciendo pasar una corriente de ácido clorhídrico gaseoso sobre el anhídrido calentado al rojo, ó sometiendo el metal amorfo á una temperatura muy elevada en presencia del oxígeno del aire.

Es de un color amarillo ámbar cuando se le deseca á 200°; pero calcinado toma un fuerte color naranja, que pasa por enfriamiento, al amarillo limón. Muchas veces presenta el anhídrido túngstico una ligera coloración verdosa, que es

muy difícil hacer desaparecer, aún por oxidación al rojo. Como este tinte se ha observado solamente en los casos en que el óxido ha sido preparado por algunos de los métodos en que entran las sales de sodio, se cree que sea debido á vestigios de estas sales. Otras veces la coloración verdosa suele ser debida á principios de reducción del anhídrido, pero en estos casos desaparece por simple calcinación ú oxidación con ácido nítrico. A la luz y en presencia del polvo del aire, toma también esta coloración. Por la acción de una temperatura muy elevada se observa igualmente un tinte verdoso, pero su composición permanece invariable (1).

Esta coloración no desaparece por enfriamiento.

El anhídrido túngstico funde únicamente á la temperatura de forja y se volatiliza muy lentamente sobre el carbón, en la llama oxhídrica. Calcinado durante un cuarto de hora en cápsula de platino, con el soplete oxhídrico, se transforma en placas cristalinas, en cuya superficie parece haberse sublimado los cristales, pero sin que esto suceda en realidad, pues en las paredes de la cápsula no se observa depósito ninguno, lo que indica que no ha habido sublimación.

Su densidad oscila entre límites muy variables. Depende en gran parte esta diferencia, del estado en que se encuentra: amorfo ó cristalizado y aún entre éstos, del método de preparación.

Densidades del óxido amorfo:

5,27	( Herapath )
6,12	( D'Elhujart )
7,1306	( Karsten )
7,16	( Zettnow ).

---

(1) Répert. de chimie pure, t. III, pág. 323.

Densidad del óxido cristalizado:

6,30 á 6,38 (Nordenskjöld).

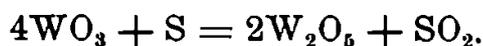
Su calor específico en 0,07963.

PROPIEDADES QUÍMICAS:

Calentado en una corriente de hidrógeno se reduce, pasando primeramente al estado de óxido azul y tomando luego una coloración roja, debido á la formación de bióxido de tungsteno. Si la acción del reductor es prolongada, se llega hasta la obtención del metal. El cloro lo ataca formándose oxicloruro amarillo; el bromo y el yodo tienen poca ó ninguna acción sobre el anhídrido túngstico. En presencia de oxígeno y á temperatura elevada, cambia su color amarillo en verdoso y toma aspecto cristalino. Al mismo tiempo una parte se sublima (Bernoulli y Schafarik). El anhídrido túngstico que Bernoulli ha llamado pirotúngstico, tiene la misma composición que el anhídrido amarillo.

Mezclado con carbón se reduce por la acción del calor, pasando del color amarillo al azul y luego al rojo; en el horno eléctrico se obtiene tungsteno metálico.

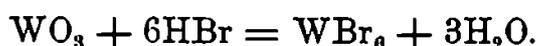
El azufre en presencia de carbonato de sodio, transforma el anhídrido en sulfuro; de otro modo, el vapor de azufre solamente, lo reduce transformándolo en óxido azul:



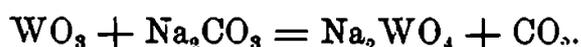
Calentado en una atmósfera de amoníaco, se combina con éste, formándose un oxiamido-nitruro de tungsteno, de color negro, que se oxida por calcinación en el aire y se reduce al estado metálico en una atmósfera de hidrógeno:



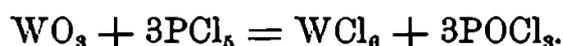
El ácido nítrico y el sulfúrico no lo disuelven, pero el clorhídrico y el fluorhídrico concentrados lo atacan, con formación de hexacloruro y hexafluoruro de tungsteno. Se necesitan grandes cantidades de ácido para disolver pequeñas porciones de óxido:



El amoníaco no lo disuelve, pero los álcalis fijos y los carbonatos alcalinos en solución concentrada, lo transforman en tungstato soluble si se calienta hasta ebullición. Fundido con los mismos, la transformación es rápida y completa:

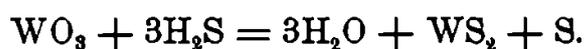


Calentado á 200° en tubo cerrado el anhídrido completamente seco con el triple de su peso de pentacloruro de fósforo, se obtienen hermosos cristales color azul de acero brillante, constituídos por hexacloruro de tungsteno:

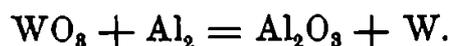


Según Persoz y Bloe, se formaría en esta operación un cuerpo  $\text{WO}_3, \text{PCl}_3$ ; Schiff cree que no es más que una combinación del oxiclорuro de tungsteno con el oxiclорuro de fósforo.

El ácido sulfhídrico, el sulfuro de mercurio y el sulfuro de carbono descomponen el anhídrido al rojo blanco, transformándolo en bisulfuro:



Muchos metales, y principalmente el aluminio, lo reducen al rojo, quedando entonces al estado metálico:



## ACIDOS TÚNGSTICOS.

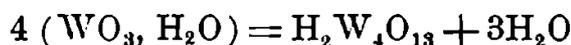
Si bien es cierto que existen varios ácidos túngsticos, de fórmulas completamente diferentes, éstos pueden agruparse en dos grupos únicos, que serían el del ácido túngstico propiamente dicho y el del ácido metatúngstico, ó de otra manera:

1.<sup>er</sup> grupo: *Acidos túngsticos insolubles* que corresponderán al ácido túngstico  $H_2WO_4$ .

2.<sup>o</sup> grupo: *Acidos túngsticos solubles*, correspondientes al ácido metatúngstico  $H_2W_4O_{13}, 8H_2O$ .

Al *ácido túngstico propiamente dicho*, corresponde un dihidrato  $WO_3, (2H_2O)$  que no presenta ninguna propiedad particular que pudiera hacer creer que fuera un cuerpo diferente al anterior. Calentado, pasa al estado de ácido túngstico  $WO_3, H_2O$ . En presencia de los álcalis se combina con ellos para dar tungstatos. Además, todas las sales que se obtienen con el dihidrato corresponden á las sales del ácido túngstico.

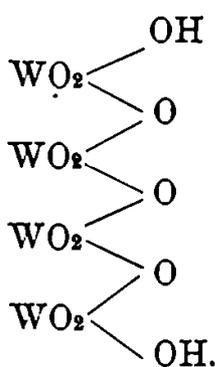
El *ácido metatúngstico* responde, según las experiencias de Marignac, á la fórmula  $H_2W_4O_{13}$ , que podría explicarse como el resultado de la unión de cuatro moléculas de ácido túngstico, con pérdida de tres moléculas de agua:



cuya constitución podría expresarse por la fórmula siguiente (1):

---

(1) Wurtz. Dictionnaire de chimie, t. III, pág. 521.



Scheibler admite la existencia del ácido  $\text{H}_4\text{W}_4\text{O}_{14}$ , fundándose en la observación de la presencia de una molécula de agua de cristalización, en las sales que ha analizado.

#### Acido túngstico $\text{H}_2\text{WO}_4$ .

Se le considera generalmente como un hidrato túngstico  $\text{WO}_2(\text{OH})_2$  ó más acertadamente como un anhídrido del hidrato ortotúngstico  $\text{W}(\text{OH})_6$ :



El ácido  $(\text{WO}_3)_2, \text{H}_2\text{O}$  no sería sino el anhídrido de este ácido túngstico:

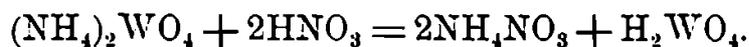


PREPARACIÓN.—1.º *Por la acción del agua regia sobre el tungsteno metálico.*

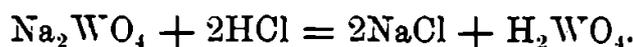
De esta manera el metal se oxida rápidamente, transformándose en ácido túngstico blanco. Para obtener el ácido amarillo, es necesario efectuar el ataque en caliente, ó si se hace en frío, calentar el hidrato blanco á la ebullición.

2.º *Por la acción del agua regia sobre los minerales de tungsteno.*

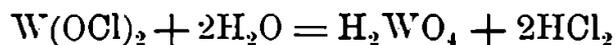
Para que este ataque sea completo en la wolframita, hay que pulverizar perfectamente el mineral, de manera á evitar que las primeras porciones de ácido túngstico formado, impidan la transformación del resto del mineral. Se obtiene en esta forma, un residuo constituido por ácido túngstico y sílice que se separa del líquido ácido, por filtración en caliente. Se trata el precipitado por agua amoniacal que disuelve el ácido túngstico y se agrega ácido nítrico, clorhídrico ó sulfúrico; el ácido túngstico reprecipita:



3.º *Por precipitación en caliente, de una solución de un tungstato alcalino por un ácido:*



4.º *El oxidicloruro de tungsteno es sumamente alterable en el aire, sobretudo si éste está cargado de humedad. Se forma ácido clorhídrico, túngstico é hidrógeno:*



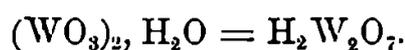
5.º *Descomponiendo el tungstato de amonio por el cloro. La preparación puede efectuarse haciendo pasar una corriente de cloro por una solución caliente de tungstato de amonio. Este se descompone, depositándose el ácido túngstico amarillo.*

#### PROPIEDADES:

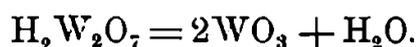
El ácido túngstico se deposita al estado de polvo amorfo, de coloración amarilla si ha sido preparado en caliente; al esta-

do gelatinoso y de color blanco, si la precipitación se ha hecho en frío. En este caso se forma el hidrato  $H_2WO_4 \cdot H_2O$ , difícil de filtrar, porque pasa á través de los papeles de filtro.

En presencia de ácido sulfúrico ó calentado á una temperatura de  $100^\circ$  á  $110^\circ$ , el ácido túngstico pierde una molécula de agua, transformándose en un hidrato amarillo estable aún á  $200^\circ$ :



Calentado á mayor temperatura, pierde totalmente el agua transformándose en anhídrido túngstico:



El ácido túngstico es insoluble en el ácido sulfúrico y en el ácido nítrico; algo soluble en el ácido clorhídrico y completamente soluble en ácido fluorhídrico. Fundido con carbonato de sodio, se transforma en tungstato de sodio soluble en el agua. Es soluble en los carbonatos é hidratos alcalinos aún en soluciones diluidas; el amoníaco lo disuelve casi totalmente.

Las demás propiedades son iguales á las del anhídrido túngstico.

### **Influencia del $H_2WO_4$ sobre el poder rotatorio de los tartratos alcalinos.**

El ácido túngstico se disuelve en el ácido tártrico á la ebullición, aumentando considerablemente su poder rotatorio.

El primero en observar esta propiedad fué Gernez, quien calculó también las proporciones en que se debía efectuar la disolución para obtener el máximo de rotación.

Rosenheim y Ytzig, aprovechando la gran solubilidad del ácido túngstico recientemente preparado, en el ácido tártrico, repiten los ensayos de Gernez en la forma siguiente: A una solución hirviendo de un tartrato alcalino neutro, se le agrega un gran exceso de ácido túngstico y después de un momento, cuando se cree que una parte de este ácido se ha disuelto, se filtra y lava el precipitado que ha quedado como residuo. El líquido filtrado se evapora á sequedad y se hace secar en la estufa. Al retirarlo se ve que en el depósito siruposo que se ha formado, aparecen incrustaciones blancas, serosas, que no tienen estructura cristalina; estas incrustaciones se separan por medio de la centrífuga y se hacen secar en platos porosos. Por más que estos cuerpos no presenten ó pertenezcan á un sistema cristalino definido, la composición es siempre constante, estando constituido el tungstotartrato preparado en esta forma, por las cifras siguientes:

Tungstotartrato sódico  $\text{Na}_2(\text{WO}_3)\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{Na}_2\text{O} = 13,39$        $\text{WO}_3 = 50,32$        $\text{C} = 9,25$ .

Tungstotartrato de potasio  $\text{K}_2(\text{WO}_3)\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + 5\text{H}_2\text{O}$

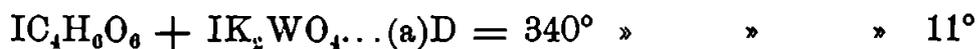
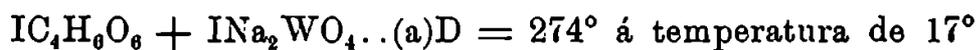
$\text{K}_2\text{O} = 17,15$        $\text{WO}_3 = 42,34$        $\text{C} = 7,81$ .

El tungstotartrato de amonio  $(\text{NH}_4)_2(\text{WO}_3)\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$  corresponde á la composición siguiente:

$(\text{NH}_4)_2\text{O} = 11,91$        $\text{WO}_3 = 53,54$        $\text{C} = 9,84$ .

Estas proporciones, correspondientes á los cuerpos de composición constante que hemos indicado, son las que co-

responden también á las máximas de rotación. Las cantidades que hay que emplear, entonces, de tartratos y ácido tungstico, son proporcionales á sus pesos moleculares; es decir, la disolución debe hacerse según cantidades equimoleculares:



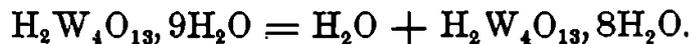
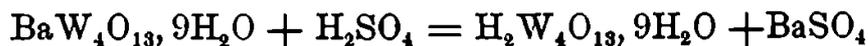
Con los tartratos ácidos se obtienen también combinaciones complejas, cuyo poder rotatorio es muy elevado, con relación al del mismo tartrato (1).

### Ácido Metatungstico.

El ácido metatungstico ha sido aislado por Scheibler, pero las sales fueron descubiertas por Marguerite.

#### PREPARACIÓN:

1.º *Se obtiene descomponiendo el metatungstato de bario por el ácido sulfúrico diluido, evaporando luego el líquido filtrado en el vacío, colocando previamente en la campana una cierta cantidad de ácido sulfúrico:*

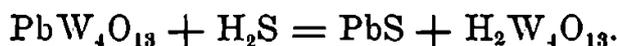



---

(1) Berichte, 34, pág. 1372.

Se obtiene de esta manera, unos cristales muy solubles, de forma octaédrica ó piramidada de base cuadrada.

2.º *Forcher lo ha obtenido descomponiendo el metatungstato de plomo por el hidrógeno sulfurado y haciendo pasar luego una corriente de anhídrido carbónico, para eliminar el exceso de hidrógeno sulfurado. Se evapora después el líquido claro en el vacío:*



#### PROPIEDADES:

El ácido metatúngstico cristaliza en pequeños cristales de forma octaédrica ó piramidada, muy solubles en el agua. A 100º pierde 7 moléculas de agua y la otra molécula se desprende solo por calcinación. Las soluciones de ácido metatúngstico en el agua, tienen reacción ácida y son de un sabor amargo muy pronunciado. Por ebullición no se altera y puede perfectamente concentrarse á consistencia siruposa en baño maría; pero si se calienta á temperatura superior ó se prolonga demasiado la ebullición, precipita ácido túngstico amarillo.

Las disoluciones de ácido metatúngstico disuelven el zinc y el hierro, con desprendimiento de hidrógeno y formación de óxido azul. El ácido metatúngstico se disuelve también en el ácido tártrico, pero su presencia en la molécula no altera el poder rotatorio de los tartratos.

#### Acidos para y pertúngstico.

El ácido paratúngstico se descompone espontáneamente, aún en soluciones muy diluídas, de manera que su existencia es más bien teórica.

Para prepararlo se trata el tungstato ácido de bario por el ácido sulfúrico. El tungstato se transforma en ácido paratúngstico que luego se descompone y precipita ácido túngstico amarillo. La concentración de sus soluciones aún en el vacío es imposible.

El ácido pertúngstico no ha podido, hasta hoy, ser aislado (1). Si á un paratungstato alcalino se agrega agua oxigenada y se calienta durante un cuarto de hora á la ebullición, aparece en el líquido una coloración ligeramente amarilla. El agua oxigenada ha transformado el ácido del paratungstato, en ácido pertúngstico, cuyo grado de oxidación es mucho más elevado,  $W_2O_7, nH_2O$ .

Los paratungstatos se disuelven también en los tartratos, aumentando considerablemente el poder rotatorio. El aumento de la desviación es mayor que en el caso de los tungstatos neutros.

### Acido túngstico coloidal.

Es ésta, una modificación soluble del ácido túngstico, descubierta por Graham (2).

Lo ha obtenido operando en esta forma: á una solución al 5 % de tungstato de sodio se le agrega una pequeña cantidad de ácido clorhídrico, lo suficiente para neutralizar el exceso de soda y se coloca sobre un dializador. Al cabo de tres ó cuatro días queda sobre éste una disolución de ácido túngstico completamente puro. Un 20 % de ácido túngstico pasa conjuntamente con los cristaloides.

---

(1) H. Moissan, t. IV, pág. 783.

(2) Ann. de chim. et de Phys. (4), t. III, pág. 128.

El sabor del líquido coloide es amargo y astringente; evaporado á sequedad deja depositar láminas en forma de escamas transparentes, muy semejantes á la gelatina y adherentes á las paredes del recipiente en que se ha efectuado la evaporación. Estas escamas son incoloras si la evaporación se ha hecho en el vacío. Calentadas á 200°, conservan aún todas sus propiedades y por consiguiente su solubilidad, carácter que las diferencia del ácido túngstico, el cual, bajo la misma acción, pierde algunas de sus propiedades; pero si se eleva la temperatura hasta el rojo sombra, se transforma totalmente en anhídrido túngstico, por pérdida de 2,42 % de agua.

D. Klein cree que esta pérdida de agua por calcinación, corresponde á un ácido  $2 \text{WO}_3, 4(\text{OH})$  ó á un múltiplo de éste (1).

Otra de las propiedades características del ácido túngstico coloidal, es la de no gelatinizarse por la acción de los ácidos sobre sus soluciones acuosas y aún más, mezclado á cuerpos gelatinizables, les hace perder esta propiedad. Así, por ejemplo: el ácido silícico coloidal que se gelatiniza con suma facilidad por la acción de los ácidos, no presenta esta propiedad si se le mezcla con ácido túngstico coloidal.

Humedecido con agua, el ácido coloidal se hace muy pastoso y adherente, presentando todo el aspecto de la goma. Menos de la mitad de su peso de agua lo transforma en un cuerpo tan denso, que objetos pesados flotarían fácilmente en su superficie.

El color de sus soluciones en el agua es variable: incoloro en soluciones diluidas y verde muy claro si las soluciones son concentradas.

---

(1) Bull. de la Soc. chim, t. XXXVI, pág. 643.

### TUNGSTATOS.

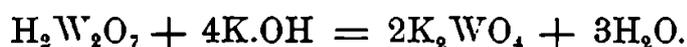
A cada uno de los ácidos mencionados, corresponde una sal, de manera que tendremos:

Un tungstato neutro, correspondiente al ácido túngstico		$H_2WO_4$
Un tungstato ácido	• • •	paratúngstico $H_1W_1O_{14}$
Un metatungstato	• • •	metatúngstico $H_2W_1O_{13}$

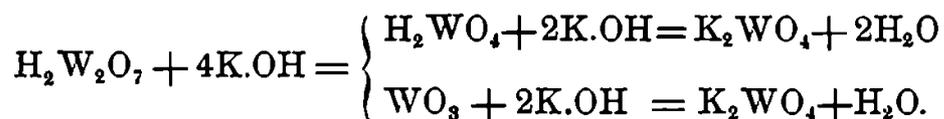
Las sales de los ácidos ditúngstico y politúngstico, no han sido aisladas porque al ser puestas en presencia de los álcalis, estos ácidos se combinan para dar lugar á la formación de los tungstatos ordinarios. El ácido ditúngstico, por ejemplo: equivale á una molécula doble de ácido túngstico ordinario, con pérdida de una molécula de agua:



En presencia de un álcali, este ácido da dos moléculas de tungstato ordinario:



Es decir, que estando constituido por una molécula de  $H_2WO_4$  y otra de  $WO_3$ , la reacción tendrá lugar, previa disociación de los constituyentes, en la forma siguiente:



Sin entrar á discutir la composición de las tres sales primeras: tungstatos, paratungstatos y metatungstatos, que ha sido interpretada de diferentes maneras, seguiré la divi-

sión en dos tipos, comprendiendo uno á los tungstatos insolubles y el otro á los metatungstatos.

De los primeros se obtiene un ácido túngstico insoluble en el agua; del segundo un ácido completamente soluble.

En el primer grupo hemos colocado, pues, dos clases de sales: los tungstatos ordinarios y los paratungstatos. A pesar de ésto no guardan entre sí ninguna relación, siendo la única propiedad semejante, la de dar ambos un mismo hidrato amarillo, insoluble en el agua. Por lo demás se sabe que los tungstatos neutros corresponden á la fórmula  $H_2WO_4$ , mientras que los paratungstatos, según Lotz y Scheibler responden á la fórmula  $12WO_3, 5x_2O, nH_2O$  y según Laurent y Marignac  $7WO_3, 3x_2O, nH_2O$ , de manera que aceptando una de estas fórmulas, saltan á la vista las diferencias entre la relación del ácido al metal en el caso del tungstato neutro, que es igual á 1:1 y la misma relación en cualquiera de las fórmulas del paratungstato, que sería en la primera 12:5 y 7:3 en la segunda. Además, el paratungstato de amonio obtenido por concentración del tungstato neutro de amonio, es insoluble en el amoníaco, lo que significa que el cuerpo resultante de la concentración del tungstato, es completamente diferente á éste.

#### PREPARACIÓN:

Las sales neutras del primer grupo, pueden prepararse:

a) *Por fusión del anhídrido túngstico con los álcalis.*

Los tungstatos alcalinos obtenidos, pasan por doble descomposición, al estado de la sal metálica que se desea preparar.

b) *Por fusión de los tungstatos alcalinos con el cloruro del metal que se desea transformar en tungstato.*

c) *Por calcinación de una mezcla de anhídrido tungstico y del metal que se desea transformar en tungstato.*

Para obtener los paratungstos metálicos, puede utilizarse la propiedad que tienen algunos ácidos orgánicos (acético, oxálico, cítrico, tártrico) de transformar los tungstos neutros en ácidos.

Los metatungstos se obtienen:

a) *Agregando ácido tungstico á los tungstos ordinarios y haciendo hervir la mezcla durante varios minutos;*

b) *Por doble descomposición del metatungstato de bario con un sulfato soluble.*

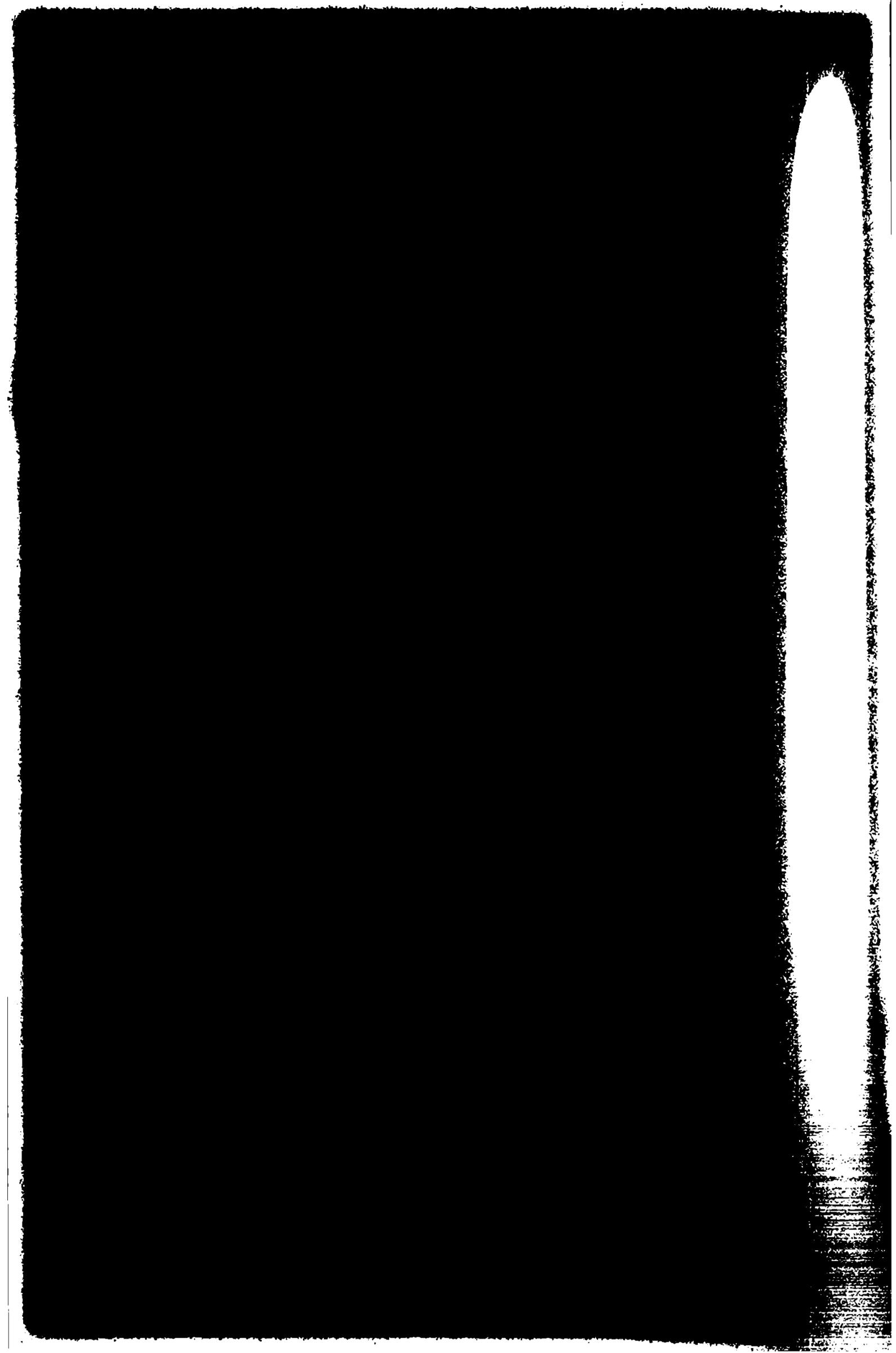
#### PROPIEDADES:

Las sales alcalinas y de magnesio de los tungstos neutros y ácidos ó paratungstos, son las únicas solubles; por el contrario los metatungstos son, en su mayor parte, solubles en el agua y en los ácidos. Los tungstos insolubles, lo son también en los ácidos diluidos; los ácidos concentrados los descomponen con precipitación de ácido tungstico. En presencia de ácido fosfórico no se observa esta precipitación.

El ácido fosfórico precipita el ácido tungstico de los tungstos, pero este se redisuelve en exceso de reactivo.

Los metatungstos son perfectamente cristalizables; estos cristales son eflorescentes, perdiendo á 100° toda su agua de cristalización. En presencia de ácido clorhídrico los metatungstos toman una viva coloración azul, que pasa al rojo violáceo por adición de una granalla de zinc. Las sales mercuriosas, plúmbicas y argénticas dan, en soluciones neutras, precipitado blanco. La mezcla de un metatungstato y de un ácido, es un reactivo muy sensible para investigar los alcaloides, pues, éstos precipitan en presencia del ácido meta-

túngstico. Los tungstatos alcalinos adicionados de ácido acético ó fosfórico, precipitan las materias albuminóideas; este precipitado es soluble en los álcalis. Precipitan también toda la materia colorante de la sangre defibrinada y esta propiedad ha sido recomendada por Sonnenschein para reconocer las manchas de sangre.



---

ANÁLISIS QUÍMICO  
DE LA  
WOLFRAMITA Y LA SCHEELITA.

---

ANÁLISIS DE LA WOLFRAMITA.

---

Dosage del anhídrido túngstico.

I. *Por medio del agua regia (1).*

Se porfiriza perfectamente un gramo de mineral y se trata por agua regia, formada por 4 partes de HCl y una de HNO<sub>3</sub>. Se opera en vaso Erlenmeyer y se acelera la acción de los ácidos, calentando en baño de arena y agitando frecuentemente. En esta forma el ataque se va haciendo muy lentamente, precipitando ácido túngstico amarillo que se adhiere á las paredes del vaso y recubre muchas veces la parte no atacada. Para evitar esto último, es necesario remover constantemente el líquido y renovar, de tiempo en tiempo, los ácidos.

Cuando parezca que el ataque se ha efectuado totalmente, se agrega agua á la ebullición y se deja depositar; se decanta el líquido claro y se lava dos ó tres veces, por decantación,

---

(1) Carnot. *Analyse des substances minerales*, t. II.

con agua fuertemente clorhídrica. Se recoge sobre un papel de filtro y se lava finalmente el vaso y el precipitado con agua hirviendo. Como en las paredes del vaso ha quedado adherida una cantidad apreciable de ácido túngstico, se agrega agua amoniacal que lo disuelve totalmente y el residuo se coloca sobre el filtro, continuando el lavaje del precipitado con agua amoniacal. En esta forma, se disuelve el ácido túngstico, quedando sobre el filtro la sílice y el wolfram no atacado. Se seca, calcina y pesa. Si la cantidad de mineral que ha quedado como residuo es apreciable, se ataca de nuevo. El líquido amoniacal se evapora á sequedad, calcina y pesa; se agrega luego HF1 y unas gotas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se evapora, calcina y pesa nuevamente; la diferencia de peso entre las dos pesadas, corresponde á la sílice que puede haberse disuelto.

En el líquido ácido del ataque, se determina la cantidad de hierro, manganeso, calcio, etc.

---

Este método no es conveniente, porque el ataque se hace con mucha lentitud, á tal punto, que un gramo de wolframita necesita más de 15 días para transformarse completamente. En varios análisis que he efectuado por este método, he encontrado, después de 20 días de ataque, más de 2 % de wolfram que no ha sido atacado.

Para que la transformación se efectúe con más rapidez, aconsejan algunos renovar incesantemente los ácidos; pero esta operación no es practicable, porque aparte de la molestia que ella representa, con su adopción nos expondríamos á perder substancia al efectuar las varias decantaciones que serían menester.

No son estos los únicos inconvenientes del método que nos ocupa. Al efectuar la disolución del ácido túngstico por medio del amoníaco, aquél no se disuelve totalmente, dejando siempre cantidades apreciables de ácido túngstico mezclado á la sílice y dosado por consiguiente como tal.

Este procedimiento ha sido modificado, consistiendo la diferencia en lavar el ácido túngstico recogido sobre el papel de filtro, con una solución diluida de ácido nítrico ó clorhídrico y calcinar y pesar el ácido túngstico y la sílice. El resultado no es tampoco exacto, porque una parte del precipitado pasa en disolución.

## II. *Por medio de los carbonatos alcalinos.*

Se mezcla en crisol de platino, un gramo del mineral finamente pulverizado (sin que haya necesidad de tamizarlo) con cuatro gramos de carbonato de sodio, secado previamente en la estufa á 100°. Se calienta luego hasta fusión de la masa y se mantiene en esta forma durante 20 minutos, tiempo necesario para que la combinación del ácido túngstico con el óxido de sodio sea total. Se hace enfriar después bruscamente la masa fundida, introduciendo el crisol caliente en un recipiente que contenga agua fría; se calienta para acelerar la disolución de la parte soluble y se retira y lava el crisol. Se calienta luego hasta ebullición y se filtra; en el líquido filtrado se precipita el ácido túngstico por adición de ácido nítrico y se evapora dos ó tres veces á sequedad en b. m. sometándolo después, durante media hora, á una temperatura de 140° en estufa de agua caliente con objeto de insolubilizar todo el ácido túngstico y la sílice, pues, al hacer la precipitación por medio del ácido nítrico, una parte del tungstato alcalino pasa al estado de metatungstato, cuyo ácido es soluble (1).

---

(1) Treadwell, t. II, pág. 219.



Se deja enfriar, se agrega agua caliente y se filtra.

En la filtración y lavaje del ácido túngstico, he sustituido la solución ácida diluida por una solución caliente al 1,5 % de nitrato de amonio. Esta solución evita que el hidrato de ácido túngstico pase á través del filtro y desempeña al mismo tiempo el papel de oxidante del anhídrido que puede haberse reducido al efectuar la calcinación del precipitado con el papel de filtro. En esta forma se pesan juntos el ácido túngstico y la sílice, de cuya separación me ocuparé más adelante. En el insoluble de la disgregación se dosan: Fe, Mn, Ca, Nb. y Ta.

### III. *Por fusión con los hidratos alcalinos.*

Se pesa uno ó dos gramos de wolfram, groseramente pulverizado y se coloca en un crisol de plata donde previamente se ha fundido y dejado enfriar el doble de su peso de hidrato de sodio.

Sobre esta masa se extiende el mineral y se calienta suavemente, para evitar las proyecciones que una reacción violenta podría ocasionar. Dos minutos de fusión bastan para que la transformación se efectúe (1), pero es conveniente prolongarla hasta 5 minutos, para estar seguros de que la combinación ha sido total. Se deja enfriar el crisol y se coloca en una cápsula con agua caliente. El tungstato y silicato alcalinos se disuelven y los demás elementos quedan al estado de hidratos insolubles. Se filtra y lava el precipitado. En este lavaje se puede emplear también una solución diluida de nitrato de amonio, porque si no, en cuanto el líquido de lavaje deja de ser alcalino, pasan á través del filtro tenues

---

(1) *Comptes rendus*, t. CXLIV, pág. 859.

partículas del precipitado. En caso necesario, debe hacerse este lavaje con una solución alcalina.

En el líquido filtrado se precipita el ácido túngstico del mismo modo que en el método anterior.

IV. *Por fusión con carbonato de calcio.*

Jean propone transformar el wolfram en tungstato de calcio.

Se mezcla un gramo de mineral, finamente pulverizado, con medio gramo de carbonato de calcio puro y seco y medio gramo de cloruro de sodio también seco. Se lleva al rojo vivo en crisol de platino y se trata luego por ácido clorhídrico concentrado; se calienta á ebullición y evapora á sequedad. El ácido túngstico y la sílice, se insolubilizan y filtran como en el método 2º.

V. *Por fusión con bisulfato de potasio.*

En este método hay que tener la precaución de fundir previamente el bisulfato, en el mismo crisol en que tendrá lugar la disgregación. Se agrega luego un gramo de mineral finamente pulverizado (para 8 ó 10 grs. de bisulfato) y se mantiene la fusión durante una hora. Todo el tungsteno y la sílice quedan en el insoluble después del tratamiento con agua caliente.

VI. *Por precipitación al estado de tungstato mercurioso.*

Berzelius propone dosar el anhídrido túngstico por calcinación del tungstato mercurioso. Esta sal se obtiene agregando nitrato mercurioso á una solución lijeraente alcalina de tungstato de sodio, obtenido por fusión del mineral con carbonato de sodio.

El precipitado de tungstato mercurioso es de color amarillo, completamente insoluble en el agua. Se calienta á la ebullición, se deja depositar y se filtra y lava con solución de nitrato mercurioso. Por calcinación de este precipitado,

se obtiene un residuo constituido por anhídrido túngstico y sílice.

VII. *Por medio del clorhidrato de bencidina.*

Este método, propuesto por Knorre (1), está basado en la precipitación de los tungstatos alcalinos al estado de tungstato de bencidina, por adición de una disolución clorhídrica de bencidina.

Esta solución se prepara agregando á 20 grs. de bencidina 400 cm. de agua destilada y 25 cm. de ácido clorhídrico puro; se calienta hasta completa disolución, se filtra y completa con agua destilada hasta el volumen de un litro.

A la solución neutra ó ligeramente ácida del tungstato alcalino (obtenido por fusión del mineral con carbonato de sodio) se agrega un exceso de clorhidrato de bencidina; todo el ácido túngstico pasa al estado de tungstato orgánico, que por calcinación deja un residuo constituido por anhídrido túngstico y sílice. La precipitación puede hacerse también con adición de ácido sulfúrico al clorhidrato.

Es necesario operar en frío, ó en caso contrario dejar enfriar el líquido antes de filtrar.

El lavaje del precipitado se hace con una solución diluída del reactivo, obtenida mezclando una parte de éste con 30 volúmenes de agua.

---

Los otros métodos de dosage: al estado de tungstato de plomo, de calcio, de bario, etc., no se emplean casi nunca, por cuya razón omitiré su descripción.

---

(1) Berichte, 1905, pág. 788.

### Separación y dosage del anhídrido silícico.

Una de las mayores dificultades con que he tropezado en el análisis de los minerales de wolfram, ha sido la separación de la sílice y del ácido túngstico.

Se sabe que la sílice, en presencia del ácido fluorhídrico y algunas gotas de ácido sulfúrico, se transforma en cloruro de silicio volátil, y que esta volatilización es total por evaporación del exceso de ácidos y calcinación del residuo. Sin embargo, en los análisis de estos minerales, una vez calcinado el precipitado de los ácidos túngstico y silícico, he observado que el ácido fluorhídrico no actúa (ó en caso contrario lo hace incompletamente) sobre la sílice, debido, seguramente, á la formación de algún compuesto silicotúngstico no descomponible por el ácido fluorhídrico.

Muchos son los métodos que han sido propuestos en sustitución del anterior, de los cuales solamente uno satisface las condiciones de una manipulación cómoda. Este método consiste en disolver el ácido túngstico en amoníaco y pesar el insoluble como anhídrido silícico.

Citaré primero los métodos de Bourion y Nicolardot.

#### I. *Por una mezcla de cloro y de cloruro de azufre.*

F. Bourion y M. Martignon demostraron que el anhídrido túngstico se transformaba en oxiclорuros volátiles, en presencia de una mezcla de cloro y cloruro de azufre (1). F. Bourion observó que esta transformación tenía lugar también con las diferentes combinaciones del anhídrido túngstico y

---

(1) Comptes rendus, t. CXLVI, pág. 1102.

que permitía separar cuantitativamente el tungsteno de las sustancias que lo acompañan en un cierto número de casos, sobre todo cuando estas sustancias dan cloruros fijos en las condiciones de la experiencia. De esta manera, colocando el anhídrido túngstico con los elementos á separar (sílice en este caso), en una navecilla de porcelana y á ésta en el interior de un tubo que se calentará al rojo durante varias horas, por el pasaje de la mezcla de cloro y cloruro de azufre, el anhídrido se transforma en oxiclорuro volátil y la sílice queda al estado libre. Si después de la operación quedan partículas de anhídrido túngstico en las paredes del tubo de vidrio, aconseja Bourion disolverlas en agua amoniacal.

---

Este método de separación es muy incómodo y poco práctico. Además, no me explico cómo consigue el autor citado, disolver en agua amoniacal, el anhídrido túngstico no transformado en oxiclорuro, cuando es elemental la propiedad de éste, de no disolverse en amoníaco después de haber sido calcinado.

II. *Por medio de los vapores de tetracloruro de carbono ó de cloroformo.*

Paul Nicolardot (1) propone un procedimiento basado en la acción de los vapores de tetracloruro de carbono ó de cloroformo, sobre el anhídrido túngstico y la estabilidad de la sílice en el mismo medio, principalmente cuando se le mezcla con aire ó vestigios de agua. Parece que la presencia de éstos impide la formación de cloruro de silicio.

La operación se conduce en igual forma que en el método anterior, pero no se puede elevar la temperatura á más de

---

(1) *Comptes rendus*, t. CXLVII.

450°, porque el tetracloruro se descompone á 440°. Calentado á menos de 450°, el ataque se hace muy lentamente. Por eso, la sustitución del tetracloruro de carbono por el cloroformo, indicada por el mismo autor, da mejores resultados, pues, en este caso puede elevarse la temperatura hasta 500°, sin que se observe depósito de carbón, siendo muy enérgica la acción de los vapores de este reactivo, sobre el anhídrido túngstico.

La operación dura dos horas, en cuyo tiempo puede transformarse cerca de un gramo de anhídrido en oxiclورو volátil.

---

Este método ofrece también el inconveniente de no ser de una manipulación cómoda.

III. *Se aprovecha también la acción del cloro seco sobre el anhídrido túngstico, al rojo, para separarlo de la sílice.*

La manipulación y los inconvenientes son los mismos que en los métodos anteriores.

IV. *Por disolución del ácido túngstico en amoníaco.*

Se precipita la solución que contiene el tungstato y silicato de sodio por medio de un ácido y después de insolubilizar y filtrar el ácido túngstico y la sílice, se agrega sobre el filtro agua amoniacal. Toda la sílice y un poco de ácido túngstico quedan sin disolverse. Este residuo se seca, calcina y pesa. He observado que este residuo, constituido por una mezcla de sílice y ácido túngstico, no pasa al amarillo por calcinación, de manera que si no se tiene la precaución de verificar, después de la pesada, si ese residuo es sílice puro, se dosaría como tal una cantidad apreciable de anhídrido túngstico.

Después de haber separado por disolución en amoníaco,

la mayor parte del ácido túngstico, como la cantidad que de éste queda mezclado á la sílice es relativamente pequeña, no impide que el ácido fluorhídrico actúe sobre ella, de modo que después de haber anotado la pesada, puede agregarse HFI y dos ó tres gotas de ácido sulfúrico, evaporar á sequedad y calcinar; la sílice se separa quedando como residuo el anhídrido túngstico. Se pesa y por diferencia con la pesada anterior se tendrá la sílice. El residuo se agrega á la pesada del anhídrido túngstico, determinado en el líquido filtrado.

Este método permite efectuar la separación y dosage de la sílice, con un error muy pequeño.

#### **Acidos Nióbico y Tantálico.—Dosage.—Separación de los demás elementos.**

Al efectuar la fusión del mineral con carbonato ó hidrato de sodio, el niobio y el tántalo pasan al estado de niobato y tantalato ácidos de sodio, solubles en el agua.

Para la separación de éstos, de los ácidos túngstico y silícico, propongo el método siguiente:

Disgregado el mineral con carbonato ó hidrato de sodio, se trata por agua caliente y se agrega un poco de carbonato de sodio. Se filtra y lava con una disolución al 10 % de esta sal. La solución alcalina tiene por objeto evitar que el niobato y tantalato ácidos de sodio se disuelvan en el agua y pasen conjuntamente con el tungstato y silicato. Sobre el papel de filtro quedan: el niobio, el tántalo, el hierro, maganeso y calcio. Se trata por HCl al 50 %, se hace una abertura

en el centro del papel de filtro y se lava perfectamente con agua clorhídrica caliente. El Fe, Mn y Ca, pasan al estado de cloruros solubles, pero el niobio y tántalo se transforman en ácidos insolubles, que es preciso separar del papel de filtro por medio de la piseta. La solución clorhídrica con los ácidos insolubles en suspensión, se neutraliza y agrega un exceso de amoníaco; el precipitado obtenido contiene todo el niobio y el tántalo, el hierro y parte del maganeso. Se filtra, se disuelve nuevamente el precipitado en HCl, de igual modo que anteriormente y se evapora á sequedad. Se agrega una solución al 25 % de ácido sulfúrico y se hace hervir durante una hora. El niobio y el tántalo precipitan totalmente al estado de ácidos nióbico y tantálico. Se filtra, lava con solución diluida de ácido sulfúrico, calcina y pesa.

La primera precipitación de estos cuerpos con amoníaco, conjuntamente con el hierro y parte del maganeso, tiene por objeto separar el calcio, que podría ser un inconveniente al precipitar los ácidos nióbico y tantálico por medio del ácido sulfúrico.

### **Oxido de Hierro.**

En el líquido filtrado después de haber separado los ácidos nióbico y tantálico, se determina el hierro. Con tal objeto, se neutraliza con carbonato de sodio la solución ácida conteniendo los sulfatos y se agrega acetato de sodio; se hace hervir un minuto solamente y se filtra y lava con agua caliente. Se redisuelve el precipitado en HCl, se neutraliza y reprecipita de nuevo al estado de acetato de hierro, para separar las últimas porciones de maganeso. Por calcinación se transforma el acetato en óxido férrico, que se pesa.

### **Oxido de manganeso.**

El líquido filtrado después de separar el Fe al estado de acetato, se reúne á la solución amoniacal obtenida por filtración de los hidratos insolubles en amoníaco y se agrega sulfuro de amonio. Se calienta á ebullición durante 10 minutos, se deja reposar 24 horas y se filtra y lava con una solución diluída de sulfuro de amonio.

El sulfuro de manganeso se disuelve luego en HCl y se transforma en carbonato de protóxido por adición de carbonato de sodio; se hace hervir 15 minutos, se deja depositar el precipitado y se filtra.

Por calcinación prolongada se transforma en óxido salino  $Mn_3O_4$ .

He empleado también para la determinación cuantitativa del manganeso, el método por precipitación al estado de hidrato por medio del amoníaco en presencia de agua de bromo.

Después de filtración se calcina y pesa al estado de  $Mn_3O_4$

### **Oxido de calcio.**

Separado el manganeso, se concentra el líquido filtrado hasta que desaparezca el exceso de sulfuro de amonio. Se agrega amoníaco y oxalato de amonio, se calienta á ebullición y se deja depositar el precipitado en el fondo del vaso;

se filtra y calcina en cápsula de platino. Luego se transforma en sulfato de calcio por adición de varias gotas de ácido sulfúrico en el interior de la cápsula y se evapora en baño de arena, hasta desaparición del exceso de ácido sulfúrico. Se calcina y pesa.

---

### ANÁLISIS DE LA SCHEELITA.

El análisis de la scheelita es menos complicado que el de la wolframita:

Se pesa 2 grs. de mineral y se descompone por medio del agua regia; el calcio y el hierro entran inmediatamente en disolución, mientras que el ácido túngstico y la sílice precipitan.

Se determinan estos elementos, en la forma indicada al tratar de la wolframita.

#### **Marcha á seguir en el análisis de la wolframita.**

Después de haber estudiado los diferentes métodos empleados para la determinación de los elementos que componen el mineral, me parece conveniente indicar la marcha seguida en el análisis de la wolframita, tomando para ello, los métodos que á mi juicio son más exactos.

Se pulveriza el mineral y se pesa 1 gr., que se mezcla luego con 5 grs. de carbonato de sodio seco; se calienta hasta fusión en cápsula de platino, durante 20 minutos y se enfría

ésta bruscamente, colocándola en el interior de una cápsula con agua fría. Se calienta á ebullición, se agrega carbonato de sodio y se filtra y lava con una solución al 10 % de esta sal.

a) El líquido filtrado se divide en dos partes; en una se determina el anhídrido túngstico y la sílice juntos, por precipitación con ácido nítrico, y en la otra, se dosa la sílice solamente, por precipitación con el mismo ácido y redisolución del ácido túngstico en amoniaco. Por diferencia entre las dos pesadas, después del tratamiento con HFl, se tiene el anhídrido túngstico.

b) El precipitado recogido sobre el papel de filtro, contiene el Fe, Mn, Ca, Nb, y Ta. Se disuelve en HCl y haciendo una abertura en el papel de filtro, se hace caer las pequeñas porciones de ácidos nióbico y tantálico, que no se disuelven en HCl.

A la solución clorhídrica se agrega amoniaco para precipitar el hierro y todo el niobio y el tántalo; precipita también una parte del manganeso.

Se filtra, y en la solución amoniacal se determina el manganeso y el calcio; el precipitado de hidratos se disuelve en HCl haciendo caer también el residuo de ácidos nióbico y tantálico que quedará en suspensión en la solución clorhídrica; se evapora á sequedad, se agrega ácido sulfúrico al 25 %, se calienta á ebullición una hora y se filtra. El niobio y el tántalo quedan sobre el papel de filtro; se calcina y pesa al estado de óxidos  $Nb_2O_5$  y  $Ta_2O_5$ .

En el líquido ácido filtrado, se determina el hierro por precipitación al estado de acetato y la solución neutra, con el agua de lavaje, se mezcla al líquido amoniacal que contiene el calcio y el resto del manganeso.

Se agrega sulfuro de amonio, se calienta 10 minutos á

ebullición, se deja reposar 24 horas y se filtra; se disuelve el sulfuro de manganeso en HCl y se precipita al estado de carbonato de protóxido por medio del carbonato de sodio.

El calcio se precipita al estado de oxalato y se transforma luego en sulfato.

**Composición de los minerales de tungsteno  
del criadero «Los Cóndores» de la Sierra de San Luis.**

**WOLFRAMITA.**

W <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .....	%	=	69.975
FeO.....	•	=	11.296
MnO.....	•	=	10.744
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	•	=	4.356
SiO <sub>2</sub> .....	•	=	1.701
CaO.....	•	=	1.046
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	•	=	0.625
			<hr/>
			99.748

**WOLFRAMITA.**

WO <sub>3</sub> .....	%	=	69.646
FeO.....	•	=	11.355
MnO.....	•	=	10.678
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	•	=	4.042
SiO <sub>2</sub> .....	•	=	2.463
CaO.....	•	=	1.139
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	•	=	0.571
			<hr/>
			99.889

**WOLFRAMITA.**

WO <sub>3</sub> .....	%	=	69.529
FeO.....	•	=	11.306
MnO.....	•	=	10.544
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	•	=	4.754
SiO <sub>2</sub> .....	•	=	2.119
CaO.....	•	=	0.962
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	•	=	0.608
			<hr/>
			99.817

SOHRRLITA

WO <sub>3</sub>	78.622
CaO	17.958
SiO <sub>2</sub>	2.284
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.108
	99.915

SOHRRLITA

WO <sub>3</sub>	78.885
CaO	17.546
SiO <sub>2</sub>	8.927
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.089
	99.897

---

# APLICACIONES.

---

## EMPLEO DEL TUNGSTENO

EN LA

## ILUMINACIÓN ELÉCTRICA Á INCANDESCENCIA

---

De las aplicaciones de los minerales de wolfram hay que considerar como más importante, la que se refiere á la iluminación eléctrica á incandescencia; la calidad de la luz emitida por las lámparas á filamento de tungsteno, el reducido consumo en watts por bujía y el elevado número de horas que se mantienen en funcionamiento útil, hace que la fabricación y el empleo de estas lámparas se hagan cada día mayores, hasta que tendrá lugar seguramente, la completa sustitución de ellas á las actuales de carbón.

Otras aplicaciones importantes á que da lugar la explotación de este mineral, son: la preparación de aceros y aleaciones especiales y la utilización de algunas de sus sales ú óxidos; como colores para pinturas.

Se sabe también que el tungstato de sodio se emplea para preparar telas incombustibles.

### LÁMPARAS INCANDESCENTES.

HISTORIA.—Ya por el año 1840 se hicieron algunos ensayos aprovechando la propiedad que tienen los alambres de platino de ponerse incandescentes cuando una corriente eléctrica los atraviesa y en 1841 Frédérick de Moleyns (en Cheltenham) construye la primera lámpara á incandescencia, compuesta de un globo de vidrio (A) que contiene un tubo (B) con carbón pulverizado, atravesado á lo largo por un alambre metálico que viene á terminar en dos espirales de platino (E, E') fija una de ellas, en el otro extremo correspondiente al mismo diámetro del globo (A) (1).

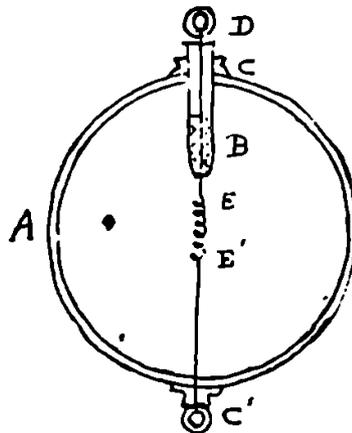


Fig 1

El carbón cae automáticamente sobre el filamento, que con anterioridad ha sido llevado á la incandescencia por el pasaje de la corriente eléctrica.

---

(1) J. Rodet. Les lampes á incandescence électriques, pág. 57

En Noviembre de 1845 J. W. Starr, de Cincinnati, idea y da á conocer un nuevo sistema, que presentaba la ventaja de poderse emplear indistintamente filamentos de platino ó de carbón, con la única precaución de que en el último de los casos, se mantuviera al carbón al completo abrigo del aire y de la humedad. En 1849 Petrie hace una innovación importante; deja de un lado el carbón y el platino y los sustituye por el iridio, señalando de este modo el principio de una nueva era de experimentación en ese sentido, comenzándose á emplear el osmio, el tántalo y otros, en sustitución de los elementos anteriores y aún mezclas de ambos: osmio-iridio, tántalo-iridio, etc. Después, más tarde, en 1850, De Changy, de Turena, residente entonces en Bruselas, implantó en la mina del estado Belga, de la cual era ingeniero, el sistema de alumbrado á incandescencia, con el objeto de evitar las catástrofes que frecuentemente suelen ocurrir por efecto de la ascensión del grisú en las mineras.

Siguiendo los experimentos sobre lámparas eléctricas, Lodyguine, físico ruso, da á conocer en 1873 su nuevo sistema de fabricación, para lo cual empleaba lápices de carbón, y en 1875, Konn prepara lámparas con cinco varillas de carbón de retorta, colocadas en posición vertical y cuyas extremidades van á dar en cilindros también de carbón. En la prolongación de cada lápiz colocaba una varilla de cobre que era la que los ponía en contacto con los cilindros de carbón.

El todo está contenido en un vaso alargado en cuyo interior se ha hecho previamente el vacío.

En el año 1877, Sawyer demuestra que es posible llevar á la incandescencia un cilindro de cal y en Marzo de 1878 se observó que si se hacía un trazo de lápiz sobre un pedazo de papel cualquiera y se le sometía luego á una fuerza elec-

tromotriz elevada, este papel se carbonizaba según el trazo efectuado.

Más tarde Maxim constató que los filamentos de platino no eran convenientes, 1.º Debido á su elevado precio;

2.º A su corta duración.

En 1879 Niaudet, en Francia, reconoce y demuestra la superioridad del carbón sobre el platino. En esa misma época se fabricaron filamentos de papel común, papel alquitranado y tejidos en general, sometidos previamente á una calcinación, de manera que quedaran perfectamente carbonizados; pero, como se comprende, este sistema de lámparas no podía, de ninguna manera, ser útil ni práctico, tanto por su poca resistencia á los choques y movimientos, como por su corta duración en funcionamiento. Las lámparas incandescentes con filamentos de papel carbonizado y tejidos en general, presentaban un período de duración máxima de dos horas á lo sumo, dato suficiente para darnos cuenta del interés con que efectuaban sus ensayos los diversos experimentadores que deseaban llegar á la fabricación de un sistema que diera el mayor rendimiento luminoso posible y conseguir, al mismo tiempo, la persistencia por un periodo más ó menos largo de esa propiedad luminosa de los filamentos.

Entre estos colaboradores se cuentan: Kossloff y Truk en París; Jablockoff en San Petersburgo, Swan en Inglaterra y muchos otros, hasta que en 1881 Edison presenta á la Exposición de París, un sistema casi perfecto de iluminación á incandescencia que sorprendió á toda Europa, siendo éste un nuevo y poderoso aliciente para que los estudios sobre este punto y la industria de los filamentos para lámparas eléctricas tomaran un rumbo más acertado hacia el camino de la perfección.



Después de los sistemas recorridos y empleados por Edison (filamento de papel, de hilo, de algodón, de cartón Bristol, etc.), se repitieron otros ensayos con filamentos de las más diversas composiciones. Comienza primero á prepararlos con algodón apergaminado en el ácido sulfúrico, otros lo sustituyen por platino y luego se emplea nuevamente el carbón.

En estos últimos años se ha tratado de sustituir el carbón y el platino por elementos metálicos de punto de fusión más elevada y de poca volatibilidad, fabricándose así lámparas con filamento de erbio, itrio, zirconio, torio, cerio, niobio, tántalo, iridio, magnesio, molibdeno y tungsteno. Uno de los primeros en emplear estas sustancias fué Nernst, en 1897, empleando una mezcla de varios óxidos raros; le siguen Auer von Welsbach, en 1899, con su lámpara á filamento de osmio; Just, en 1903, con el sistema de filamentos de tungsteno, Von Bolton y Feuerlein, en 1905, con el empleo del tántalo y nuevamente en estos últimos años Just, Hanamann, Kuzel y la Sociedad Auer von Welsbach, tratan de utilizar los dos metales eminentemente refractarios: el molibdeno y principalmente el tungsteno.

### **Fabricación de los filamentos á base de tungsteno.**

Infinidad de procedimientos han sido propuestos para la fabricación de los filamentos para lámparas á incandescencia, de los cuales mencionaré única y exclusivamente, aquellos que presenten más facilidades en su obtención y mejor rendimiento en la aplicación.



Uno de ellos es el siguiente (1): se pulveriza perfectamente el tungsteno metálico y se mezcla con una composición especial de celuloide y acetato de amilo, agitando por mucho tiempo por medio de un agitador metálico. Cuando se haya conseguido la homogeneidad de la mezcla, se hace pasar varias veces por un cilindro que tiene una abertura de salida de regular dimensión; haciendo presión en la parte superior de la masa, sale por la abertura menor del cilindro, aumentándose de esa manera la homogeneidad del producto y secándose al mismo tiempo. Después de dos ó tres pasajes en esta forma, se ve que la pasta se ha obscurecido y ha tomado una consistencia bastante apreciable.

Se recoge en el depósito un compresor especial que termina en uno de sus extremos en un tubo con una abertura cuyo diámetro es sumamente pequeño; se cierra el depósito en su parte superior y se hace bajar la pieza que va á comprimir la pasta, la cual está obligada á salir por el tubo inferior.

El diámetro de dicho tubo es de 0,05 mm. á 0,08 mm. pero puede hacerse variar á voluntad.

Al salir del compresor, estos filamentos se recogen y extienden sobre hojas de asbesto y se cortan enseguida en trozos de longitudes convenientes y calculadas para cada diámetro de los mismos; luego se colocan en recipientes especiales con sumo cuidado para evitar que se adhieran unos con otros, y se les somete por varias horas á la acción del calor en un horno que haya alcanzado la temperatura de 1.250 á 1.500 grados. Es necesario que al mismo tiempo que los filamentos se eleven á esa temperatura, se haga pasar en el interior del horno, una corriente continua de hidrógeno para evitar la oxidación del tungsteno, lo cual perjudicaría

---

(1) Anales de la Sociedad Científica Argentina, t. LXV, entrega IV.

el buen resultado de los filamentos. Se mantienen tres ó cuatro horas en el interior del horno y se les deja, si es posible, enfriar en su interior, para lo cual, en vez de sacar los recipientes al exterior, se apaga el horno. Esta precaución tendría por objeto evitar la rotura de los filamentos por la acción del enfriamiento brusco en el aire. Cuando hayan perdido gradualmente su alta temperatura, puede entonces sacárseles del horno y terminar su enfriamiento en el aire; luego se lavan en ácido clorhídrico diluído y se les somete á la acción de la corriente eléctrica en el vacío. Para ésto, se conectan dos terminales, una en cada extremo del filamento, y se coloca debajo de la campana donde se hará inmediatamente el vacío, haciendo pasar una corriente primero con una tensión de 30 volts, que se irá elevando progresivamente á 60 volts, manteniendo húmedo el interior de la campana, para que así el vapor de agua descomponga en anhídrido carbónico, el carbón que pudiera haber quedado aún en los filamentos. Se observará que, bajo la acción de la corriente á estas diferentes tensiones, el filamento se encoge, estando desde ya en condiciones de ser colocado en las lámparas á que se le destina.

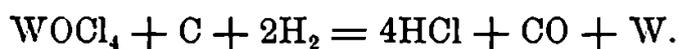
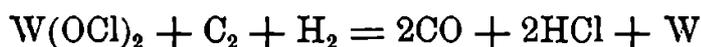
En un reciente tratado de Alejandro Just y Franz Hanamann, de Viena, se explica la fabricación de los filamentos de wolfram puro.

Se aprovecha, para ello, de la propiedad que tienen los derivados oxihalogenados del tungsteno y en particular el oxicloriguro, de reducirse al rojo en una atmósfera de hidrógeno, dando el metal, el hidrácido correspondiente y agua.

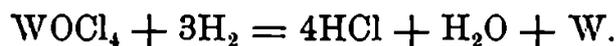
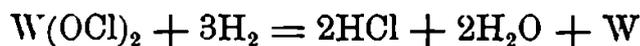
Para prepararlos se parte, como en el caso anterior, de una pasta en que se encuentra abundantemente el carbón; es decir, se coloca un filamento de carbón llevado á la incandescencia, en una atmósfera de oxicloriguro de tungsteno satura-

da de hidrógeno; en estas condiciones, el oxiclورو se reduce y el tungsteno metálico se deposita sobre el filamento de carbón, pudiendo obtenerse dos tipos de filamentos, de acuerdo con la cantidad de hidrógeno con que se opera la reducción: unos en que el metal sustituye totalmente al carbón; otros en que recubre apenas la superficie externa. En el primer caso se opera en presencia de un gran exceso de hidrógeno; en el segundo, al contrario, este elemento está en defecto (1).

La reducción se efectúa según las ecuaciones siguientes:



Cuando se cree que la sustitución ha sido completa, se aumenta la llegada de hidrógeno de modo á reducir todo el oxiclورو que se ha depositado sobre los filamentos:



Debe haber, pues, gran exceso de hidrógeno y el filamento tiene que estar á una temperatura muy elevada, porque si no es así, el carbón no entra en combinación y obtendríamos el sistema de filamentos en que el tungsteno recubre al carbón, sistema que presenta muchas desventajas para ser elaborado en sustitución de aquellos en los cuales la reducción es total.

Puede citarse también un sistema de filamentos á base de tungsteno, en los cuales este metal se emplea al estado coloidal, presentándose como una masa plástica de aspecto

---

(1) Moniteur Scientifique, Abril de 1908.

gelatinoso que se tuerce con suma facilidad. Este tipo de lámparas fué patentado por el Dr. Hans Rusel, de Viena. Explica la fabricación de la manera siguiente: Obtenido el metal al estado coloidal (ver método de preparación del tungsteno coloidal), se prepara la pasta de igual modo que en los procedimientos anteriores y se coloca en el compresor, sometiéndola á una presión dada, de manera á producir la salida de la pasta por la abertura del aparato, recogiendo los filamentos sobre una plancha de madera, de metal ó de cartón. Luego se les hace pasar la corriente eléctrica que ejercerá una acción importante sobre los filamentos, transformando el tungsteno coloidal en cristalino, sin que por ello se note desperfecto ó desgaste alguno en ellos.

Sometidos á la acción de la corriente, pueden ya colocarse en la ampolla correspondiente, estando desde luego en condiciones de ser puestas en uso inmediatamente.

### **Colocación de los filamentos en las ampollas de vidrio.**

Entre los diferentes métodos empleados en la unión de los filamentos á las ampollas, uno solo de ellos merece ser mencionado, siendo como es, el método seguido por la casi totalidad de las fábricas.

Los filamentos se colocan en forma de zig-zag, en un armazón formado por una varilla de vidrio en cuyos extremos se han adaptado, perpendicularmente, varios alambres de cobre, viniendo á formar el conjunto de ellos un sistema de diámetros correspondientes á una misma circunferencia. Los diámetros metálicos que corresponden á la parte dilatada de la ampolla de vidrio sirven únicamente de

sostén de los filamentos, pero los del otro extremo desempeñan además, un papel más importante, y es el de poner en comunicación el filamento con los conductores de corriente. Con este objeto, van adheridos á las extremidades de dos alambres de platino de 1 cm. de longitud, colocados en la parte terminal de un tubo de vidrio. Este tubo, cuya parte inferior en forma de labios está achatada, se encuentra fijado y perfectamente adherido por fusión, en el cuello de la ampolla de vidrio. En la parte superior y en el centro mismo de la parte esférica, se coloca un tubo de vidrio abierto en las dos extremidades. Por medio de este tubo se pone en comunicación la ampolla con una bomba neumática y se hace entonces el vacío.

Cuando se cree que el vacío ha sido efectuado, se calienta hasta fusión el tubo de vidrio que comunicaba la ampolla con la máquina, de manera que el cierre sea perfecto. Encerrado de este modo el filamento en la ampolla de vidrio y hecho el vacío en el interior de ésta, solo quedaría, para dar por terminada la lámpara, colocar los hilos que salen de ella y que ponen en comunicación el filamento interior con la corriente eléctrica exterior.

Para ésto, se sueldan en las extremidades de los alambres de platino que corresponden al cuello de la ampolla, dos hilos de cobre, y se aseguran en el tubo de vidrio por medio de estuco. Uno de ellos se suelda en la rosca metálica que recubre la base del cuello de la lámpara, y el otro se une á un botón metálico, aislado de aquella por una capa de yeso. Este botón se adhiere al conductor de corriente eléctrica, poniendo á ésta en comunicación con el filamento.

En cuanto á la forma de las ampollas, lo mismo que la de las armaduras de contacto, han variado muchísimo, pero en vista de que no ofrecían estas transformaciones ventaja ningun-

na, pues al contrario, esta diferencia de formas exigía un gasto mayor en modelos de instalación y aparatos para su fabricación, se ha vuelto nuevamente á la forma primitiva de pera, empleada por Edison y adoptada hoy para todos los sistemas de lámparas eléctricas. Se han empleado y se emplean todavía, ampollas esféricas, que si bien no ofrecen ventaja sobre la anterior, no presentan tampoco inconveniente para la buena iluminación.

En la forma de los filamentos también se varía para cada sistema de lámparas: las de filamento de tungsteno tienen una forma particular. En el centro de la ampolla y bajando desde la base interior del cuello ó sea desde la extremidad del tubo de vidrio donde se insertan los alambres de platino, se dispone una varilla de vidrio, muy delgada, que llega á poca distancia de la parte opuesta de la ampolla, y alrededor de esta varilla se colocan fijos en las dos extremidades el sistema de filamentos que vendrían á ser como las aristas de un prisma octogonal,

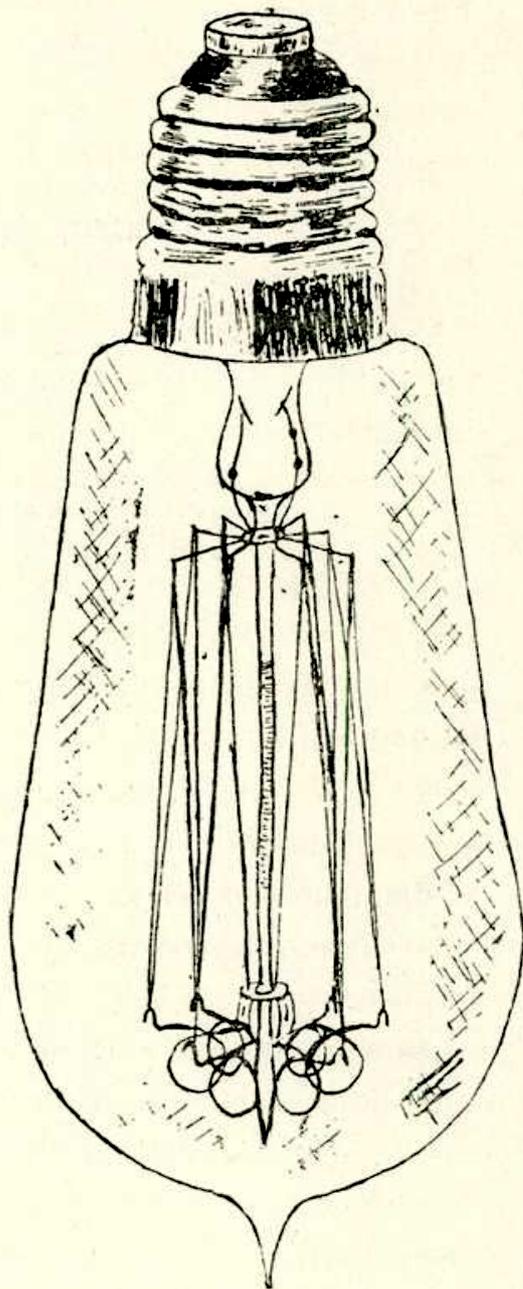


Fig. 2.

cuyos vértices estarían unidos á la varilla por medio de los radios que corresponderían á la circunferencia de la base. (Fig. 2).

### Consumo de Electricidad.

El consumo de electricidad está en razón directa á la sección del hilo, que generalmente obedece á las tres medidas siguientes:

0,07 mm.	que se hace	atravesar	por	0,3 - 0,4	Amp.
0,12 mm.	id id id	id	id	0,6 - 0,7	Amp.
0,16 mm.	id id id	id	id	0,9 - 1	Amp.

(El potencial de las lámparas se establece por la longitud del filamento).

De lo que antecede se deducen tres diferentes modelos de lámparas, cuya diferencia consiste únicamente en la sección del filamento empleado.

*1.ª Clase.—Lámparas cuya intensidad unitaria es de 0,3-0,4 Ampères.*

Las lámparas que pertenecen á este tipo, también tienen entre sí variaciones de consumo y de intensidad luminosa, debidas ellas á la diferente longitud que puede dárseles á los filamentos.

Se construye hoy toda la serie de lámparas de este tipo, habiéndose calculado la cantidad de electricidad consumida, el voltage que conviene aplicar á cada una de ellas y la intensidad en bujías que se obtiene en cada caso.

Como se ha observado que funcionando á voltages elevados, las lámparas á filamento metálico que es necesario fa-

bricar son muy frágiles, se aconseja más bien disminuirlo por medio de transformadores, si fuera posible hasta 50 volts; de esta manera, es verdad que la intensidad luminosa será menor, pero los tipos de lámparas empleados no serán extremadamente frágiles.

Al mismo tiempo, los filamentos correspondientes á estas lámparas son más cortos, resultando ésto un beneficio, porque, siendo así, el filamento está menos expuesto á roturas por choque ó movimientos de las lámparas al ser transportadas.

Algunos ejemplos darán una idea más clara de la relación entre el voltage y la longitud de los filamentos, y al mismo tiempo, se verá la intensidad en bujías correspondiente á cada una de ellas (1):

Longitud del filamento.	Volts	Bujías
6 cms. en un solo filamento.....	10	3 - 4
12 » » » » » .....	20	6 - 8
18 » » dos filamentos .....	30	9 - 12
24 » » » » .....	40	12 - 16
30 » » tres » .....	50	15 - 20
36 » » » » .....	60	18 - 24
42 » » » » .....	70	21 - 28
48 » » » » .....	80	24 - 32
54 » » » » .....	90	27 - 36
60 » » » » .....	100	30 - 40
66 » » » » .....	110	33 - 44
72 » » cuatro » .....	120	36 - 48
78 » » » » .....	130	40 - 52
84 » » » » .....	140	44 - 56
90 » » » » .....	150	48 - 60
96 » » cinco » .....	160	52 - 64
102 » » seis » .....	170	56 - 68

(1) G. Mantica. Le Nuove Lampade Elettriche ad Incandescenza, pág. 88

En el cuadro anterior se observa que en las lámparas en las cuales los filamentos son cortos, basta una tensión de 40 á 60 volts para obtener una intensidad luminosa comprendida entre 12 y 24 bujías; sobre todo, en las de filamento de 36 cms. se ve que la cantidad de luz producida oscila entre 18 y 24 bujías, intensidad superior á la que se obtiene con las lámparas comunes de carbón de 16 bujías, en las cuales el consumo de electricidad es mucho mayor. Ya desde 80 volts en adelante, la longitud de los filamentos es muy exagerada, llegando á ser mayor de un metro para las que deben funcionar á una tensión de 170 volts. Es natural que en lámparas de 70 y más centímetros de filamento, teniendo, como tienen, una sección de dimensiones limitadísimas, no pueden éstos, por más precauciones que se tengan, resistir siempre á los choques ó mismo muchas veces, á las simples oscilaciones de las lámparas al pender de los hilos de comunicación, de manera que no presentan ventaja ninguna, puesto que la obtención de una cantidad mayor de luz puede conseguirse con un mayor número de lámparas de filamento más corto, colocadas en la instalación.

*2.ª Clase.—Lámparas cuya intensidad unitaria es de 0,6-0,7 Ampères.*

En esta clase, en la cual la sección de los filamentos es mayor, se hace mucho más fácil la fabricación de los mismos, para voltages más elevados.

Voy á colocar también, para esta categoría, las relaciones existentes entre las longitudes de los filamentos, las tensiones á que se emplean y la intensidad luminosa producida, para sacar luego una deducción inmediata, y es la de la conveniencia práctica en la adopción de tal ó cual medida de longitud en los filamentos de las lámparas de esta clase (1):

---

(1) G. Mantica, pág. 89.

Longitud de los filamentos	Volts.	Bujías
5 cms. en un solo filamento.....	10	6- 7
10 . . . dos filamentos.....	20	12- 14
15 . . . . .	30	18- 21
20 . . . tres . . . . .	40	24- 28
25 . . . . .	50	30- 35
30 . . . . .	60	36- 42
35 . . . . .	70	42- 49
40 . . . . .	80	48- 56
45 . . . . .	90	54- 63
50 . . . . .	100	60- 70
55 . . . cuatro . . . . .	110	66- 77
60 . . . . .	120	72- 84
65 . . . . .	130	78- 91
70 . . . . .	140	84- 98
75 . . . cinco . . . . .	150	90-105
80 . . . . .	160	96-112
85 . . . . .	170	102-119
90 . . . . .	180	108-126
95 . . . . .	190	114-133
100 . . . . .	200	120-140

En esta categoría, ya en lámparas de filamento de 15 cms. y con solo 30 volts, se obtiene una cantidad de luz equivalente á 18-30 bujías.

Haciéndolas funcionar aquí, donde la tensión general es de 110 volts ó de 220 volts, se tendrían de 66 á 77 bujías en el primer caso y hasta más de 140 bujías en el segundo. En el caso de emplearse la corriente eléctrica á 110 volts, las lámparas de 55 cms. de filamento, gastan la misma cantidad de electricidad que las de filamento de carbón de 16 bujías y la cantidad de luz emitida es superior al cuádruplo de ésta.

A primera vista, pues, se demuestra la ventaja en adoptar en todas partes, lámparas á filamento metálico y particularmente á base de tungsteno, porque como se verá en la parte comparativa, siendo este metal el más infusible, es natural

que la duración de las lámparas en funcionamiento sea mayor. Sin embargo, el hecho de que al sustituir una lámpara de carbón de 16 bujías por una de tungsteno de 77, no se aumente el consumo de electricidad, no implica que deba derrocharse corriente sin razón, á beneficio de una luz poderosa y deslumbrante. Yo creo que estas lámparas de 66 y 77 bujías deben colocarse únicamente en salones grandes ó en locales donde hubieran sido necesarias para una buena iluminación, por lo menos 4 lámparas á filamento de carbón de 16 bujías. En esta forma, una sola lámpara á filamento de tungsteno, en sustitución de cuatro á carbón, dan un exceso de luz representado por 2 á 13 bujías y el gasto de electricidad es cuatro veces menor. En casas de negocio y especialmente en salones donde haya necesidad de un gran número de lámparas de carbón, para una buena iluminación, el beneficio y la economía que representa el empleo de este sistema son considerables.

Funcionando la corriente con una tensión de 220 volts, las ventajas serían aún mayores, pero ya la longitud del filamento alcanzaría á más de un metro y la resistencia de las lámparas sería discutida.

*3.ª Clase. — Lámparas cuya intensidad unitaria es de 0,9 - 1 Ampère.*

En la tercera clase de lámparas á filamento de tungsteno se construyen aun á voltages más elevados, pues, ya aquí siendo la sección bastante ancha, no hay peligro de roturas ni perjuicios por la acción de la corriente sobre los filamentos.

Estas lámparas sustituyen con ventaja á las pequeñas lámparas de arco, cuyo funcionamiento no satisface por completo, aun habiendo, como hay, modelos de construcción bastante acabada. También pueden sustituir á los arcos de media intensidad, porque á igualdad de rendimiento, permiten una distribución luminosa más uniforme.

Las relaciones entre las longitudes de los filamentos, las tensiones á que funcionan las lámparas y la intensidad luminosa producida, pueden verse en el cuadro siguiente (1):

Longitud de los filamentos	Volts.	Bujías
4 cms. en un solo filamento.....	10	9- 10
8 " " dos filamentos.....	20	18- 20
12 " " " ".....	30	27- 30
16 " " " ".....	40	36- 40
20 " " " ".....	50	45- 50
24 " " " ".....	60	54- 60
28 " " " ".....	70	63- 70
32 " " tres " ".....	80	72- 80
36 " " " ".....	90	81- 90
40 " " " ".....	100	90-100
44 " " " ".....	110	99-110
48 " " cuatro " ".....	120	108-120
52 " " " ".....	130	117-130
56 " " " ".....	140	126-140
60 " " " ".....	150	135-150
64 " " cinco " ".....	160	144-160
68 " " " ".....	170	153-170
72 " " " ".....	180	162-180
76 " " seis " ".....	190	171-190
80 " " " ".....	200	180-200
92 " " " ".....	210	189-210
100 " " " ".....	220	198-220

Los tres cuadros anteriores pueden agruparse en uno solo con el objeto de ver en cualquier momento, qué lámpara conviene colocar al sustituir las ya usadas ó al cambiar las de filamento de carbón por las de tungsteno:

(1) G. Mantica, pág. 91.

A	10 volts se obtienen lámparas de	3 de	6 y de	9 Bujías
» 20	»	»	»	» 6 » 12 » » 18 »
» 25	»	»	»	» 8 » 16 » » 25 »
» 40	»	»	»	» 12 » 24 » » 35 »
» 50	»	»	»	» 16 » 32 » » 50 »
» 60	»	»	»	» 18 » 36 » » 56 »
» 80	»	»	»	» 24 » 48 » » 70 »
» 115	»	»	»	» 32 » 64 » » 100 »
» 130	»	»	»	» 40 » 75 » » 120 »
» 160	»	»	»	» 50 » 96 » » 150 »
» 200	»	»	»	» — » 120 » » 180 »
» 220	»	»	»	» — » — » » 200 »

Si se trata p. ej., de sustituir dos lámparas de filamento de carbón por una sola de filamento metálico se verá inmediatamente que conviene colocar una de la 2.<sup>a</sup> categoría cuando se dispone de un transformador en la instalación eléctrica, que pueda cambiar la tensión primitiva de 220 ó 110 volts, haciéndola descender hasta 55 volts. En ese caso, una lámpara á filamento de tungsteno de 25 cms. de largo y funcionando con tensión arreglada á 55 volts, daría una cantidad de luz igual á 32 bujías, que es lo que daban las dos lámparas de carbón sustituidas. Lo mismo puede hacerse para un número mayor de lámparas.

Insisto sobre el empleo de transformadores en el caso de sustitución de las lámparas de un determinado voltage por otras construidas para funcionar con voltages diferentes, porque sin esta precaución no siempre, ó mejor dicho, casi nunca resulta provechosa la sustitución. Así, por ejemplo, si sustituimos una lámpara de carbón que funcionaba con una tensión de 100 volts para dar una cantidad de luz igual á 16 bujías, por una lámpara de filamento metálico también de 16 bujías, pero funcionando á 40 volts, sin colocar un transformador de corriente, habrá una pérdida de electricidad que puede calcularse en esta forma:

En las lámparas á filamento de carbón cada bujía consume 3,5 watts, luego si tiene 16 bujías consumirá:

$$16 \times 3,5 = 56 \text{ watts}$$
$$\frac{56 \text{ watts}}{100 \text{ volts}} = 0,56 \text{ Ampères.}$$

En las lámparas á filamento de tungsteno cada bujía consume 1 watt, luego:

$$16 \times 1 = 16 \text{ watts de consumo total}$$
$$\frac{16 \text{ watts}}{40 \text{ volts}} = 0,4 \text{ Ampères.}$$

Suponiendo, entonces, que hubiera en la línea una pérdida de 1 %, se tendría al final, en el caso del carbón 99 volts y en el caso del tungsteno 39; es decir que mientras siga pasando corriente á tensión de 100 volts, la pérdida sigue siendo la misma en el segundo caso, esto es 1 %. Luego, si en 40 volts la pérdida corresponde á 1 %, haciendo el cálculo por ciento la relación es mucho mayor, alcanzando á 2.5 %. Esta pérdida podría ser todavía tolerable, pero sustituyamos una instalación de las mismas lámparas en funcionamiento á 150 volts por las lámparas de filamento metálico siempre á 40 volts, y entonces, suponiendo que la pérdida observada en la línea sea de 1 %, en el primer caso se tendrá al final

$$150 \text{ Volts} - 1,5 \text{ Volts} = 148,5 \text{ Volts}$$

y en el 2°

$$40 \text{ Volts} - 1,5 \text{ Volts} = 38,5 \text{ Volts.}$$

De modo, que para la lámpara preparada para 40 volts, hay la misma pérdida que para la de 150 volts.

Luego:

$$40 : 150 :: 1,5 : x$$
$$x = 5,06$$

y entonces, como la lámpara está funcionando con 150 volts, la pérdida es de más de un 5 %. Esta pérdida hace imposible la sustitución.

Se sabe que la pérdida en volts de un conductor de electricidad es una función de la longitud, de la sección del mismo y de la intensidad de la corriente; manteniendo constantes estos tres términos, se mantiene constante también la pérdida en volts, pero como al hacer la sustitución, se disminuye generalmente el voltage, el porcentaje de pérdida varía; entonces es necesario examinar si esta pérdida no resulta de tal modo excesiva que pueda perjudicar el buen funcionamiento de las lámparas colocadas. Así, por ejemplo, sustituyendo una lámpara á filamento de carbón de 10 bujías y de 4 watts á 100 volts por otra de filamento de tungsteno de 10 bujías y de 1 watt á 25 volts, se mantiene invariable el amperage y por lo tanto la pérdida en volts en el conductor.

Para la de filamento de carbón se tiene un consumo de:

$$10 \text{ bujías} \times 4 \text{ Watts} = 40 \text{ Watts}$$
$$\frac{40 \text{ Watts}}{100 \text{ Volts}} = 0,4 \text{ Ampères.}$$

Para la de filamento metálico, el consumo total es:

$$10 \text{ bujías} \times 1 \text{ Watt} = 10 \text{ Watts}$$
$$\frac{10 \text{ Watts}}{25 \text{ Volts}} = 0,4 \text{ Ampères.}$$

Se ve, pués, que el amperage no ha variado al sustituir una lámpara de 100 volts por una de 25 volts; el voltage, por lo tanto, permanece siendo el mismo, de manera que si al hacer la sustitución la pérdida era de 1 %, después de ella, permanecerá invariable.

Para cambiar, pues, un sistema de lámparas por otro diferente, hay que tener en cuenta la tensión, el número de bujías que da cada lámpara y el consumo en wats, que representa cada bujía.

Algunas curvas de la intensidad luminosa y del consumo específico, con relación al voltage y á la duración, nos darán una idea más clara de lo tratado anteriormente.

CURVAS DE LA INTENSIDAD LUMINOSA Y DEL CONSUMO ESPECÍFICO  
CON RELACIÓN AL VOLTAGE.

LÁMPARAS DE 25 VOLTS Y 10 BUJÍAS.

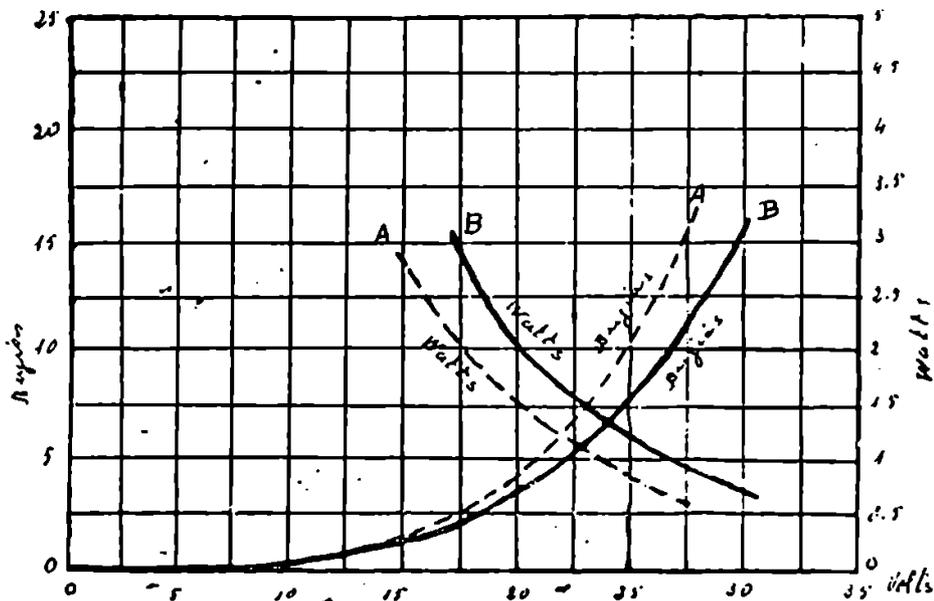


Fig. 3.

CURVAS DE LA INTENSIDAD LUMINOSA Y DEL CONSUMO ESPECÍFICO  
 CON RELACIÓN Á LA DURACIÓN.  
 LÁMPARAS DE 25 VOLTS Y 10 BUJÍAS.

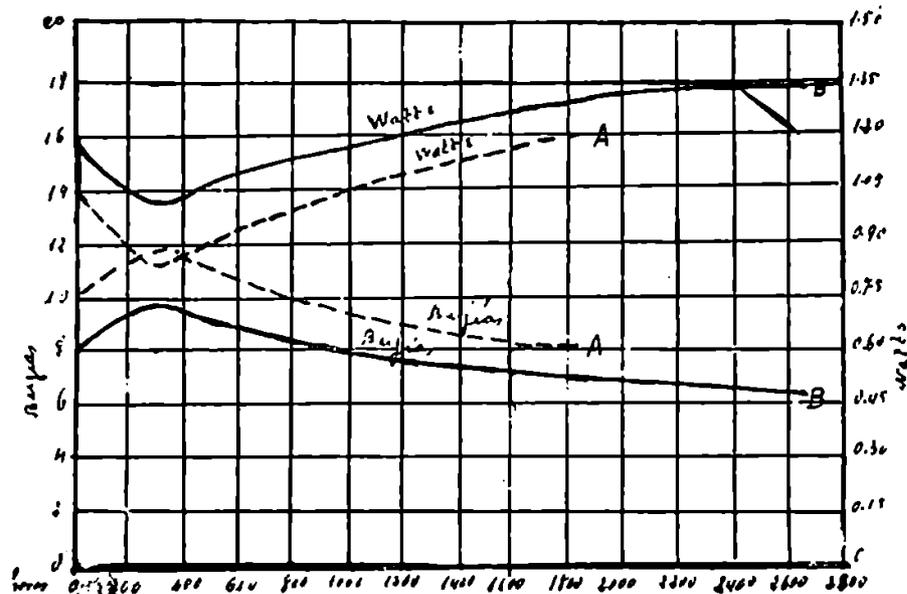


Fig. 4.

En el diagrama anterior están las curvas de dos lámparas diferentes: A y B. La lámpara A funcionó desde el principio con su intensidad nominal de 10 bujías; esta intensidad aumentó considerablemente durante las primeras trescientas horas de funcionamiento, alcanzando á tener en este momento 12 bujías; es decir, un aumento de intensidad luminosa representado por el 20 % de la intensidad nominal.

Después de trescientas horas, comenzó á disminuir nuevamente, pero se observa que la disminución es menos acelerada que el aumento durante el primer período, de manera que en vez de tener á las seiscientas horas una intensidad luminosa igual á la inicial, tiene sobre ella un exceso, hasta que

á las 800 horas señala el mismo número de bujías que al principio. Desde este momento la intensidad comienza á ser menor que la inicial y continúa la disminución hasta que á las 1.800 horas desciende á ocho bujías solamente.

La lámpara B comenzó á funcionar con una intensidad inferior á la nominal, teniendo solamente 8 bujías; á las 300 horas aumentó hasta 10 bujías, y á partir de este momento vuelve á descender nuevamente, siendo esta disminución mucho más lenta que la observada en la lámpara A; á las 1.000 horas la intensidad luminosa corresponde á las 8 bujías iniciales. Después de 1.000 horas, el descenso continúa por debajo de la intensidad inicial, y á las 2.700 horas tiene apenas 6 bujías, es decir un 20 % menos que al principio ó un 40 % inferior á la nominal.

A continuación pueden verse las curvas que representan los diversos períodos de iluminación de una lámpara:

CURVAS DE LA INTENSIDAD LUMINOSA Y DEL CONSUMO ESPECÍFICO  
CON RELACIÓN AL VOLTAGE.—DIVERSOS PERÍODOS DE  
FUNCIONAMIENTO.

LÁMPARAS DE 25 VOLTS Y 10 BUJÍAS.

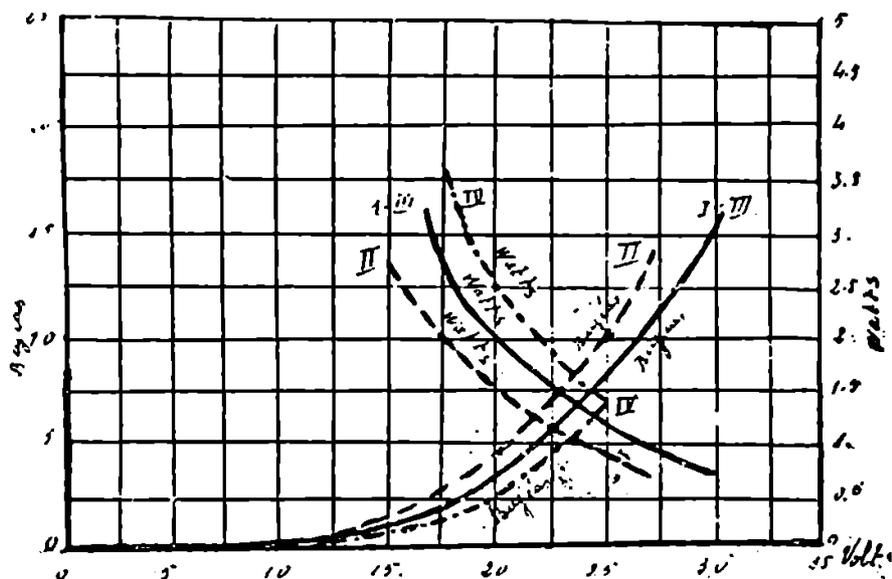


Fig. 5.

La curva I corresponde á las 300 primeras horas de funcionamiento. La curva II representa las variaciones de la intensidad luminosa desde 300 horas hasta 1.000. La III desde 1.000 horas de funcionamiento hasta 2.700. La IV desde 2.700 horas en adelante.

Se observa que en las primeras 300 horas la intensidad luminosa aumenta considerablemente; este aumento es debido á que, al fabricar el filamento, se transforman los óxidos del metal al estado coloidal y se les hace pasar al estado metálico por la acción de la corriente eléctrica. Esta reducción no es total y entonces se explica que al someter el filamento nuevamente á la acción de la corriente, la reducción se completa durante las primeras 300 horas, después de las cuales funciona la lámpara de la misma manera que si se hubiera puesto en uso una lámpara en la cual al fabricarla, la reducción al estado metálico hubiera sido completa. Esta incompleta reducción es conveniente, porque aumenta en 300 horas la duración útil de las lámparas; de manera, que la intensidad luminosa empieza á descender recién en el tercer período de funcionamiento, ó sea después de 1.000 horas.

En el diágrama anterior puede verse que la curva I y la III coinciden totalmente.

Desde 1.000 horas en adelante comienza la intensidad luminosa á ser inferior á la intensidad inicial, y á las 2.700 marca ya un mínimun de luz; se puede considerar entonces, llegado el momento de sustituirla por otra.

### **Tara en watts por bujía.**

La fabricación de estas lámparas con un consumo adecuado se nos presenta, á primera vista, como una operación sim-

ple; sin embargo, ha dado lugar á más de una sorpresa á los que, habiendo fabricado lámparas que consumían un watt por bujía, se encontraron con que después de algunas horas de uso, la intensidad luminosa obtenida no correspondía, ni siquiera se aproximaba, á la que debía alcanzar la lámpara en cuestión.

Estudiado el punto y después de infinidad de investigaciones, se observó que en todas las lámparas á filamento metálico se disminuye el consumo específico en las 300 primeras horas de funcionamiento; de esto se deduce, que las que han sido exactamente taradas al consumo de 1 watt por bujía, funcionarán, después de 200 ó 300 horas, á 0,9 watts y aún á menos, razón por la cual, la intensidad luminosa no puede equivaler á la cantidad de luz que produciría la misma lámpara, si consumiera siempre un watt por bujía. Además, la tensión de la corriente en las instalaciones eléctricas no es en todo momento la misma; ella varía casi constantemente por infinidad de razones que es inútil mencionar. Esta variación de la tensión eléctrica, por más que en muchos casos esté comprendida entre límites muy estrechos, en otros no sucede lo mismo é influye poderosamente sobre el consumo de energía.

Algunas veces, cuando se ha calculado que las variaciones de voltage son pequeñas y casi constantes, se puede emplear lámparas en las cuales se ha arreglado el consumo en vatts, en forma tal, que permanezca invariable aún á la acción prolongada de la corriente. Si, por ejemplo, se ha medido esta variación de la tensión eléctrica, y de las experiencias llevadas á buen término se deduce que el potencial aumenta, las lámparas que conviene colocar en esa instalación deben estar fabricadas para un consumo inferior al normal, en cuya forma la lámpara tendrá una duración conveniente. De ma-

nera, que obedeciendo á las razones expuestas, se hace difícil la fabricación de lámparas cuyo rendimiento corresponda precisamente al que conviene á la instalación, ó mejor dicho, á las diversas instalaciones á que se destinan. Sin embargo, se ha conseguido últimamente, atenuar casi completamente esta dificultad. Digo casi completamente, porque nunca se podría fabricar lámparas sujetas á las variaciones de tensión de la corriente, máxime cuando estas variaciones no son siempre constantes. Solamente en las variaciones pequeñas no presentarían este inconveniente las lámparas eléctricas incandescentes en general. La dificultad desaparece, pues, en su mayor parte, tarando las lámparas para un consumo de energía mayor al que deben tener; en esta forma, por ejemplo, cuando se quiere fabricar lámparas que deban consumir en la práctica 1 watt por bujía, se las fabrica de modo que correspondan á 1.1 watts. Después del primer período de 300 horas de funcionamiento, el consumo específico será solamente de 1 watt por bujía, que permanecerá constante durante todo el tiempo de duración útil de la lámpara.

En las grandes fábricas de lámparas de esta clase, han adoptado el sistema de calcular siempre, para cada grupo que van á contralorear, el diagrama del voltage de una noche entera; con esta prueba, al adoptar la instalación de las lámparas á filamento metálico, se conoce ya el voltage más conveniente para su buen rendimiento. Tomando, entonces, la precaución de ensayar las lámparas antes de colocarlas á la venta, no se tropieza con ningún inconveniente al ponerlas en uso y las instalaciones funcionan discretamente, realizando la economía que resulta del uso de estas lámparas, cuyo consumo específico es, como se ve, tan reducido.

### Duración.

De lo expuesto anteriormente y de las curvas precedentes se deduce que si se aumenta la tensión de la corriente eléctrica de una instalación para el alumbrado, no solamente se obtiene una intensidad luminosa mayor en las lámparas incandescentes, sino que ésta aumenta en una relación más elevada que la potencia absorbida.

El rendimiento de una lámpara crece, como se ve, con la tensión. Siendo entonces que con un mayor voltage en las extremidades de los conductores, se aumenta la intensidad luminosa, lo primero que se nos ocurriría, pues, sería hacer funcionar las lámparas con una corriente de tensión elevada; pero resulta que al mismo tiempo que la producción de luz aumenta con la tensión, la duración de las lámparas incandescentes disminuye considerablemente. Si se somete, entonces, un grupo de lámparas idénticas á tensiones diferentes, se observa que la duración de cada una de ellas es menor para las tensiones más elevadas; de manera, que si se someten lámparas idénticas á tensiones diferentes, tomadas en una forma tal, que vengán á estar en escala creciente, se verá que se apagará primero aquella sometida á una tensión mayor, luego le seguirá la de tensión más próxima y así sucesivamente, hasta que la última en extinguirse será la de tensión menor. La duración total está, pues, en razón inversa de la tensión de la corriente.

La prueba de duración se puede hacer siguiendo uno de los procedimientos siguientes:

1.º Se hace funcionar un cierto número de lámparas incandescentes, en las condiciones convenientes para su uso (cada

lámpara lleva señalada su característica), hasta que se note una pérdida en la intensidad luminosa, equivalente á un 25 por ciento de la intensidad nominal de cada lámpara. Durante este funcionamiento, se ensaya de tiempo en tiempo al fotómetro la intensidad luminosa que tienen las lámparas en prueba y se anotan entonces las pérdidas que estas lámparas señalan en el tiempo transcurrido de una prueba á la otra. Cuando se observa que la pérdida de intensidad ha aumentado hasta el 25 % señalado hace un momento, se anota el número de horas que han estado encendidas y se da por terminada la operación. Es claro que esta prueba ha sido hecha con una corriente cuya tensión corresponde á la característica de la lámpara, de manera que en lámparas fabricadas para funcionar bajo tensiones diferentes, las pruebas deben limitarse únicamente á la tensión que corresponde á cada lámpara.

2.º Como las lámparas á filamento de tungsteno tienen una duración de 2.500 y hasta de 2.800 horas, el método anterior no resulta conveniente, porque cada prueba llevaría casi cuatro meses de tiempo, lo cual es poco práctico, pues habría que tener las lámparas en depósito todo ese tiempo sin poder colocarlas á la venta.

Por esa razón, se emplea generalmente un procedimiento llamado *método acelerado*.

Este procedimiento consiste en lo siguiente: Se calcula la curva de la intensidad luminosa y del consumo específico de la lámpara en examen, con relación á su voltage, hasta que alcance la tensión nominal de dicha lámpara. Llegado á este punto, se aumenta de un décimo la tensión nominal y se mantiene así durante seis minutos, pasados los cuales se aumenta de otro décimo, manteniéndola nuevamente seis minutos; se sigue aumentando la tensión cada período de seis

minutos, de manera que al fin del décimo período habrá pasado una hora y la lámpara estará sujeta á una tensión doble de la inicial. En este momento se detiene la alimentación.

Las lámparas que superan este décimo período sin anularse, pueden considerarse buenas y bien construídas.

Después de esta prueba de una hora, suele sometérselas á otra complementaria que consiste en hacer disminuir un décimo de la tensión nominal por cada período igual á los anteriores, hasta que al cabo de la segunda hora la tensión corresponda á la nominal. Esta segunda curva de retroceso, si se quiere llamarla así, debe corresponder exactamente á la primera. El procedimiento viene luego á controlarse con la duración efectiva que las lámparas presentan en la aplicación industrial de aquellas que han resistido al doble voltage obtenido aumentando  $\frac{1}{10}$  de tensión por períodos de seis minutos. Todas las lámparas que resistieron á la prueba acelerada, han resistido también en la práctica y la duración correspondiente ha coincidido ó por lo menos se ha acercado mucho á la duración nominal.

Esta prueba puede aplicarse indistintamente á las tres clases de lámparas en que se ha dividido á éstas, de acuerdo con las diversas secciones del filamento.

Únicamente las lámparas de tensión elevada no han resistido la prueba acelerada, pero esto se comprende por aquello de que las lámparas de baja tensión tienen mayor duración que las de tensión elevada. Sin embargo, en la mayoría de los casos, este fracaso de las lámparas á voltage elevado al ser sometidas á la prueba acelerada, se debe á defectos de construcción, pues, el filamento se destaca del pie de sostén, en ambas extremidades, sin que la lámpara se ennegrezca ni se queme el filamento. Este hecho constituye la parte débil de la aplicación de las lámparas modernas á

incandescencia, pues, la unión del filamento á la base del cuello está lejos de ser sólida, razón por la cual, en los voltajes superiores á 110 ó 120 volts, la resistencia que éstos ofrecen es muy limitada, y pasada ella, el filamento se separa en sus dos extremidades de los puntos de unión y la lámpara queda fuera de uso antes de haber perdido su intensidad luminosa. Seguramente, este defecto de funcionamiento á alta tensión, consistiendo únicamente en una deficiente construcción de las lámparas incandescentes, irá desapareciendo á medida que la industria progresa, hasta conseguir una completa estabilidad del filamento. Conseguido esto, el problema de las altas tensiones quedaría resuelto y todas las lámparas quedarían en condiciones de resistir la prueba acelerada y por consiguiente con mayor razón, la aplicación práctica en la iluminación.

La prueba acelerada clasifica, pues, las lámparas incandescentes, en buenas y malas; ó mejor dicho, puede hacerse una tercera división que sería la que comprende á las lámparas que han perdido parte de su intensidad luminosa en un tiempo menor al señalado por la prueba; este tipo de lámparas puede clasificarse como medianas.

Algunas de las lámparas al ser sometidas á la prueba acelerada, además de superar los 10 períodos, se mantienen iluminadas con doble voltage y con consumo específico de 0.2 Watts.

A continuación pueden verse algunas curvas de resistencia á la prueba acelerada de las lámparas á filamento de tungsteno (1):

---

(1) Pruebas presentadas á la Associazione Utenti Energia Elétrica por la Comp. «Cooperativa Lampadine».

CURVAS DE LA INTENSIDAD LUMINOSA Y DEL CONSUMO ESPECÍFICO  
CON RELACIÓN AL VOLTAGE.

LÁMPARAS «TUNGSTENO» DE 25 VOLTS Y 25 BUJÍAS.

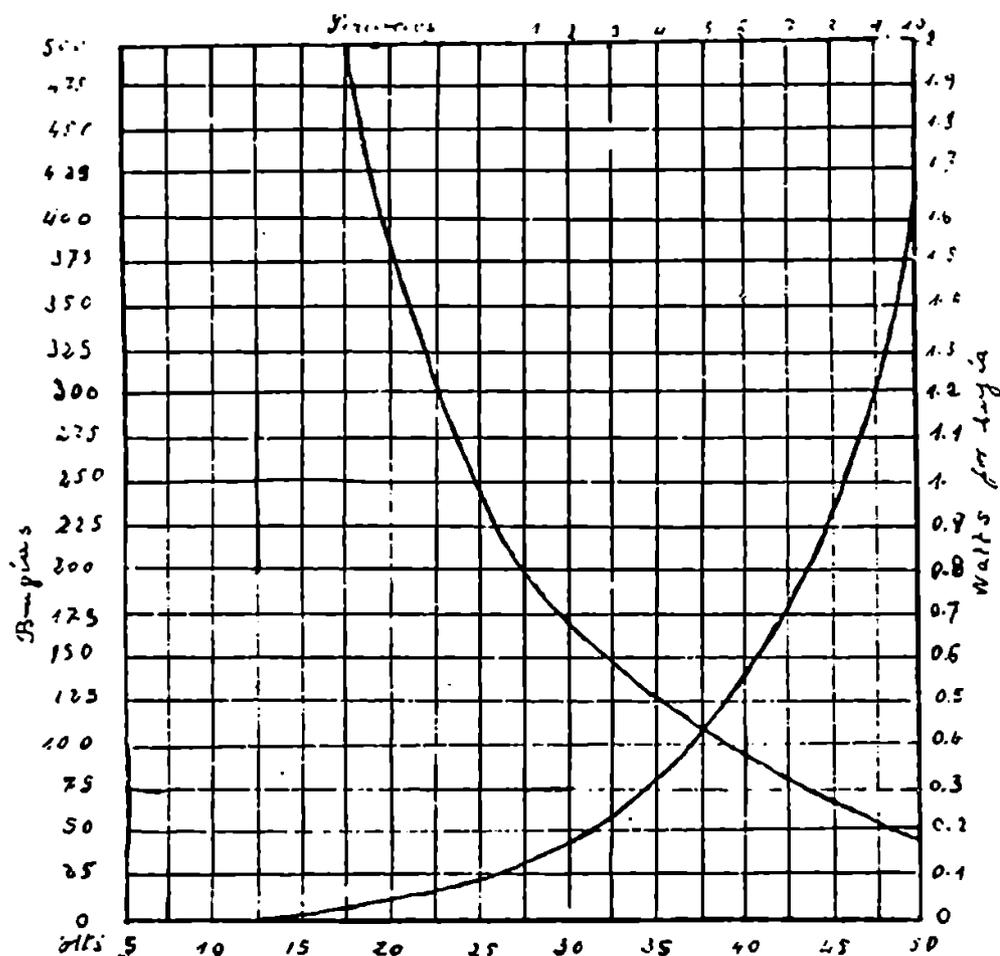


Fig. 6.

CURVAS DE LA INTENSIDAD LUMINOSA Y DEL CONSUMO ESPECÍFICO  
CON RELACIÓN AL VOLTAGE.

LÁMPARAS «TUNGSTENO» DE 45 VOLTS Y 25 BUJÍAS.

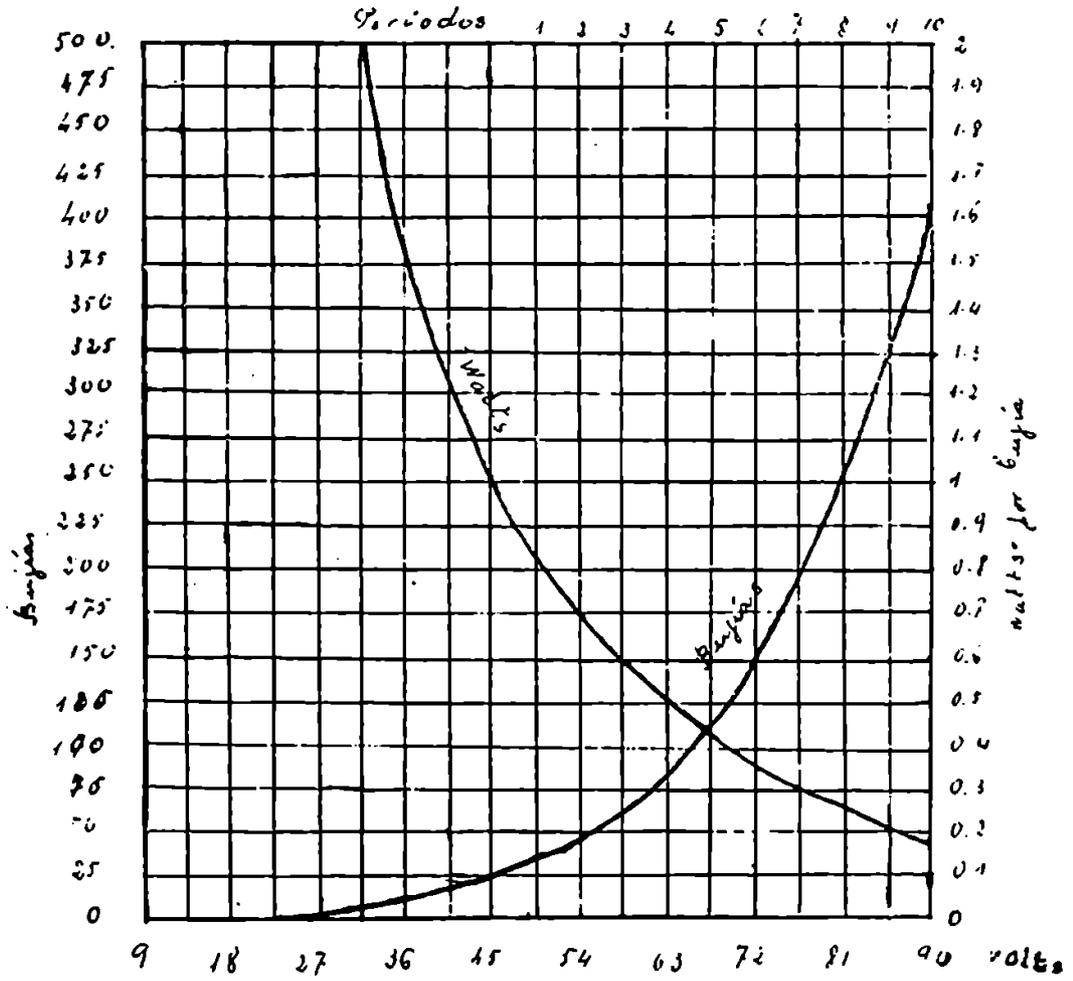


Fig. 7.

CURVAS DE LA INTENSIDAD LUMINOSA Y DEL CONSUMO ESPECÍFICO  
CON RELACIÓN AL VOLTAGE.

LÁMPARAS DE «TUNGSTENO» DE 80 VOLTS Y 80 BUJÍAS.

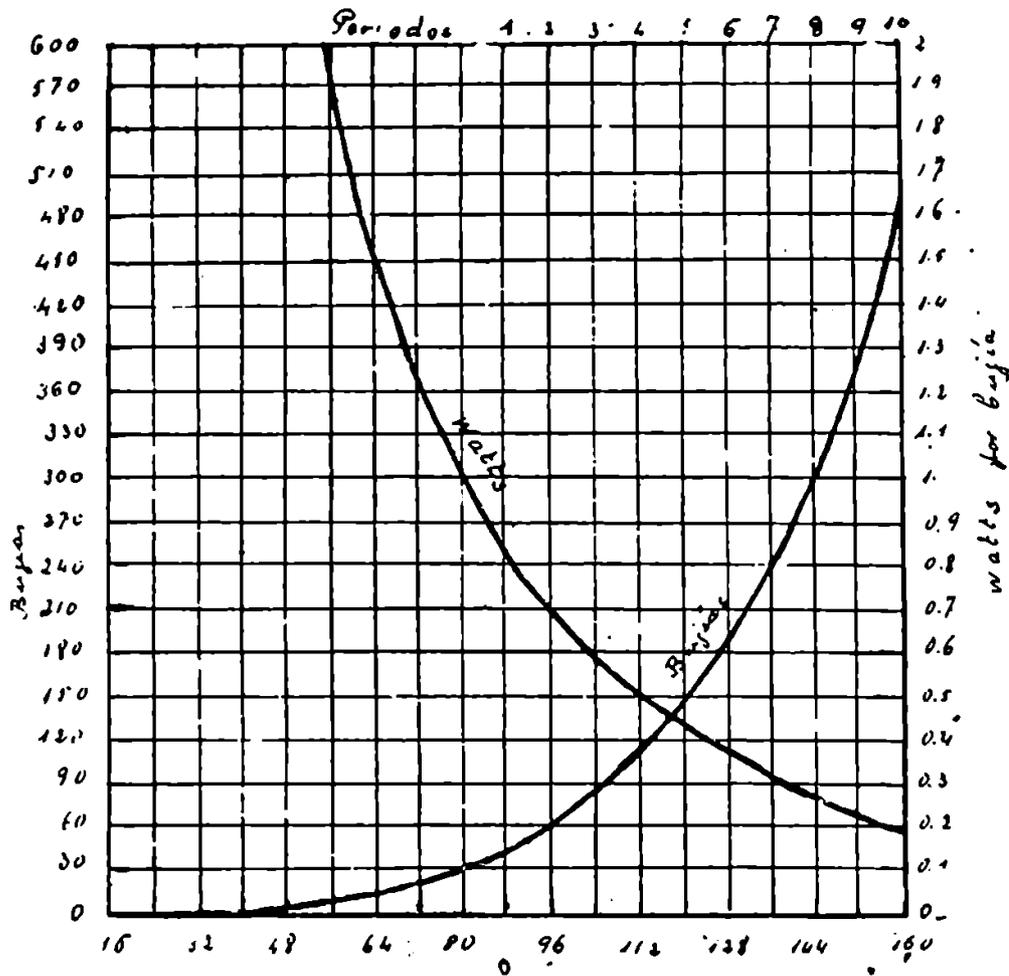


Fig. 8.

CURVAS DE LA INTENSIDAD LUMINOSA Y DEL CONSUMO ESPECÍFICO  
CON RELACIÓN AL VOLTAGE.

LÁMPARAS «WOLFRAM» DE 115 VOLTS Y 40 BUJÍAS.

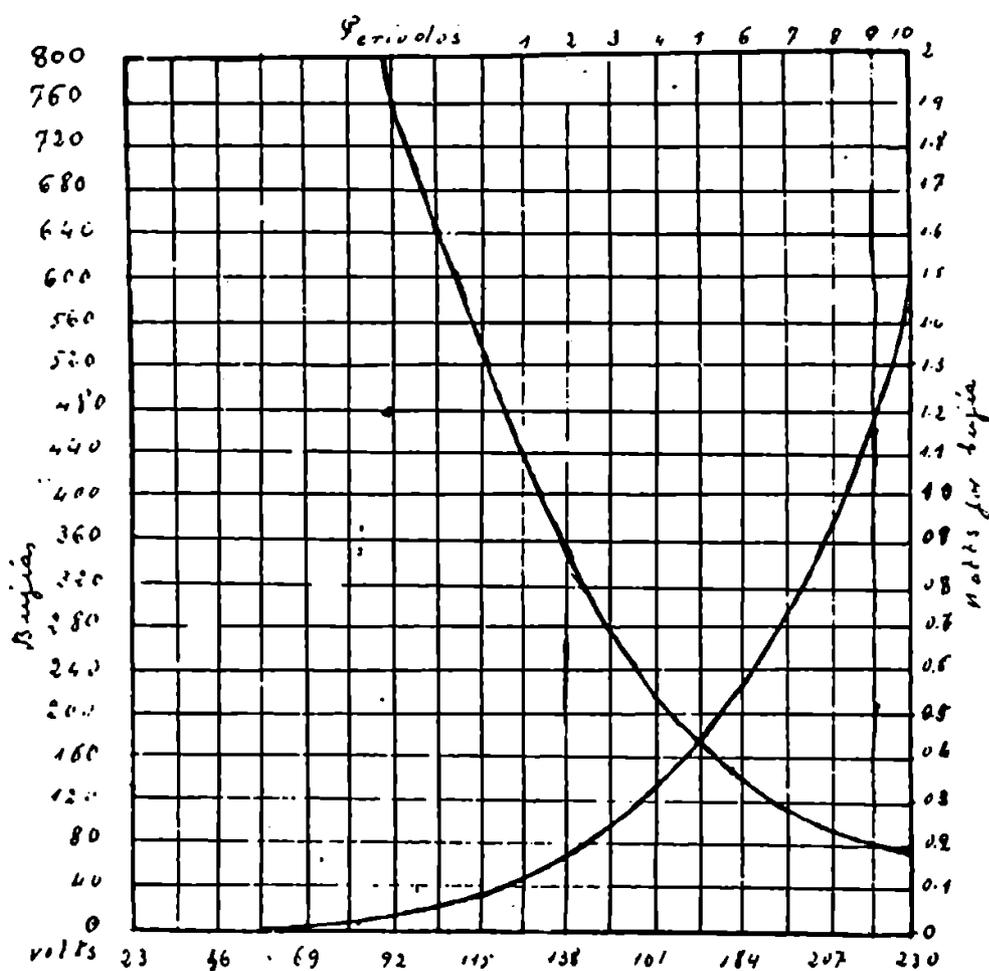


Fig 9.

### Datos comparativos.

En varios puntos de este capítulo, al referirme á las lámparas eléctricas incandescentes, he citado indistintamente las lámparas á filamento metálico y las de filamento de tungsteno. Esto no quiere decir que en todos los casos, las propiedades de éste sean las mismas que las de los filamentos metálicos en general, sino únicamente que ciertas propiedades son comunes á todos ellos, mientras que otras son particulares al tungsteno.

Estas propiedades individuales son las que hacen que las lámparas eléctricas á base de este metal, sean superiores en mucho á las demás, incluyendo entre éstas también á las lámparas á filamento de carbón.

Sin embargo, creo insuficientes los datos apuntados para demostrar la superioridad de las lámparas de tungsteno sobre todas las demás, por cuya razón voy á reunir los datos más importantes referentes á cada clase de ellas, lo mismo que las ventajas é inconvenientes que presentaría el empleo de las mismas.

Las lámparas á filamento de carbón de 16 bujías y de un consumo específico de 3,5 Watts funcionando á 110 volts, tienen una duración máxima de 800 horas, después de las cuales la intensidad luminosa ha disminuido en un 25 % de la intensidad inicial y por lo tanto debe considerarse fuera de uso.

Como en Buenos Aires el Kilo-Watt cuesta \$ 0.36 <sup>m</sup>/<sub>n</sub>, el gasto que ocasiona una lámpara de la duración señalada, estaría representada por:

$$\$ 0.00036 \times 16 \times 3.5 \times 800 = 16.12 \$.$$

Funcionando bajo tensiones diferentes, se puede, en lámparas á intensidad luminosa inferior, hacer aumentar la duración; así, por ejemplo, se ha conseguido hacer efectiva por más de 3.600 horas la intensidad inicial de las lámparas á carbón pero estas se hacen desechables debido á la baja intensidad y al enorme consumo específico que experimentan.

Haciéndolas funcionar á 110 volts y variando el consumo, la duración de las lámparas á carbón es también diferente, como puede verse en el gráfico siguiente (1):

DURACIÓN DE LAS LÁMPARAS DE CARBÓN SEGÚN EL CONSUMO ESPECÍFICO.

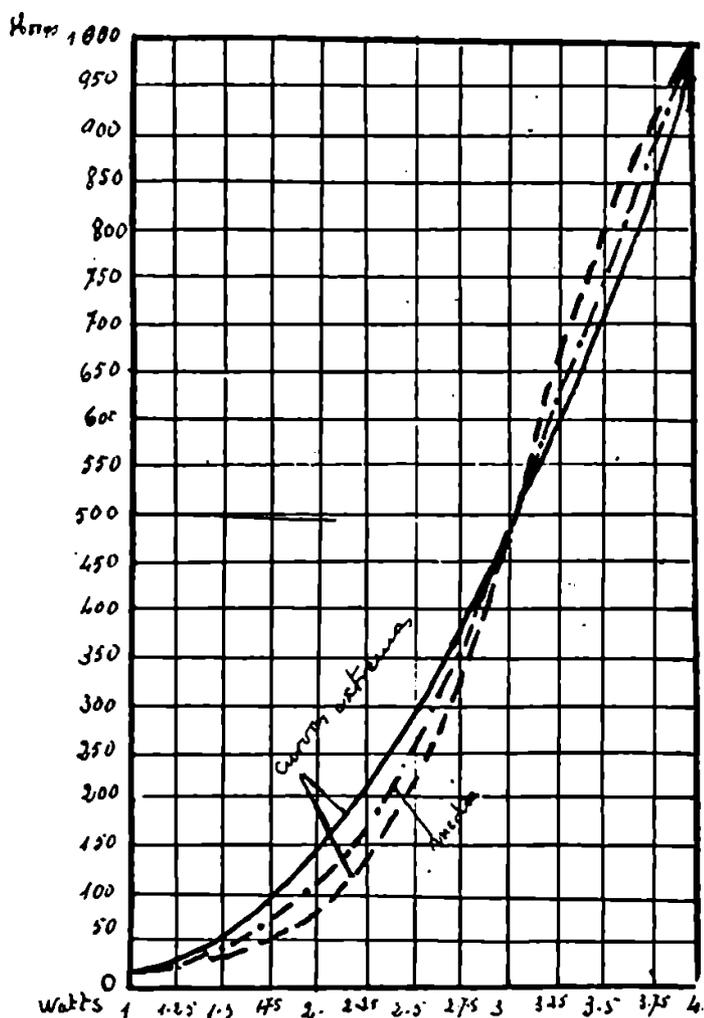


Fig. 10.

(1) G. Mantica, pág 94.

Las lámparas con filamento de osmio presentan la dificultad de ser muy frágiles, de manera que la ruptura debida al choque ó muchas veces al simple movimiento de éstas, acusa un porcentaje muy elevado; además, el osmio á la temperatura de incandescencia sufre una transformación casi completa en sus propiedades físicas, haciéndose extremadamente quebradizo. Por otra parte, aunque se consiguiera eliminar este inconveniente, las lámparas á filamento de osmio nunca podrían ser universalmente empleadas, á causa 1.º de su alto precio, y 2.º de la dificultad, ó mejor dicho, imposibilidad de tenerlo en las cantidades que serían necesarias para responder al pedido que de ellas se hiciera.

Las pocas lámparas que se han puesto en uso han fracasado debido á la extrema fragilidad del filamento, por la acción del pasaje de la corriente. Sin embargo, si se recorren los trabajos publicados al respecto nos encontramos con que las lámparas de osmio reúnen condiciones óptimas para ser utilizadas en la práctica con resultados satisfactorios; esto se explica, porque en las experiencias se tienen muchas precauciones que es imposible seguir en la práctica.

Los resultados obtenidos por varios experimentadores, dan para las lámparas á filamento de osmio, una duración de cerca de 1.500 horas y un consumo de 2 watts por bujía. Por su punto de fusión elevado (aproximadamente  $2.500^{\circ}$ ), su muy débil resistividad y su rendimiento luminoso también elevado, el osmio se prestaría ventajosamente á la confección de lámparas portátiles con acumulador, pero se nos presenta siempre el inconveniente de su poca duración á causa de la fragilidad de los filamentos.

Las lámparas con filamento de tántalo son de mejor aplicación que las de osmio, pues, si bien es cierto que su punto de fusión es algo inferior al de éste ( $2.250^{\circ}$ ), el tántalo no tiene la

propiedad de ser quebradizo á la temperatura ordinaria; al contrario, su resistencia mecánica es considerable: 93 kilogramos por milímetro cuadrado (la de un buen acero no pasa de 80); de esto resulta que la elaboración de los filamentos es sumamente cómoda, empleándose para la fabricación de las lámparas, filamentos de 0.035 mm. á 0.05 mm. de diámetro. Una lámpara de 25 bujías para ser empleada á una tensión de 110 volts, necesita un filamento de 50 cms. de longitud y de un diámetro de 0.05 mm.

Para otras intensidades luminosas, las dimensiones varían con el voltage:

Intensidad luminosa	Volts	Longitud del filamento	Sección
10 bujías	40	24.5 cms.	0.05 mm.
12 id	50	30 id	id
17 id	70	40 id	id
20 id	80	50 id	id
27 id	110	70 id	id
42 id	170	100 id	id
55 id	220	130 id	id

El tántalo presenta, como el osmio, la propiedad de ablandarse por la acción de la corriente; además, despues de 200 á 300 horas de funcionamiento, el filamento pasa á ser completamente quebradizo, tanto que el choque más insignificante basta para que la rotura se produzca.

En las lámparas de carbón la resistencia del filamento al pasaje de la corriente, en caliente, es igual á la mitad de su resistencia en frío; en las de osmio, es igual á  $\frac{1}{4}$ ; en cambio en las lámparas con filamento de tántalo esta resistencia es 5 veces superior, es decir, que la resistencia en caliente es mucho mayor que la resistencia en frío. Esta propiedad, que al parecer no presenta ningún inconveniente al buen funcionamiento de las lámparas de tántalo, es al contrario un factor

muy importante que contribuye en este caso al desmerecimiento de ellas. Por efecto de este aumento de resistencia se produce lo que los franceses llaman «coup-de-fouet» y que para evitarlo es indispensable colocar una resistencia en el interruptor de la lámpara.

La duración es variable para los distintos tipos de lámparas de tántalo: en las de 1.7 á 2 watts de consumo por bujía, se observa un máximo de 500 horas de funcionamiento regular ó duración útil, que se aumenta á 1.000 horas si el consumo específico es superior á 2.2 watts. Como se ve, también el empleo de las lámparas á filamento de tántalo ofrece graves inconvenientes en la práctica, porque si bien es cierto que la cantidad de luz emitida es en alto grado superior á la que se obtiene con las lámparas de carbón, su uso resultaría poco económico al par que muy incómodo, debido á las condiciones precedentemente expresadas.

Las lámparas de zirconio y de iridio no presentan tampoco mayores ventajas, 1.º porque los filamentos resultan muy quebradizos, y 2.º porque las cantidades de ambos elementos que existen ó se conocen, son muy pequeñas y no alcanzarían á responder al pedido que de las lámparas se hiciera.

No pasa lo mismo con las lámparas de tungsteno. La gran cantidad de mineral existente en el globo y principalmente aquí en la República Argentina, hacen de este metal, el más á propósito para el empleo en la fabricación de filamentos para lámparas á incandescencia.

Además, su alto punto de fusión (2.850°) lo favorece para este uso, siendo, entre los metales, el que mejor se presta á la confección de los filamentos.

La falta de un procedimiento de fabricación perfecto, hace que el dominio de las lámparas de tungsteno no sea

mayor al actual, pues un cierto número de lámparas se rompen al ser transportadas y otras al ser puestas en uso.

Con todo eso, aún queda una economía en el empleo de estas lámparas, porque hay que tener presente que el consumo es cuatro veces menor que en las lámparas de carbón.

Unase á ésto la duración de 2.500 horas que presentan como término medio y se verá que, aún en el caso de que se rompa un 30 % de lámparas, resulta provechoso su empleo. (La rotura máxima es de 10 % de las lámparas).

Los precios de las diferentes lámparas de 16, 25, 32 y 50 bujías son:

LÁMPARAS Á FILAMENTO DE CARBÓN:

TENSIÓN DE 110 VOLTS.		TENSIÓN DE 220 VOLTS.	
De 10, 16 y 32 bujías.	c/u \$ 0,45	De 16, 25 y 32 bujías.	c/u \$ 0,60
De 50 bujías.....	c/u \$ 1,20	De 50 bujías.....	c/u \$ 1,55

LÁMPARAS Á FILAMENTO DE TUNGSTENO, TÁNTALO, OSMIO, ETC.:

TENSIÓN DE 110 VOLTS.		TENSIÓN DE 220 VOLTS.	
De 16, 25, 32 y 50 bujías.	c/u \$ 2,85	De 32 y 50 bujías....	c/u \$ 3,50

El gasto que ocasiona cada una de ellas sería:

CONSUMO (1):

En 1 hora.	{	Lámpara de carbón de 50 bujías	× 3,5 Watts	× \$ 0.00036 m/n	= \$ 0.063
		Id. de tántalo de 50 bujías	× 2,2 Watts	× \$ 0.00036 m/n	= \$ 0.089
		Id. de tungsteno de 50 bujías	× 1 Watts	× \$ 0.00036 m/n	= \$ 0.018

(1) El kilowatt hora vale: \$ 0.36 m/n.

En 1.000 horas de uso, el gasto sería: \$ 63, 39 y 18 respectivamente.

La duración media es la siguiente:

Lámparas de carbón.....	=	800 horas.
Lámparas de tántalo.....	=	1.000 horas.
Lámparas de osmio.....	=	1.300 horas.
Lámparas de tungsteno.....	=	2.500 horas.

Las diferencias de intensidad y consumo específico pueden observarse en el gráfico siguiente (fig. 11) en que están representadas las curvas de las intensidades luminosas y el consumo específico con relación al voltage de las lámparas de carbón, tántalo y tungsteno.

CURVAS DE LA INTENSIDAD LUMINOSA Y DEL CONSUMO ESPECÍFICO CON RELACIÓN AL VOLTAGE.

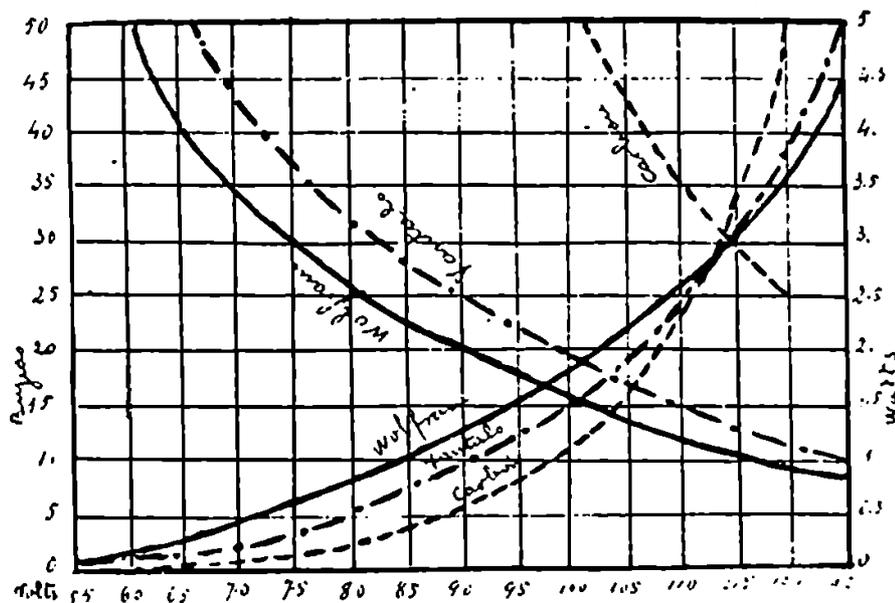


Fig. 11.

Lámpara de tántalo	110	volts	—	25	bujías	—	1.5	Watts.
» de carbón	110	»	—	25	»	—	3.5	»
» de tungsteno	110 - 115	»	—	32	»	—	1-1.2	»

Lo mismo puede verse en el cuadro á continuación, en que están las intensidades y consumos específicos correspondientes á los tres tipos de lámparas anteriores para diferentes tensiones:

Tensión	Carbón		Tántalo		Tungsteno	
	Bujías	Watts esp.	Bujías	Watts esp.	Bujías	Watts esp.
80	2	20	6	3,5	8	2,7
85	8	16	7,5	2,8	10	2,8
90	5	11	10	2,5	13	2
95	7	8,5	13	2,3	16	1,8
100	11	6	16	1,9	19	1,6
105	16	4,5	20	1,7	23	1,3
110	24	3,5	25	1,5	28	1,1
115	34	3	31	1,3	32	1
120	50	2,5	39	1,2	36	0,9

De las tres clases de lámparas eléctricas, á simple vista aparece la de filamento de tungsteno como superior, porque para el mismo voltage produce mayor cantidad de luz, con un consumo específico mucho menor que las otras dos.

En el caso en que la red eléctrica está atravesada por una corriente cuya tensión es de 110 volts, las lámparas de carbón producen 24 bujías consumiendo 3,5 watts por bujía, las de tántalo 25 bujías y 1,5 watts de consumo específico, mientras que las de tungsteno señalan 28 bujías y 1,1 watts de consumo de electricidad por bujía.

Aún nos queda por ver algunas otras propiedades importantes de las lámparas á filamento de tungsteno, propiedades

que las hacen aún más ventajosas para el empleo en las instalaciones de alumbrado:

1.º Las lámparas á filamento metálico (y especialmente las de tungsteno por tener un consumo de energía menor) mantienen en equilibrio casi perfecto á la red conductora de la corriente eléctrica, ó red de distribución, pues, se sabe que cuanto menor es el consumo, tanto menores son las pérdidas en Ohms en los conductores, resultando de ésto que la red permanece siempre en equilibrio.

Además, como funcionan á voltages menores que las lámparas á carbón, el coeficiente de esta pérdida de los conductores es proporcionalmente menor.

2.º Siendo casi indispensable que el funcionamiento de estas lámparas se haga con corriente á baja tensión, se desprende de ello otra consecuencia favorable y es una mayor seguridad en la instalación, pues, con voltages poco elevados, es difícil que se produzcan incendios y demás incidentes que tan frecuentemente se producen en las instalaciones que actualmente existen en el país.

Por un simple cálculo podemos darnos cuenta de la economía que produciría la sustitución de una cantidad de lámparas de carbón por igual número de lámparas de tungsteno:

Sean por ejemplo, 500 lámparas de carbón de 16 bujías que van á ser sustituidas por las segundas.

500 lámparas á 16 bujías = á un total de 8000 bujías en la unidad de tiempo.

$$8.000 \text{ bujías por } 3,5 \text{ watts c/u} = 28.000 \text{ watts.}$$

Suponiendo que funcionen á 110 volts, se tendrá:

$$\frac{28.000 \text{ Watts}}{110 \text{ Volts}} = 254 \text{ Ampères.}$$

Con 500 lámparas de tungsteno á 16 bujías se tiene en total 8.000 bujías como en el caso anterior; pero aquí cada bujía consume 1 Watt, de modo que:

$$8.000 \times 1 = 8.000 \text{ Watts.}$$

Si se elije una tensión de 55 Volts, que es la que se usa para lámparas de 16 bujías hasta 50, se tiene:

$$\frac{8.000 \text{ Watts}}{55 \text{ Volts}} = 145,5 \text{ Ampères.}$$

De modo, que la sustitución viene á reducir casi á una cuarta parte la energía necesaria al funcionamiento de la instalación, pues, al mismo tiempo que la carga en Ampères se reduce casi á la mitad, la pérdida en volts en los extremos de los conductores pasa á ser también igual á la mitad.

La disminución de potencial garantiza también la buena conservación de las instalaciones.

NOTA.—El empleo del tungsteno en la iluminación se ha generalizado muchísimo, tanto que se fabrican ahora carbones para lámparas de arco con mechas de tungsteno, con el objeto de hacer más intensa la luz y darle un color más blanco.

---

---

## CONCLUSIONES.

---

### PARTE GEOLÓGICA.

El mineral wolframita, de la mina «Los Cóndores» de la Sierra de San Luis, pertenece á la variedad igualmente rica en óxidos de hierro y de manganeso, cuya composición es muy semejante en toda la extensión de la veta.

### PARTE GENERAL.

No se ha podido obtener aún el óxido azul y el bióxido de tungsteno al estado de pureza; contienen siempre cantidades más ó menos considerables de metal ú otros óxidos.

Las propiedades del tungsteno y sus óxidos varían con el método de obtención, lo que hace suponer que la estructura intermolecular de cada uno de ellos no sea igual en todos los casos.

### PARTE ANALÍTICA.

Los métodos de análisis y separación del ácido túngstico y del ácido silícico, muy numerosos por cierto, no ofrecen aún la exactitud requerida; sin embargo, dado el pequeño error que se comete empleando el método de separación por disolución del ácido túngstico en amoníaco, puede adoptarse éste como método de separación de ambos elementos.

El método de separación del niobio y tántalo de los demás elementos, basado en la completa insolubilidad en los álcalis sódicos del niobato y tantalato ácidos de sodio, da resultados satisfactorios.

PARTE APLICADA.

Las lámparas eléctricas incandescentes á filamento metálico, aplicadas á un conductor eléctrico, dan para un mismo consumo de electricidad, mayor rendimiento luminoso que las lámparas á filamento de carbón.

El tántalo y el osmio se prestan para la confección de estas lámparas, pero no son económicas, debido á la propiedad que tienen los filamentos de ambos metales, de hacerse quebradizos por la acción de la corriente eléctrica. En el wolfram, esta transformación es mucho menor. El consumo específico en las lámparas á filamento de tungsteno, es inferior al de todos los otros sistemas.

La gran cantidad de wolfram existente en las minas de este país, permitiría una elaboración barata y abundante de estas lámparas y dado el empleo, cada vez mayor que de ellas se hace, sería muy conveniente la implantación de una fábrica de lámparas eléctricas incandescentes á filamento de tungsteno.

F. AURELIO MAZZA.

---

En la ciudad de Buenos Aires, á los diez días del mes de Agosto de 1909, la comisión examinadora respectiva procedió á examinar la tesis presentada por el ex-alumno de Química, F. Aurelio Mazza, para optar al grado de Doctor y resolvió aceptarla.

*Eduardo Aguirre, Enrique Herrero  
Ducloux, Julio J. Gatti, Jacinto T.  
Raffo, Enrique Poussart, Horacio Da-  
mianovich, Guillermo Schaefer.*

---

0111

# FOENSA

## ÍNDICE.

	Pág.
Constitución geológica de la sierra de San Luis.....	17
Descripción del criadero «Los Cóndores».....	19
—————	
Tungsteno ó Wolfram.....	28
Carburo de tungsteno.....	40
Oxidos.—Generalidades.....	42
Bióxido de tungsteno.....	44
Oxido azul de tungsteno.....	51
Anhidrido tungstico.....	55
Acidos tungsticos.—Generalidades.....	65
Acido tungstico $H_2WO_4$ .....	66
Influencia del $H_2WO_4$ sobre los tartratos alcalinos.....	68
Acido metatungstico.....	70
Acidos para y pertungstico.....	71
Acido tungstico coloidal.....	72
Tungstatos.....	74
—————	
Análisis químico de la Wolframita.....	79
Dosage del anhidrido tungstico.....	85
Separación y dosage del anhidrido silícico.....	88
Acidos nióbico y tantálico.—Dosage.—Separación de los demás elementos.....	88
Determinación del óxido de hierro.....	89
•    •    •    •    manganeso.....	90
•    •    •    •    calcio.....	90
Análisis de la scheelita.....	91
Marcha á seguir en el análisis de la Wolframita.....	91
Composición de los minerales de tungsteno.....	98
Empleo del tungsteno en la iluminación eléctrica.....	95
Lámparas eléctricas á incandescencia.....	96
Fabricación de los filamentos á base de tungsteno.....	99
Colocación de los filamentos en las ampollas de vidrio.....	103
Consumo de electricidad... . . . . .	106
Tara en watts por bujía.....	118
Duración.....	121
tos comparativos.....	129
—————	
Conclusiones.....	189

000000