

## Tesis de Posgrado

# Métodos de análisis para la determinación del Wolfram

Wenzel, Carlos Guillermo

1922

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:**

Wenzel, Carlos Guillermo. (1922). Métodos de análisis para la determinación del Wolfram. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0145\\_Wenzel.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0145_Wenzel.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Wenzel, Carlos Guillermo. "Métodos de análisis para la determinación del Wolfram". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1922. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0145\\_Wenzel.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0145_Wenzel.pdf)

ESTUDIO CRITICO Y COMPARATIVO

de los

M E T O D O S D E A N A L I S I S

Para la

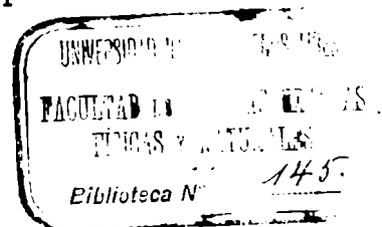
determinacion del Wolfram

—  
Composicion de algunos minerales Argentinos  
—

T E S I S

Presentada á la Facultad de  
Ciencias Exactas, Físicas y  
Naturales, para optar al Gra-  
do de Doctor en Química por  
el ex-alumno:

CARLOS WENZEL  
—



Buenos Aires

Junio

1922

## I - MÉTODOS DE EVALUACION DEL W.

### A.- Determinacion cuantitativa del W. en la Wolframita pura.

#### a - Métodos de insolubilizacion.

- 1° - Ataque húmedo.
- 2° - Disgregacion al  $\text{SO}_4\text{HNa}$ .
- 3° - Disgregacion al  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ .
- 4° - Método de Erlich.
- 5° - Descomposicion al S.
- 6° - Descomposicion por  $\text{HF} + \text{HCl}$
- 7° - Descomposicion como cloruro volátil.

#### b - Métodos de precipitacion.

- 1° - Disgregacion al  $\text{CO}_3\text{Na}_2$ .
- 2° - Ataque al  $\text{HCl}$  y precipitacion.
- 3° - Disgregacion al  $\text{Na}_2\text{O}_2$ .
- 4° - Digestion a la  $\text{Na}(\text{OH})$ .
- 5° -  $\text{Na}(\text{OH})$  en fusion.
- 6° -  $\text{CO}_3\text{Ca}$  y  $\text{ClNa}$ .
- 7° - Disgregacion al  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  y volumetria.
- 8° - Ataque al  $\text{HCl}$  y volumetria.

### B.- Metodos aplicables con ferrotungstenos y aceros puros.

- 1° - Método al  $\text{SO}_4\text{HNa}$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
- 2° - Ataque al Br.
- 3° - Método alcalimétrico.
- 4° - Ataque al  $\text{HCl}$  y disolucion al  $\text{CO}_3\text{NH}_4$
- 5° - Ataque al  $\text{SO}_4\text{HK}$ .

### C.- Determinacion del W. en soluciones puras.-

- 1° - Precipitacion por la alfa - naftilamina.
- 2° - Id por el  $\text{Cl}_2\text{Sn}$ .
- 3° - Id por aminas aromáticas.
- 4° - Id por el nitron.
- 5° - Método volumétrico.

## II - MÉTODOS DE SEPARACION DEL W. DE OTROS ELEMENTOS.

### II a - Análisis de Wolframita pura.

### II b - Separacion de elementos extraños considerados como impurezas.

A.- Análisis de minerales más ó menos pobres ó impuros.

- 1° - Ataque al HCl.
- 2° - Aplicacion de la cinconina.
- 3° - Observaciones sobre varios métodos.
- 4° - Análisis de Wolframita en presencia de molibdenita.
- 5° - Análisis de Wulfenita.
- 6° - Determinacion de W. y  $\text{SiO}_2$  en minerales.
- 7° - Determinacion del P. en minerales.
- 8° - Separacion del Sn.
- 9° - Determinacion del W en presencia de Va y Ti.

B.- Análisis de aceros.

- 1° - Separacion del Sn.
- 2° - Determinacion del W. y Cr en el acero.
- 3° - Id del W, Cr, Si, Ni, Mo y Va en aceros.
- 4° - Id del P. en aceros.

C.- Análisis de soluciones impuras de W.

- 1° - Separacion del Cu.
- 2° - Id del Sn.
- 3° - Id del Mo.
- 4° - Id de As y W.
- 5° - Id de As en presencia de P.
- 6° - Id de P y W.
- 7° - Id de  $\text{SC}_4$  y  $\text{WO}_4$
- 8° - Determinacion cuantitativa de ácido tungstico y  $\text{SiO}_2$ .
- 9° - W. en solucion con los grupos  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{S}(\text{NH}_4)_2$ .

D.- Análisis completo de un comun.

III - CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE EL Nb y Ta.

A.- Disgregacion.

- 1° - Fusion con  $\text{SO}_4\text{HNa}$ .
- 2° - Disgregacion con  $\text{HF}$ .
- 3° - Disgregacion con  $\text{Cl}_2\text{S}_2$ .

B.- Separacion del Ti del Nb y Ta.

- 1° - Método de fluoruros dobles.
- 2° - Fusion con  $\text{CCl}_3\text{Na}_2$  segun Marignac.
- 3° - Por volatilizacion.
- 4° - Por el ácido salicílico.

C. - Separacion de Nb y Ta.

- 1° - Segun el método de los fluoruros acbles
- 2° - Método de Weifs y Landecker.
- 3° - Determinacion volumétrica del Nb en presencia de Ta.
- 4° - Determinacion técnica segun Meimberg.

D. - Ensayos sobre Wolframita.IV - CONSIDERACIONES FINALES.

- 1° - Discusion de la fórmula.
  - 2° - Densidad de la Wolframita pura.
  - 3° - Procedencia.
  - 4° - Conclusiones.
  - 5° - Bibliografía.
- 
- 
- .

## ESTUDIO CRITICO Y COMPARATIVO

De los métodos de análisis para la determinación del Wolfram.

---

Composición de algunos minerales argentinos.

---

Para mejor crítica de los métodos los apliqué primeramente al mineral químicamente puro, para así obtener datos comparativos sobre el valor práctico de los métodos. Considero que de este modo he eliminado toda causa de error de índole extraña y los métodos que dan mal resultado con el mineral puro, difícilmente serán buenos en los casos en que se halle impurificado por otros elementos. Observación: Los minerales sobre los cuales he operado, fueron pues, perfectamente separados de toda impureza, de modo que todos los elementos determinados por el análisis deben ser considerado como los constitutivos de su fórmula química. En corroboración de lo dicho, puedo afirmar que en ningún caso se ha encontrado  $\text{Si O}_2$ , por lo cual achaco la  $\text{Si.O}_2$  encontrada en otros análisis de wolframita al hecho de haberse operado sobre material impuro.-

Una vez separados los cristales, negros y mas ó menos brillantes, bien limpios, los he porfirizado hasta que todo pasaba por el tamiz de seda. Este tamizaje es indudablemente un trabajo en gorrero pues es sumamente lento y conviene operar frotando el tamiz con otro trapo de seda; pero nos dá la garantía de la buena marcha de las ulteriores operaciones químicas.- Se evita así exponerse en caso de una disgregación incompleta á la duda de si la causa está en una mala porfirización. Una vez el polvo así obtenido, se guarda en un frasco cerrado.-

A.- METODOS DE EVALUACION DEL W. en la Wolframita.

a.- Métodos de insolubilizacion.

Llamo á todos aquellos en que, previo ataque, el W. es transformado en un cuerpo insoluble y así separado de los demás.-

1°- Ataque húmedo.

Me he guiado en este método, por el trabajo del Doctor H. Corti (1) operando como sigue:

0,5 gramos de mineral porfirizado en una cápsula de porcelana de 10 - 12 cm de diámetro, se cubren de 25 - 30 cc. de HCl concentrado. Se tapa la cápsula con un embudo y se deja hasta el día siguiente. Se calienta entonces á baño maria sin quitar el embudo y sobre anillo muy pequeño, á fin de que el ataque se efectue lentamente y el ácido disminuya lo menos posible. En esta forma se calienta en 3 horas, pasadas las cuales se raspa la cápsula con una varilla, se lleva al volúmen primitivo con más HCl conc. y sigue el calentamiento en la misma forma unas 2 á 3 horas mas, al cabo de cuyo tiempo el residuo es ya perfectamente amarillo. Se quita entonces el embudo, se oxida con 6 gotas de  $\text{HNO}_3$ , calienta media hora, agrega otras 6 gotas y se lleva á seco, siempre á baño maria.

Una vez á seco, se lleva á la estufa y se calienta á  $120^\circ$  por 2 horas. Esto tiene por objeto la insolubilizacion absoluta del ácido tungstico así como de la sílice, resultando también así la sílice menos soluble en los disolventes ulteriores. Se deja enfriar la cápsula, se agrega 10 cc HCl (1:1) y se digiere á baño maria, durante 15 minutos, agitando la cápsula de vez en cuando á fin de que el HCl moje bien el contenido. Luego se añade unos 150 cc de  $\text{H}_2\text{O}$

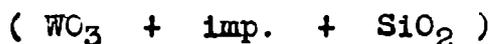
destilada, se agita y se deja reposar.-

( En el caso que al agregar el HCl (1:1) la masa haya formado una solución oscura, casi negra, hay que llevar á seco, agregar 10 cc HCl conc. llevar á seco agitando siempre bien de modo que el ácido moje todo el ppdo; se lleva nuevamente á seco y se opera como arriba, empezando con el HCl (1:1).)

Una vez que se ha depositado el ácido tungstico bien amarillento se decanta la solución á través de un filtro. La cápsula se llena de HCl 2%, se agita y reposa nuevamente (si la solución ha pasado turbia, se vuelve á filtrar y á la segunda filtración siempre pasa perfectamente límpida). La operación del lavado con HCl 2% se hace 3 veces, hasta que el líquido pase incoloro. La solución así obtenida, la llamo (b) y contiene en solución el Fe, Mn y Ca.

El residuo de la cápsula, se trata con  $\text{NH}_3$  1/5 y hacemos hervir para que el  $\text{WO}_3$  se disuelva bien y precipiten las sales de Fe y Mn, que hayan podido quedar sin disolverse en el HCl. Se filtra entonces por el mismo filtro anterior, recogiendo en una cápsula de platino tarada. Se trata 3 veces la cápsula y el filtro con  $\text{NH}_3$  2%, caliente y se recoge en la cápsula de platino.

Se evapora, calcina y pesa. El peso obtenido consta de



Se trata dos veces con F1H mas gotas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  evaporando y calcinando. Obtenemos así un peso que corresponde á  $\text{WO}_3 + \text{imp.}$

Las impurezas son debidas á vestigios de Fe y Mn que á menudo son arrastrados por el  $\text{NH}_3$ . Conviene pues, disolver el calcinado en soda, pasándolo previamente con la piseta á un vasito para evitar que la soda ataque al platino. Se hierve unos 5'- 10'

y la parte insoluble se separa por filtracion, lava con agua caliente, calcina y pesa, restándolo del peso anterior. Obtenemos así al  $WO_3$  puro.-

Nota 1: Entre las impurezas puede haber tambien vestigios de Nb y Ta, lo que se comprueba fácilmente por su solubilidad en  $FlH$  y  $H_2SO_4$  á calor suave operando sobre el calcinado de las impurezas. Naturalmente que su presencia es mas bien accidental, pues los Hidrogeles de Nb y Ta se consideran insolubles en  $NH_3$ . Sin embargo, casi los he encontrado aunque en mínima cantidad.-

He aplicado este método al mineral N° 11 obteniendo las siguientes cifras % :

75,52	75,48	
75,31	75,40	
75,50		lo que nos dá un térmi-

no medio de 75,44 %.-

Nota 2: Hutchin (2) efectúa el ataque al  $HCl$ , evapora á pequeño volumen, trata con  $HNO_3$ , digiere aun 5' - 10' sin que se llegue á seco y luego diluye á 100cc. Deja depositar y filtra. Sobre el residuo, repite el ataque, mientras que el filtrado se trata con  $NH_3$  caliente á ebullicion y luego se filtra. Por este método habria separado el Fe y Mn pero no el Ca, que quedaria en solucion así como en caso de haber  $SiO_2$  se formará  $SiO_2$  coloidal, de modo que á la solucion de tungstato de  $NH_4$  evaporada y calcinada habrá que hacerle las correcciones pertinentes, lo que alarga inutilmente el procedimiento. En el segundo tratamiento del residuo, innecesario operando como expliqué mas arriba, se opera de idéntica manera, presentándose pues,

las mismas objeciones.-

Nota 3 :El modo de operar en estos ataques húmedos muestran diferencias mas ó menos considerables segun los autores, variando las cantidades de HCl y HNO<sub>3</sub> usando en muchos casos AR., los tiempos de ataque, las temperaturas, el desecamiento, etc. Sobre el ataque al AR volveré mas tarde al ocuparme de los análisis del acero - tungstico. Solo puedo dejar constancia que para minerales concentrados como lo son los que he tratado, el método H al HCl es sencillamente insuperable. En cuanto á los minerales pobres, me ocuparé mas adelante.-

#### 2º- Disgregacion al SC<sub>4</sub>HK.

C, 5 gr y 3 - 4 gr de SC<sub>4</sub>HK en cápsula de platino, cubierta con tapa de cuarzo (para poder observar mejor la marcha) sobre pequeña llama, que no toque la cápsula. Despues de 15' mas ó menos se comienza á elevar poco á poco la llama, pero dejando transcurrir por lo menos 5' entre cada elevacion de temperatura,

El líquido una vez en franca ebullicion, se clarifica y es perfectamente transparente: la disgregacion ha terminado, bastando una temperatura que sea la mitad de la fuerza del mechero.

Despues de enfriar, se disuelve en agua. Se trata la solucion con 1 cc HNO<sub>3</sub> y se calienta hasta ebullicion, agraga 25cc HCl conc. y hierve 5' - 10' evapora á baño maria á pequeno volumen ( 3 cc ) teniendo cuidado de no llevar á seco, se agrega HCl 2 % y se digiere 15' á b.m. Reposo, filtra, lava al HCl 2%. Obtenemos así un residuo (a) de ácido tungstico y una solucion ~~XXXX~~

El residuo (a) se calcina y pesa, se hace la prueba al FlH y  $H_2SO_4$  para la sílice y finalmente se disuelve en soda al 10 % hirviendo, efectuando la solución en un vaso y no en la cápsula de platino. El residuo no disuelto se separa por filtración, lava con agua caliente, calcina, pesa y resta del peso anterior (a). Esta corrección hay que hacerla, pues siempre son arrastradas impurezas de Fe, Mn, etc.

En la solución (b) aún puede haber W., se lleva á seco, disuelve en HCl 5 % á ebullición si es necesario, deja enfriar y filtra. El residuo es la pequeña cantidad de W. que aún se ha separado. Se calcina y se opera como en el calcinado anterior. Se agrega el peso encontrado al peso de (a) purificado.-

Nota: He detallado este método, pues es la única forma de obtener datos relativamente elevados, siendo imposible evitar la pérdida de un 3 % más ó menos, como lo demuestran los resultados obtenidos al aplicar este método al mineral número 11 que con el método al ataque húmedo, daba un promedio de 75,44 %

Las cifras obtenidas fuerón:

72,55	72,42	72,34
-------	-------	-------

### 3°- Disgregación al $SO_4(NH_4)_2$ y $H_2SO_4$ (3)

Este método es en realidad para ferro-tungsteno pero lo he aplicado al mineral.-

Opere como sigue: Se hace la mezcla de 0,5 gr de mineral 4 gr  $SO_4(NH_4)_2$  y 4 cc  $H_2SO_4$  en cápsula de porcelana y se calienta á muy pequeña llama (también puede calentarse á llama de alcohol) sin que ésta toque la cápsula; el desprendimiento de los vapores, debe naturalmente ser continuo. Después de una hora y

mediante se eleva un poco la llama y se sigue calentando una hora mas: el desprendimiento será mas abundante y hay que tener cuidado que toda la masa permanezca líquida. Al cabo de dos horas y media, la operacion se dá por terminada, aunque sigan desprendiéndose vapores. La disgregacion es perfecta si se sigue después exactamente el mismo procedimiento que el indicado en el 2° ó sea la disgregacion al bisulfato. Operando tambien sobre el mineral N° 11 obtuve los siguientes datos:

72,62            72,37            72,53

Puede decirse pues, que los métodos 2° y 3° son perfectamente idénticos. Dan resultados muy bajos, pero estos son siempre muy aproximados, manteniéndose entre límites cercanos. La causa del error está indudablemente en que la insolubilizacion del ácido tungstico no es perfecta pues no se puede llevar á seco, ni calentar á la estufa como en el método al HCl, pues el residuo resultante seria sumamente dificil de disolver y haria dificultosa la separacion de los sulfatos de Fe, Mn, etc, descompuestos en parte por el exceso de calor. Lo único factible seria tratar de precipitar el W. de la solucion que aún lo contiene, pues por el método de llevar á seco, no se consigue separarlo.-

#### 4° - Método de Erlich (4)

Segun este método, debe operarse del modo siguiente:

1 - 2 gr de mineral se tratan con 100cc HCl y 30 cc  $Cl_2Fe$  (30 %) y un poco de  $NO_3NH_4$ . El ataque del HCl debe durar de 2 - 2½ horas. Luego se filtra y el residuo obtenido se calcina y pesa. Se funde con  $SO_4HNa$  y luego se disuelve en mezcla de 100 cc

$\text{NH}_3$   $\frac{1}{4}$ , 5 gr de Br. y 10 cc  $\text{CO}_3$   $\text{NH}_4$  10  $\%$ . El tungsteno así separado queda un residuo que se calcina y pesa. Restándolo del peso anterior nos dá el  $\text{WO}_3$ .-

Este método me parece de una complicación inútil sin ofrecer ventajas sobre otros métodos más simples. En primer lugar que el ataque al HCl solo sea de 2 á 2 $\frac{1}{2}$  horas, me parece demasiado poco, además por la introducción del  $\text{Cl}_3\text{Fe}$ , la determinación del Fe, Mn, etc se hace imposible. Luego habría que hacer aún la fusión seguida de disolución en el líquido amoniacal, es decir, una cantidad de operaciones perfectamente evitables en el método al HCl, el cual por ser más sencillo, es también más exacto, no exigiendo sino una sola pesada. En cambio, este método debe dar resultados más elevados que las disgregaciones directas con el  $\text{SO}_4\text{HNa}$  ó el  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ , pues por la eliminación de la mayor parte de las sales de Fe, Mn, Ca, etc, después de la fusión al  $\text{SO}_4\text{HNa}$ , se puede disolver todo el W. en el líquido amoniacal, lo que en el caso de estar aun presentes todas aquellas sales, es perfectamente imposible, como he comprobado haciendo algunos ensayos de este método. Es pues, este más ventajoso que la fusión directa según 2° y 3°.-

5° - Descomposición al S. (7)

Se pesa 0,5 gr pulverizados, en pequeña cápsula de porcelana con 2 gr de S., la mezcla se cubre de 4 gr de S, se calienta preferentemente en mufla, la cápsula tapada bastante caliente para encender el azufre y se continúa el calentamiento durante 20'. Se aumenta el calor para expulsar el S. restante, quita la tapa y se deja al rojo 5'. Se enfría, pasa á vaso de precipitación y con agua, agrega 4 partes de HCl y 1 parte  $\text{HNO}_3$  y se calienta hirviendo despa-

cio hasta descomposicion (de 30 á 90') luego se sigue como ya se ha indicado en el método al  $\text{SO}_4\text{HNa}$ .-

He probado este método al mechero y obtuve una masa sólida que no era atacada ni por el AR de lo cual deduzco que el ataque en mufla debe ser indispensable y para la buena distribucion del calor.-

6° - Descomposicion por HF1 y HCl (13)

Se pesan 0,5 gr en cápsula de platino y se añaden partes iguales de HCl y HF1. Se hierve despacio por 1 hora ó hasta que todo en solucion, agregando mas ácido si es necesario. Se evapora á mitad del volumen primitivo. Se lleva á un vaso N°3, se agregan 20 cc. HCl y 8 cc  $\text{HNO}_3$  y se hierve á 10 cc para expeler el fluoruro y precipitar el ácido tungstico. Se diluye con agua caliente, y hierve despacio por media hora y se mantiene á temperatura justamente encima de la ebullicion hasta que el precipitado sea asiente. Filtra en Gooch, lava con agua caliente, seca y calcina á baja temperatura 5'.-

7° - Separacion del W. al estado de cloruro volátil.

a) - Corriente de Cl y  $\text{Cl}_2\text{S}$ . (14)

La substancia es calentada en navecilla de porcelana en tubo de combustion por 45' á 180 - 90°, otros 45' á 220 - 50° y finalmente durante 5 ó 10' se eleva á 500°. La corriente de cloro con muy poco cloruro de azufre, se hace pasar mientras tanto y los oxiclорuros volátiles  $\text{WCl}_4$  y  $\text{WCl}_2$  se recogen en agua.- Estos líquidos se concentran á b. m. se tratan con  $\text{NH}_3$  para destruir las sales de amonio y oxidar los compuestos sulfurados. Se calien-

ta á baño de arena para expeler todo el  $H_2SO_4$ . El residuo se trata con solución de  $NO_3(NH_4)$  y también un poco de  $HCl$  si hay  $Fe$  y el  $WC_3$  se separa por sustracción. Las experiencias han dado un error máximo de 0,5 %. El método puede ser usado para Wolframita y Scheelita.

b) - Corriente de  $CCl_4$  y  $CCl_2$  (15)

Se calienta el mineral al rojo sombra en una mezcla de esos vapores. Los productos volátiles se recogen en  $HNO_3$  diluido y el  $W$ . se separa cuantitativamente en copos amarillos que se calcinan y pesan. Las sales de amonio y sodio solo requieren un calentamiento de una hora ó menos. La sal de Calcio debe ser previamente bien mezclada con  $ClK$  antes de calentar y para facilitar la liberación de los cloruros de  $W$ . del  $Cl_2Ca$  fundido. En análisis de  $WO_4Pb$  se coloca algodón de vidrio en el extremo del tubo de combustión para evitar el pasaje del  $Cl_2Pb$ . Dá buenos resultados para Wolframita y Scheelita.-

b - Métodos de Precipitación.

Incluyo bajo este título, todos aquellos métodos en que previo ataque, ya sea por fusión ó por solubilización, se transforma el  $W$ . en un cuerpo soluble, el cual hay que precipitar.-

Los líquidos hoy día conocidos que tienen la virtud de precipitar el  $W$  de sus soluciones, son sumamente numerosos y sería un trabajo muy largo hacerlos ensayos con todos ellos. Me he especializado pues, á tres cuerpos, á saber:

- 1) - el  $NO_3Hg$
- 2) - la bencidina y
- 3) - el sulfato de cinconina

Dejaré sentado una vez por todas, la preparación de es-

tos tres reactivos.-

1) - El  $\text{NO}_3\text{Hg}$ : Este reactivo se prepara en el momento antes de usarlo, hirviendo algunos cristales en un vasito de 120 cc luego se deja enfriar y se filtra. De este reactivo, hay que usar siempre un exceso mas ó menos 100 cc por 0,5 gr de mineral de 70 % de  $\text{WO}_3$

2) - a) La bencidina (5) se prepara triturando 20 gr de bencidina comercial en mortero con agua, se lleva á 400 cc a un vaso, se agregan 25 cc HCl conc. y se calienta hasta disolucion completa. Se filtra y se diluye á 1000 cc.-

b) C tambien se disuelven en agua, 28 gr de Clorhidrato de Bencidina pura, se agregan 7 cc HCl conc. y se lleva á 1000 cc.

Se calculan 5 cc. de la solucion por 0,1 gr de mineral; ademas en la solucion del tungstato una vez neutralizada conviene agregar 10 cc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  <sup>N</sup>/10, que facilita la precipitacion - No conviene que la solucion esté en uso mas de una semana pues, se descompone ligeramente; es conveniente guardarla em frasco coloreado.-

### 3) - El Sulfato de cinconina (6)

Se prepara con 5 gr de Sulfato de cinconina, 20 cc. HCl conc. y 20 cc. de agua.- El reactivo se conserva bien. Usando un pequeno exceso, he operado tomando 2 cc. de esta solucion para 0,5 gr del mineral.-

He aplicado, pues, estos tres precipitantes á los métodos de disgregacion mas diversos, á fin de obtener datos comparativos

1°- Disgregacion al  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  (5)

Se disgrega 0,5 gr de mineral con 5 veces el disgregante ( $\text{CO}_3\text{Na}_2 : \text{CO}_3\text{K}_2 : : 10 : 13$ ) se funde á llama fuerte y se prosigue hasta fusion tranquila, operacion que dura 15' más ó menos. Se deja enfriar, disuelve en agua caliente tratando que no pase de 100cc

Luego se filtra y se lava. Hemos obtenido así la solucion (a), que contiene el W. al estado de tungstato de Sodio (El residuo sobre el filtro se disuelve en HCl conc.; llamemosla (b) á esta solucion) En la solucion (a) se precipita el W por uno de los precipitantes mencionados.-

a)- En el caso del  $\text{NO}_3\text{Hg}$  se agrega dos gotas tornasol, se neutraliza con  $\text{HNO}_3$  y luego se vierte el reactivo. Se agita varias veces y á los 10' se puede filtrar. Se lava el precipitado con agua que contiene el reactivo y se calcina.-

b)- Con la bencidina, se neutraliza con HCl, se agrega 10cc  $\text{H}_2\text{SO}_4$  n/10 y luego el precipitante. A los 5 ó 10' se filtra, lava con solucion de bencidina diluida y calcina.-

c)- Con la cinconina se neutraliza con HCl, se vierte el reactivo y á los 5 ó 10' se filtra, lava con agua que contiene unas gotas del reactivo y calcina.-

a)- Por el método de la bencidina operando sobre el mineral N° 11 obtuve los siguientes resultados:

74,70	74,80
74,77	74,85
74,94	T.M.: 74,80 %

Este método á base de disgregacion con  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  y precipitacion con bencidina, dá pues, un resultado 0,6 % mas bajo que el del ataque al HCl.-

He hecho además un estudio comparativo sobre varios minerales empleando los tres precipitantes, y además en la columna izquierda se encuentran las cifras correspondientes al ataque con HCl.:

Mineral	HCl	Benc	cinc	NO <sub>3</sub> Hg
7	75,32	74,22	74,78	74,98
3	74,08	73,58	73,90	-
8	74,92	74,12	74,68	74,80
2	75,02	74,24	74,80	74,90

Como puede verse, los tres métodos de disgregación dan resultados más bajos que el del HCl y sus valores van en aumento desde la bencidina á la cinconina y son los más aproximados con el NO<sub>3</sub>Hg.

## 2° - Ataque al HCl y precipitación.

Como ensayo comparativo he hecho disgregando por el método al HCl disolviendo al ácido tungstico así obtenido y precipitando.

Seguí pues, el método al HCl hasta el lavaje del ácido tungstico insolubilizado con HCl al 2 %, separando así las sales de Fe, Mn y Ca. Para disolver el ácido tungstico he hecho una parte de los ensayos empleando NH<sub>3</sub> 1/5 y en otros Na(OH) 1/5. Operaba en todos los casos sobre 0,5 gr de mineral y el ácido tungstico obtenido lo disolvía en 5 cc. de la solución alcalina 1/5, calentaba en la cápsula, agregaba agua y hervía 5'. Luego filtraba por el papel de filtro originario, donde había hecho los lavajes con HCl 2 %. Trataba la cápsula aun dos veces con solución alcalina 2% é hirviente y echaba por el filtro. En las soluciones así obtenidas precipitaba del modo ya indicado. He operado sobre el mineral N°11 obteniendo los siguientes resultados

NaOH - bencidina

75,30	75,28	
75,46	75,33	
75,50		T.M. : 75,40

Na(OH) - NO<sub>3</sub>Hg

75,-	74,95	
75,02		T.M. : 75.-

NaOH - cinconina

75.-	75,02	
74,90		T.M. : 75.-

NH<sub>3</sub> - bencidina

74,36	74,41	
74,26	74,46	
74,42	74,31	T.M. : 74,36

NH<sub>3</sub> - NO<sub>3</sub>Hg

75,21	75,47	
75,41	75,36	
75,30	75,28	T.M. : 75,35

(6) NH<sub>3</sub> - cinconina

75,30	75,42	
75,47	75,45	
75,46	75,40	
75,30		T.M. : 75,40

Resumiendo los términos medios obtenidos en el cuadro:

<u>DISOLVENTE</u>	<u>PRECIPITANTE</u>	<u>T. M.</u>
NH <sub>3</sub>	cinconina	75,40
Na) OH)	bencidina	75,40
NH <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> Hg	75,35
Na OH	NO <sub>3</sub> Hg	75.-
Na CH	cinconina	75.-
NH <sub>3</sub>	bencidina	74,36

Como puede verse, los resultados son bastante parejos con excepción del último ( NH<sub>3</sub> - bencidina ).

El mejor es, indudablemente el de la cinconina en solución amoniacal, pues no solamente dá los datos mas altos, sinó que tambien son siempre muy aproximado entre ellos. El método de la bencidina en solución sódica, aún dando el mismo promedio, muestra á veces divergencias. Además, el reactivo de la cinconina es de uso mucho más cómodo que el de la bencidina.-

Además, en general puede decirse que la precipitación despues de ataque ácido, dá resultados mas elevados que despues de la disgregación al  $\text{CO}_3\text{Na}_2$ , por lo cual hay que llegar á la conclusión que en esta última ocurren pérdidas de sustancia,-

### 3° - Disgregación al $\text{Na}_2\text{O}_2$

a) (2) Es el cuarto método que indica Hutchin en ese trabajo. Lo he ensayado debiendo procederse del siguiente modo: 0,5 gr del mineral, 1,5 c m. de barra de Soda y 3 gr de  $\text{Na}_2\text{O}_2$  en cápsula de níquel. Se cubre la cápsula, se seca á la estufa y luego calienta 20' sobre llama muy pequeña, tratando de que ésta no toque la cápsula. Al cabo de ese tiempo, la disgregación es completa. Se deja enfriar, disuelve en agua caliente, usando una piseta con la que se enjuaga la cápsula. Se filtra y lava con agua caliente, obteniendo así la solución de tungstato.

Nota 1 : En cada operación, la cápsula de níquel pierde mas de 0,01 gr de peso.

Nota 2 : Todos los precipitantes dan datos mas bajos y muy divergentes, lo que creo debe ser debido á la gran alcalinidad que hay que neutralizar, dificultando el exceso de sales, la precipitación.-Con un estudio del método, quizá que se llegue á resultados satisfactorios, pues la disgregación es rápida y completa.-

Nota 3 : No hay que exagerar nunca la temperatura pues se producen

descomposicion y la solucion aparece coloreada de verde.- Si esto ha tenido lugar, se hace desaparecer agregando un poco  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . Operando como arriba, no hay peligro de que tal cosa suceda.-

b) (9) -Obtenida la solucion que no debe sobrepasar un volumen de 40 cc se agregan 6 ó 7 cc. de la solucion X y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. hasta llegar exactamente hasta 50 cc. Se mezcla bien, deja reposar 3 á 4', coloca en el colorímetro y compara con una solucion de contenido conocido de W. tratado del mismo modo.

En caso de tratarse de aceros, se disuelve la muestra en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{HCl}$ , evapora á seco y sin calentar mas el residuo que se funde con  $\text{Na}_2\text{O}_2$  y trata como arriba.-

La solucion X se prepara: disolviendo 10,3 gr  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  y 2,1 gr.  $\text{Cl}_4\text{Sn}$  en 100 cc de ácido acético diluido y 40 cc.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  siruposo.- Agítese bien antes de agregar á la solucion del W. especialmente si se forma un precipitado fluorescente despues de reposar. Tratándose de mineral pobre, se toman 0,5 gr; si es muy concentrado, bastan 0,2 gr.-

#### 4° - Digestion á la NaOH (2)

Es el tercer método de Hutchin. Opero como sigue: 0,5 gr de mineral y 25 cc.  $\text{NaOH}$  20 % en cápsula de porcelana de 10 c m Se lleva á b.m. sobre anillo pequeño, de modo que la evaporacion. á seco, dure unas 4 horas. Hutchin aconseja 45' pero me parece muy poco, segun he visto por los resultados obtenidos. Una vez á seco, se trata con agua, agita varias veces (esto tambien debe hacerse durante la evaporacion) luego deja reposar, filtra por decantacion, y lava varias veces con agua caliente hasta no más alcalino.-

Nota 1 : La disgregacion, generalmente no es completa, aunque es

muy pequeño el residuo que queda, habiendose operado como arriba indicado.- Efectivamente, tratando con HCl 1/3 hirviendo, el residuo de la cápsula y del filtro queda una parte sin disolver.

Se calcina éste en cápsula de platino, trata con HCl conc. para disolver los eventuales oxidos de Fe, Mn, y luego se trata con HF1 y  $H_2SO_4$  que disuelven la sílice, así como el Nb y Ta, que siempre han sido encontrados. El residuo así tratado, es el mineral no disgregado, el cual se calcina ligeramente, pesa y resta de la cantidad arriba pesada. Esta correccion es muy necesaria, pues operándose sobre cantidades pequeñas, tiene naturalmente, una gran influencia sobre el resultado final.-

Nota 2: La cápsula de porcelana es siempre ligeramente atacada, lo que explica la sílice encontrada.-

Nota 3; Los precipitantes dan lo mismo que en el método al  $Na_2CO_3$  resultados muy variables; se recomienda. pues, un estudio mas detallado.- Hice algunas precipitaciones con el mineral N° 11 que resumo en el cuadro siguiente:

<u><math>NO_3Hg</math></u>	<u>cinchonina</u>	<u>bencidina</u>
73,10	73,74	73.-
71.-	74,30	73,24
74,20	-	71.-
73,17		

5° - NaCH en fusion. (2)

Fiorentino aconseja operar del siguiente modo: Fude 8 á 10 gr de NaCH pura en cápsula de hierro, agrega vestigios de carbon de de madera. Enfria y agrega los 0,5 á 1 gr de mineral y poco carbon cobre con tapa de hierro y calienta, poco al principio, y luego al rojo sombra por 8 á 10'. Se hace la solucion en agua hirviendo, agrega 4 á 5 gotas de  $CO_3(NH_4)_2$  para disminuir la alcalinidad, pues,

si nó se rompería el filtro. Se hierve unos minutos, filtra, lava con agua ligeramente alcalina con soda. Se cubre el, vaso en el que se han recibido los líquidos, calienta y echa poco á poco 30 cc. HCl conc. Hierve unos minutos y quita del calor y agrega 8 á 10 cc de solución de cinconina (30 gr cinconina, 50 cc HCl conc. 250 cc H<sub>2</sub>O) Se mezcla bien y deja reposar unas horas. Filtra, lava con solución diluida de cinconina (30 cc y 3 cc HCl en 1000 agua) y luego una vez con agua.- Este precipitado vuelve á disolverse en NH<sub>3</sub>, evapora, agrega 2 á 3 gotas HCl y 8 á 10 cc cinconina, reposa una á 2 horas, filtra ( conviene poner un poco de pulpa de papel de filtro) lava, calcina varias veces; elimina la sílice.-

6° - Disgregación al CO<sub>3</sub>Ca y ClNa (10)

Se mezcla 1 gr de mineral en cápsula de porcelana con 1,2 gr de la mezcla en partes iguales de CO<sub>3</sub>Ca y ClNa, colocando en el fondo primero una pequeña parte del fundente solo. Se calienta despacio sobre Bunsen, con la cápsula cubierta. Después de algunos minutos, se aumenta gradualmente la llama de modo que el calor pleno es alcanzado en 10' pero sin fundir. Se deja enfriar, despega en lo posible, pasando á una cápsula de porcelana de 500 cc. y digiere con 40 cc. HCl durante 45' sobre b.m y removiendo. Los residuos que aún quedan en la capsulita, se disuelven en HCl tratando varias veces y se agrega á la cápsula grande. Luego echamos en la cápsula 15 cc. de HNO<sub>3</sub>, se cubre, calienta 15' quita la tapa, se evapora, agitando frecuentemente hasta que el volumen llega á unos 15 cc. Se agrega 100 á 125 cc de agua hirviente y deja reposar 2 á 3 horas, hasta que el precipitado se haya formado; se decanta y lava tres veces por decantación con HCl 2 % y dos veces con HNO<sub>3</sub> 2%

Se seca el residuo que queda en la cápsula y luego se cuece á 100° inclusive el papel de filtro hasta que no hay mas trazos de ácido. Al residuo seco se agrega un poco de  $\text{NO}_3(\text{NH}_4)$  y otro poco de  $\text{NH}_3$  acuoso; se remueve hasta que todo el  $\text{WO}_3$  esté en solución y se filtra sobre el mismo papel en cápsula tarada, lava con  $\text{NO}_3(\text{NH}_4)$  1 % y pocas gotas de  $\text{NH}_3$ , evapora á seco sobre b.m., calcina y pesa. Se hace la corrección de la sílice con  $\text{HF}$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Con minerales concentrados, los resultados son excelentes.-

Nota: Es este método una corrección del método á base de fusión con  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  y luego insolubilización con  $\text{HCl}$ , que dá datos sumamente bajos, como pude comprobar, habiendo obtenido con el mineral N° 11 valores oscilantes entre 69 y 71.

#### 7° - Disgregación al $\text{CO}_3\text{Na}_2$ y volumetría (11)

Se funden 2,5 gr con 3 á 5 gr de ( $\text{CO}_3\text{Na}_2$  y  $\text{CO}_3\text{K}_2$ ) y 0,5 gr  $\text{NO}_3\text{K}$  en cápsula de platino ó porcelana. Enfria, disuelve en agua caliente y filtra. Acidifica con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , agregando 5 á 10 cc, en exceso; el volumen total debe ser de unos 100 cc. Se calienta á 80 ó 90°, pasa por reductor de Jones, lava bien limpio de  $\text{WO}_2$  con 50 á 150 cc. agrega 2v á 3 cc  $\text{H}_2\text{SO}_4$  N. y titula en seguida con  $\text{KMnO}_4$  n/10. También es práctico de echar el  $\text{WC}_2$  en volumen medido de  $\text{KMnO}_4$  y luego titular el exceso de permanganato con solución de  $\text{SO}_4\text{Fe}$ . o también la solución del  $\text{WC}_2$  es echada en solución de  $(\text{SC}_4)_3\text{Fe}_2$  y el Fe bivalente formado titulado con permanganato.-

#### 8° - Ataque al $\text{HCl}$ y determinación volumétrica (12)

La primera parte de este método es la común del ataque al  $\text{HCl}$ . El ácido tungstico separado se disuelve en 10 cc.  $\text{NH}_3$  y 25 cc de agua, calentando despacio hasta que todo disuelto. Se diluye á

200 cc. Se acidifica ligeramente con ácido acético y agregando papel de litmus se neutraliza exactamente con  $\text{NH}_3$  de modo que el litmus vire mas bien hácia el azul y hay un exceso de 1 á 2 gotas de  $\text{NH}_3$ . Se hierve algunos minutos hasta que el papel ha tomado color rojo vino. A la solución hirviente se agrega de bureta un exceso medido de acetato de plomo ligeramente ácido y titulado.- Se hierve de nuevo hasta que el precipitado sea cristalino. Luego se determina en la solución sin filtrar, el exceso de plomo, por medio de solución titulada acuosa de molibdato de amonio. Se agrega hasta que una gota del líquido ya no dé coloración amarilla cuando puesta en contacto con una gota de solución recién preparada de 0,10 gr de tanino puro en 10 cc de agua.-

#### B. - DETERMINACION EN FERROTUNGSTENOS Y ACEROS

##### 1° - Método al $\text{SC}_4\text{NH}_4$ y $\text{H}_2\text{SO}_4$ (3)

Ya ha sido tratado aplicandolo á minerales.

##### 2° - Ataque al Bromo (16)

Se trata 0,5 gr de substancia finamente pulverizada en vaso de precipitación de 250 cc. con 10 á 15 cc. de Br, calentando suavemente. Se agrega 30 cc. HCl y si queda residuo insoluble, se agrega 5 á 10 cc. mas de Br. Terminado el ataque se expulsa el Br aumentando el calor gradualmente, se agrega 1 á 2 cc de  $\text{HNO}_3$  conc. y 2 á 3 gotas de  $\text{HF}$ , se concentra por evaporación á pequeño volumen, reprende con 40 cc HCl (1:5) hierve y deja reposar unos minutos, para que se deposite el precipitado. Filtra, lava alternadamente con agua caliente y HCl diluido, humedece con  $\text{NC}_3\text{NH}_4$ , calcina, pesa, separa la sílice y vuelve á pesar. En dos horas y resultados exactos.-

### 3° - Método alcalimétrico.

a) - (17) El ataque se efectúa al  $\text{HNO}_3$ , tratando de llevarlo solo justamente á seco, para no deshidratar el ácido silícico presente. Una vez separada la solución de los cloruros, se lava con  $\text{NaNO}_3$  de 3 á 5 %. El residuo y el filtro se ponen en un pequeño Erlenmeyer y se agrega un exceso de  $\text{KOH}$  n/5. Sinó se disuelve en seguida se calienta suavemente. Una vez enfriado se titula el exceso de álcali con  $\text{HCl}$  n/5 y fenolftaleína. Los autores creen que la presencia de sílice, no afectará los resultados, pues, 1)-No habiendo el ácido silícico sido deshidratado, quedará casi completamente en solución y será eliminado por los lavajes y 2)-Solo una pequeña parte del que queda con el W. será disuelto por el álcali y ese será hidrolizado.-

b) - A. Bartones (18) también aconseja no llevar á sequedad, pues habría pérdida de  $\text{WO}_3$  y sería imposible eliminar todo el Fe por el lavaje. Se lava con  $\text{HCl}$  caliente, luego con agua caliente, conteniendo  $\text{NaNO}_3$  5 % para evitar que el W. pase coloidal. Disuelve en exceso de  $\text{NaOH}$  n/10 y titula con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  n/10.-

### 4° - Ataque al $\text{HCl}$ y disolución en $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (18)

Opera sobre 1,5 á 2 gr con 40 cc.  $\text{HCl}$  conc., 10 cc  $\text{HNO}_3$  conc., y á b. m. se lleva á 10 - 15 cc, se agrega 4 ó 5 volúmenes de agua, enfria y filtra, lava con  $\text{HCl}$  caliente y trata con  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  caliente; el  $\text{WO}_3$  se disuelve fácil, dejando la sílice. La solución se evapora y calcina. Tiempo es de 6 á 7 horas. Los resultados no son del todo exacto y se supone sea debido á que una parte del W. se pierde al estado de ferrometastungstato, en el cual

se puede encontrar llevando á seco, luego á la estufa y redisolviendo en HCl.

5° - Ataque al  $SO_4HK$  (19)

Debido á la dificultad de pulverizacion es preferible la fusion al  $SO_4HK$ . Esta tiene que hacerse con sumo cuidado, agregando primero una tercera parte del fundente y despues de la primera reaccion violenta, las dos restantes. Luego se disuelve en agua se agrega HCl, caliente para insolubilizar, disuelve en  $NH_3$ , evapora y calcina. En el líquido filtrado hay que repetir la insolubilizacion.etc.-

C.- EL W. SE ENCUENTRA EN SOLUCION

1° - Precipitacion por la alfa - naftilamina (20)

La naftilamina, precipita el W. de la solucion del tungstato alcalino al estado de  $2(C_{10}H_9N). 5WO_3. 3H_2O$ . El precipitante debe ser recristalizado de ligroina. Agréguese el tungstato despacio y á temperatura ordinaria á la solucion de la amina ligeramente acidulada con HCl. Se deja reposar 3 horas, lava con solucion diluida de amina y calcina.-

2° - Precipitacion por el  $Cl_2Sn$  (21)

A una solucion de  $WC_3$  se agrega un exceso de  $Cl_2Sn$  en solucion (50 gr  $Cl_2Sn$  y 200 cc HCl conc.) El precipitado se lava con agua caliente, se calcina y pesa - La presencia de Fe no influye en la exactitud del procedimiento.-

3° - Precipitacion por aminas aromáticas (23)

Trata de una serie de experiencias de la precipitacion del  $WC_3$  por cumidina, tetrametil-p-diaminofenilmetane y tetrametil-

diaminobenzofenone, demostrando una accion parecida á la bencidina, dianicidina y alfa  $\frac{1}{2}$  naftilamina. Rosanilina - HCl dá un precipitado rojo violeta pero no es cuantitativo. Debido á descomposicion por el agua del precipitado con cumidina no pudo obtenerse resultados exactos en cuanto á su composicion. Análisis de precipitados con el segundo reactivo, dieron la siguiente fórmula:  $1\text{WO}_3 \cdot 1\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2$ , de precipitado con el tercer reactivo:  $2\text{WO}_3 \cdot 3\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ . Trabajando con reactivo purificados y tungstato de sodio cristalizado de composicion conocida, se han obtenido resultados excelentes.-

#### 4° - Precipitacion por el Nitron (24)

El  $\text{WC}_3$  debe estar disuelto en el mínimo de soda conc. Se diluye con 150 cc agua hirviente, acidifica con ácido acético, calienta hasta hervir y revolviendo vigorosamente, se agrega con lentitud un exceso de la solucion del nitron - acetato de Busch, se enfria y deja reposar, hasta que el líquido sobrenadante sea claro. Filtra sobre papel, Gooch, Neubauer ú otro filtro y lava con mezcla de 4 cc de precipitante y 96 cc de agua, hasta que en el filtrado no haya mas álcali. Se quema el precipitado en cápsula de platino y se calcina  $800^\circ$  hasta pesos constante. El precipitado no puede ser pesado directamente, descomponiéndose enseguida, aunque dificilmente soluble en agua, ácido acético diluido, alcohol, etc.- El precipitado blanco se pone amarillo, aparentemente, debido al  $\text{NH}_3$  en el aire. Si la solucion es hervida despues de añadir el precipitante, el líquido sobrenadante queda turbio y la filtracion es lenta.-

### 5° - Un método volumétrico. (25)

Se opera reduciendo la solución que debe ser fuertemente ácida al HCl, con Zn. El líquido al principio se vuelve azul, luego del color del permanganato de potasio y cuando la reducción es completa, marrón; entonces, mientras se hace burbujear CO<sub>2</sub> la solución se titula con una solución tipo de alumbre de Fe, usando SCNK como indicador. Durante la titulación, desaparece primero el color marrón, dando lugar al azul, hasta que todo el W. ha sido oxidado. Este método puede ser usado para W. en acero, pues da buen resultado en presencia de grandes cantidades de Fe.

---

## II - MÉTODOS DE SEPARACION DEL W DE OTROS ELEMENTOS

### II - a) Análisis de Wolframita pura.

Vuelvo á insistir en lo dicho al principio de este trabajo, que considero haber operado sobre mineral prácticamente puro y que los elementos encontrados, forman parte del cuerpo complejo cuya fórmula es la "Wolframita". Los componentes son pues, los óxidos de W, Fe, Mn, Ca, Nb y Ta y es la presencia cuali y cuantitativa de estos seis elementos que yo quiero establecer.-

Guiándome por los resultados de análisis anteriores, elegí como el mejor método para conseguir mis propósitos, el método del ataque con HCl. Seguí pues la marcha como he descripto al principio de este trabajo, determinando el porcentaje de WO<sub>3</sub>. El líquido que pasa filtrado cuando se lava el precipitado de ácido tungstico con HCl 2 %, hasta que no dé mas reacción de Fe con el SCNK, ese líquido contiene el Fe, Mn y Ca. Debemos agregarle los residuos

de sales arrastradas obtenidas al hervir el ácido tungstico con  $\text{NH}_3$ , filtrandolos por el filtro primitivo y disolviendo en  $\text{HCl}$ . La cápsula en que se efectuó el ataque tambien hay que tratarla aún con  $\text{HCl}$  conc. y echar por el filtro la solución obtenida. Finalmente se agrega la parte de calcinado insoluble en soda hirviente, disolvendolo tambien en  $\text{HCl}$ . Tendremos así la solución conteniendo todo el  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$  y  $\text{Ca}$ . Este líquido se neutraliza con  $\text{CO}_3\text{Na}_2$ , operación que hay que hacerla con mucha proligidad pues de ello depende el buen éxito del análisis; se echa el  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  poco á poco para evitar que la efervescencia orinada cause pérdidas del líquido. Además es conveniente estar agitando y operar en caliente. La neutralización se reconoce por algo característico, ~~X~~ ya que los indicadores químicos no suelen ser fieles, y esto es, que el líquido toma una coloración rojiza opalescente. Conviene pasarse echando un pequeño exceso de  $\text{CO}_3\text{Na}_2$ , se produce una precipitación grumosa y rojiza. Se echa entonces  $\text{HCl}$  diluido gota á gota hasta obtener el aspecto rojizo opalino arriba mencionado. Conseguido esto se adiciona á dicho líquido, 1,5 á 2 gr de acetato de sodio ó amonio por cada 0,1 gr de  $\text{Fe}$  á precipitar. Pero como esto es arbitrario, creo mas oportuno echar un exceso de la sal. Se calienta para facilitar la solución de los cristales y se obtiene un precipitado de acetato de  $\text{Fe}$  que se filtra. Para estar seguro de que en el líquido no ha pasado  $\text{Fe}$  se hace una segunda precipitación filtrándolo por el mismo papel. Si el líquido pasa coloreado, se filtra de nuevo hasta incoloro, El precipitado se disuelve en  $\text{HCl}$  diluido, se hace llegar á unos  $60^\circ$  y se adiciona  $\text{ClNH}_4$ . Luego se reprecipita el  $\text{Fe}$  con  $\text{NH}_3$  gota á gota. Se filtra. El líquido debe ser cristalino y se junta al líquido an-

terior que contiene el Mn y Ca. El precipitado se seca y calcina y pesa al estado de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .-

El líquido se trata gota á gota con  $\text{S}(\text{NH}_4)_2$ . Se producirá un precipitado pesado y turbio y se seguirá echando hasta que no dé mas precipitado. Se deja reposar 24 horas. Se filtra & decantando. En el filtrado se comprueba que no existe Mn, agregando mas  $\text{S}(\text{NH}_4)_2$

El precipitado se lava, calcina y pesa obteniendo así el SMn. La calcinacion del precipitado es difícil y puede operarse como sigue: se trata con unas gotas de  $\text{HNO}_3$  y se vuelve á calcinar; obtenemos así una mezcla de  $\text{SC}_4\text{Mn}$  y  $\text{CMn}$ , se trata con  $\text{NH}_3$  y  $\text{ClNH}_4$  y se deja en digestion una hora, evapora y calcina; se forma  $\text{SC}_4(\text{NH}_4)_2$  y las sales de amonio se descomponen y volatilizan. Asi obtenemos entonces el CMN.

El líquido que filtró del SMN y que contiene el Ca es de color amarillo blanquecino debido al azufre coloidal. Se oxida pues, en caliente con  $\text{HNO}_3$  y si esto no fuera suficiente se agrega un poco de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Luego se hace amoniacal con exceso de  $\text{NH}_3$ , calienta y agrega oxalato de amonio. Filtra y repite la precipitacion con  $(\text{COCH})_2$ . El precipitado se lava con solucion que contiene oxalato de amonio. Se seca, calcina y pesa el OCa. Pero siendo este cuerpo hidroscópico, se humedece el calcinado con gotas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y se vuelve á calcinar; primero lentamente y despues á fuego oxidante. De éste  $\text{SC}_4\text{Ca}$  obtenido se calcula el OCa.-

Aplicacion: He operado sobre siete minerales de procedencia exactamente conocida, obteniendo los siguientes resultados:

Mineral N° 1

$\text{WO}_3$	-	74,98
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	-	16,14
MnC	-	8,84
CaC	-	-
		<hr/>
		99,96

Mineral N° 2

WO <sub>3</sub>	-	75,02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	14,12
MnO	-	7,68
CaO	-	<u>1,32</u>
		98,14

Mineral N° 3

WO <sub>3</sub>	-	74,08
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	13,82
MnO	-	9,87
CaO	-	<u>1,13</u>
		98,92

Mineral N° 4

WO <sub>3</sub>	-	75,20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	13,52
MnO	-	8,03
CaO	-	<u>1,53</u>
		98,28

Mineral N° 7

WO <sub>3</sub>	-	75,32
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	13,58
MnO	-	8,08
CaO	-	<u>1,26</u>
		98,24

Mineral N° 8

WO <sub>3</sub>	-	74,92
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	15,28
MnO	-	7,60
CaO	-	<u>1,16</u>
		98,96

Mineral N° 10

WO <sub>3</sub>	-	75,12
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	13,48
MnO	-	8,22
CaO	-	<u>1,06</u>
		98,88

Nota 1: He tratado de hacer algunos ensayos redisolviendo los calcinados de WO<sub>3</sub> en soda y precipitando con bencidina, pero en todos los casos se obtuvieron valores 3 á 4 % mas bajo.

Nota 2: Para los minerales 1, 2 y 3, apliqué además el método de disgregación por  $\text{CO}_3\text{Na}_2$ , precipitación del W por bencidina y con el residuo insoluble disuelto en HCl, la marcha arriba indicada para el Fe, Mn y Ca. Los resultados fueron los siguientes:

	<u>Mineral N°1</u>	<u>Mineral N°2</u>	<u>Mineral N°3</u>
$\text{WO}_3$	73,94	74,24	73,58
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	16,22	14,20	13,96
MnC	8,79	7,37	9,90
CaC	-	1,20	1,18

De donde se deduce que si bien el método de disgregación da resultados bajos para el  $\text{WO}_3$ , en cambio, para los óxidos de Fe, Mn, Ca, da resultado muy parejo y sería hasta preferible en caso de dar especial importancia á estos últimos, por ser mucho más rápidos.-

Nota 3: Del dosaje del Nb y del Ta hablaré mas adelante.-

II - b) Separación del W. de otros elementos no incluidos en su fórmula.-

A - Análisis de minerales más ó menos pobres ó impuros.

1°- Ataque al HCl de mineral pobre. (26)

El método de ataque al HCl ó  $\text{HNO}_3$ , evaporación, disolución en  $\text{NH}_3$ , etc.,... da resultados elevados en casos de minerales que tienen menos de 30 % de  $\text{WO}_3$  y también la sílice pasa más fácilmente en solución y á través del filtro. Para evitar este inconveniente se opera como sigue: 1 gr de mineral bajo, 0,7 si medio y 0,3 si alto, se descomponen con 50 cc HCl y 15 cc  $\text{HNO}_3$  en Erlenmeyer, sin remover. Terminado el ataque se agrega 50 cc de agua caliente y deja depositar en  $\text{WO}_3$ , decanta por filtro y lava el residuo por decantación varias veces con solución salina al 5%. Se coloca el papel de filtro en el Erlenmeyer y se echa solución tipo de etilamina

de la bureta. El filtro se rompe con varilla, trátase de tener el frasco cerrado y no se caliente. Cuando todo el  $WO_3$  disuelto, se titula el exceso de la amina con ácido oxálico usando fenolftaleína de indicador. Es mejor echar exceso de ácido y volver con etilamina. La solución oxálica contiene 2,8 gr por litro y es titulada por medio del  $MnO_4K$  contra Fe. La etilamina se prepara á base de  $33 \frac{1}{3} \%$  de la solución de Kahlbaun y se lleva á un litro titulando por medio del ácido oxálico.

(27) 2°- El empleo de la cinconina en minerales mas ó menos conc.

En general puede decirse que las mejores condiciones para la precipitación del tungstato de cinconina de bases alcalinas son: 1) Un mínimo de acidez. 2) Un volumen de 100 á 200 cc. 3) Solución caliente. 4) Dejar reposar por una noche.-

El precipitado debe ser lavado con una solución débil de cinconina. (El  $Mo$  precipita en condiciones parecidas). Se consideran los casos siguientes:

a)- Ataque ácido de minerales y limaduras de menos de  $1\%$  de  $WO_3$ . Se procede con 5 gr mas 50 cc HCl á calor ebullición hasta 5 á 10 cc, mas gotas  $HNO_3$  y 10' á b. m. Se diluye á 100 cc, calienta á ebullición, neutraliza casi con  $NaOH$  25 % mas un exceso de 20cc Hierve algunos minutos, enfria, pasa á frasco de 200 cc y se lleva hasta enrase. Deja reposar y se filtran por decantación 200 cc. A esto se agrega HCl hasta acidez y luego 5 cc de cinconina. Calienta un poco, deja reposar una noche, filtra, lava con cinconina débil, calcina y pesa  $WO_3$ .

b)- Ataque ácido para concentrados intermediarios, calcinados ó nó; muy bueno para material calcinado en un horno Brunton, pero

debe tenerse cuidado con materiales calcinados en otros hornos. Se procede: 1 á 2 gr mas 60 cc HCl á ebullicion hasta 5 á 10 cc más gotas  $\text{HNO}_3$ , 10' á b. m. Se diluye á 100 cc y agrega 5 cc de cinconina. Deja reposar una noche, filtra y lava. Se reservan los líquidos ácidos. El precipitado y el residuo sobre el papel se disuelven en soda diluida y en caliente. LLeva á ebullicion; agrega 2 á 3 gotas  ~~$\text{NO}_3\text{NH}_4$~~   $\text{NO}_3\text{NH}_4$ , hierve, filtra, lava. El filtrado se ~~acidifica~~ acidifica con HCl, mas 5 cc cinconina, etc.... En la solucion ácida aún queda unos miligramos de  $\text{WO}_3$ . Se lleva á ebullicion, neutraliza con soda, agrega un exceso de 5 cc, hierve, filtra. El filtrado se acidula con HCl, mas 2 á 3 cc cinconina etc..

c)-Ataque por digestion con NaOH 25% para minerales, talladuras, productos intermediarios no calcinados ó calcinados en horno Brunton. La carga para minerales bajos y talladuras puede ser 12,5 gr para concentrados intermediarios, 2,5 gr. Se digiere en una fuente de 4" con 20 cc de soda 25% sobre b. m. 40'. Se diluye con soda diluida y lleva á 250 cc. Becantando se filtran 200 cc, se acidifica, luego mas 5 cc cinconina, etc....

d)- Fusion al  $\text{Na}_2\text{O}_2$  : 0,625 ó 1,25 gr mas 5 gr de  $\text{Na}_2\text{O}_2$  en cápsula de niquel. En frio es extraido con agua y diluye á 250 cc. Se decantan 200 cc, filtrando, se acidifican con HCl, agrega  $\text{NH}_3$  en ligero exceso, hierve, filtra y lava. El filtrado se acidifica y ppta con cinconina ó  $\text{NO}_3\text{Hg}$  - Cuando se ha hecho una evaporacion preliminar con HCl, la fusion con  $\text{Na}_2\text{O}_2$  resultará en presencia de cantidad considerable de fluoruros solubles. En esas circunstancias, el método al  $\text{NO}_3\text{Hg}$  es mejor, pues la cinconina es debil en presencia de mucho fluoruro.

e)- Al  $\text{CO}_3\text{Ca}$  : Hutchin recomienda este método en reemplazo del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  que dá buenos resultados para concentrados intermedios é independiente del tipo del horno de calcinacion. Se opera: En una cápsula ~~de "alundum"~~ de "alundum" tapizada de  $\text{CO}_3\text{Ca}$  y en la cual se calienta la mezcla de 1 gr de la substancia con 2 á 3 gr de  $\text{CO}_3\text{Ca}$ .

Calcina en horno de estaño por 15'. Deja enfriar; se coloca en cápsula de porcelana de 4"; humedece con agua, cubre y agrega 20cc HCl conc. Cuando cesa la accion, se lava el cubre; se agrega 5 cc de cinconina 5,6 y se evapora á sequedad ó estado pastoso. Se agregan 2 cc HCl y 20 cc de agua, calienta sobre b. m, reposa hasta frio, filtra y lava con solucion debil de cinconina. Pasa el precipitado á un vaso, se humedece la capsula con solucion diluida caliente de soda y echa á través del filtro; finalmente, se lava con poca agua, Se agrega un poco mas de soda diluida al vaso, hierve, agrega  $\text{NC}_3\text{NH}_4$ , etc. como para precipitar ~~añ~~  $\text{NC}_3\text{Hg}$ .

### 3°- Observaciones sobre varios métodos. (27)

Para ensayos de productos pobres con impurezas, como ser, As y  $\text{Fl}_2\text{Ca}$ , la cinconina es insubstituible. As y P. dejan de ser factores molestos.- Otros métodos, como ser, calcinacion con  $\text{CCa}$  ó  $\text{CCa} + \text{ClNH}_4$ , seguidos por un ataque ácido, son muy buenos si se usa cinconina. La eleccion del método, dependerá de la naturaleza del mineral ( 0,65 á 70.6 de  $\text{WO}_3$  ).

En el ataque con HFl acuoso la scheelita es atacada en un 95 6 y la wolframita en un 30 6. No se aconseja acidificar el residuo de la evaporacion al HFl y filtrar, pues tendría lugar una seria pérdida de  $\text{WO}_3$ . Los métodos de fusion, resultan difíciles si existen

cantidades considerables de minerales arsenicales y de sulfuros; una calcinacion preliminar, es el procedimiento mas seguro. Los métodos mas prácticos si hay scheelita son los de ataque ácido ó fusion con álcalis y los menos, los métodos á base de digestion con álcali cáustico. La KCN es mejor que la NaOH.-

#### 4°- Análisis de Wolframita en presencia de Molibdenita (28)

Pueden contener hasta un 5% de  $S_2Mo$ . En este caso se tuesta el mineral suavemente en cápsula de platino por ~~XXX~~ 10' y se extrae con  $NH_3$  diluido caliente. Solo quedan vestigios de  $MoO_3$  con el W. el cual no es atacado.-

#### 5°- Análisis de Wulfenita (29)

El W y la  $SiO_2$  se dosan aparte. Se ataque al HCl é insolubiliza por evaporacion. El residuo se lava con HCl diluido en caliente hasta que no haya mas  $Cl_2Pb$ . El W se disuelve en  $NH_3$ , evapora, calcina y finalmente se hace la prueba con HFl y  $H_2SC_4$  para  $SiO_2$ .

#### 6°- Determinacion de W y $SiO_2$ en mineral.

a)- (30) Convertido el W en  $WO_3$  la  $SiO_2$  es obtenida con tratamiento al  $H_2SC_4$  y HFl. Que este procedimiento dé resultados bajos por la formacion y volatilizacion de ácido sílico-tungstico, es erróneo y la pérdida es debida á escape de  $WO_3$  finamente dividido lo que se evita fácilmente usando una cápsula alta y cubierta. El método de Berzelius con correccion final por  $H_2SC_4$  y HFl es muy buena.- La sílice tambien puede ser determinada, fundiendo 5 gr de  $WO_3$  calcinado con  $CO_3Na_2$ , tratando con agua, añadiendo 7 cc de ácido tartárico y acidificando con ácido fórmico ú oxálico. Se evapora la solucion á sequedad en cápsula de platino y calienta alguna horas á  $120^\circ$ , se to-

ma con agua caliente, digiere á b. m. filtra, quema, pesa y corrige con  $H_2SO_4$  y  $HFl$ . Los métodos basados en la volatilizacion del W en corriente de  $Cl$ ,  $Br$ ,  $CCl_4$  ó  $CHCl_3$  no son aplicables en presencia de Si pero sí de  $SiO_2$  y requiere un aparato complejo

b)- (31) Caliéntese en navecilla en tubo de combustion al rojo ( $600 - 900^\circ$ ) en una corriente de H. hasta que la reducción sea completa. El  $WC_3$  es reducido á óxidos mas bajos y algo á W metálico.

Ahora, pásese  $Cl$  seco, continuando el calentamiento. El  $WCl_6$  y  $WCl_4$  se condensan en hermosas agujas rojizas; si la reducción ha sido imperfecta, el rojo está mezclado de amarillo. Los vasos recogedores se lavan con  $NH_3$  diluido y el W. se determina por un método usual. La sílice despues de calentar en aire ó H, se pesa en la navecilla.-

c)- Influencia de la  $SiO_2$  en la determinacion del W.

He operado sobre el comun del mineral N° 3. Hice algunas determinaciones previas de la Sílice total:

1) Por evaporacion directa del mineral con  $HFl$ . He hecho tres operaciones sobre el mismo mineral, evaporando en cada caso de 4 á 5 veces, hasta peso constante. El término medio de las tres operaciones que dieron resultados casi idénticos, es:  $SiO_2 = 2,5 \%$ .

2) Por el método al  $HCl$ , sumando la sílice que se habia disuelto en el  $NH_3$  y la sílice que no había sido arrastrada:

$$SiO_2 = 2,18 \%$$

3) Por disgregacion al  $CO_3Na_2$  mas  $NO_3K$  y luego insolubilizacion del  $WO_3$  y  $SiO_2$  con  $HCl$  y  $HNO_3$  y finalmente tratamiento al  $NH_3$

Para mayores detalles, véase el procedimiento del trata-

miento de un comun descripto mas adelante. Por este método obtuve

$$\text{SiO}_2 = 2,06 \%$$

Consideramos, pues, que el comun número 3 contiene arriba de un 2 % de  $\text{SiO}_2$ ; veamos ahora la influencia que esta cantidad de sílice ha tenido en la determinacion del W. He aplicado todos los métodos segun indicado en la primera parte de este trabajo. En el  $\text{WO}_3$  obtenido hice la correccion de la sílice arrastrada. Considero así solo las dos cifras: 1) El  $\text{WO}_3$  puro separado de sílice y 2) la  $\text{SiO}_2$  asi separada. Veamos:

1)- Ataque al HCl - Disol. en  $\text{NH}_3$  y evaporacion.

$$\begin{array}{rcl} \text{WO}_3 & - & 67,22 \% \\ \text{SiO}_2 & - & 1,38 \end{array}$$

2)- Ataque al HCl - Dis. en NaOH - Fptcion bencidina.

$$\begin{array}{rcl} \text{WO}_3 & - & 60,08 \% \\ \text{SiO}_2 & - & 0,975 \end{array}$$

3)- Ataque al HCl - Dis. en  $\text{NH}_3$ , pptcion  $\text{NO}_3\text{Hg}$

$$\begin{array}{rcl} \text{WO}_3 & - & 62,20 \% \\ \text{SiO}_2 & - & 1,05 \end{array}$$

4)- Ataque al HCl - Dis  $\text{NH}_3$  - pptcion cinconina

$$\begin{array}{rcl} \text{WO}_3 & - & 64,57 \% \\ \text{SiO}_2 & - & 0,933 \end{array}$$

5)- Ataque al HCl - Dis. en NaOH - ppt  $\text{NO}_3\text{Hg}$

$$\begin{array}{rcl} \text{WO}_3 & - & 62,32 \% \\ \text{SiO}_2 & - & 0,90 \end{array}$$

6)- Ataque al HCl - Dis en soda - ppt cinconina

$$\begin{array}{rcl} \text{WO}_3 & - & 62,28 \% \\ \text{SiO}_2 & - & 0,88 \end{array}$$

7)- Disgreg. al  $\text{CO}_3 \text{Na}_2$  - bencidina

$$\begin{array}{rcl} \text{WO}_3 & - & 60,02 \% \\ \text{SiO}_2 & - & 1,32 \end{array}$$

8)- Disgreg. al  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  -  $\text{NO}_3\text{Hg}$

$\text{WO}_3$	-	62,53 %
$\text{SiO}_2$	-	1,24 "

9)- Disgreg al  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  - cinconina

$\text{WO}_3$	-	62,45 %
$\text{SiO}_2$	-	1,65 "

Conclusiones: Se vé pues, que la influencia de la sílice es muy grande, obteniendo por el método directo al HCl un 67,22 % y todos los demás á base de precipitantes, dan de 60 á 64,57 %, es decir, datos muy bajos. Para poder fijar estas diferencias, seria necesario hacer un estudio mas completo, repitiendo las experiencias varias veces, para así poder llegar á cifras comparativas.-

7°- Determinacion del P. en minerales de W.

a)- (32) Se disgrega al HCl, evapora á seco, toma con HCl  $\frac{1}{2}$  caliente, agrega de 15 á 20 cc de cinconina, un poco de pulpa de papel y deja reposar media hora. Se filtra, lava con HCl diluido con poca cinconina. Al filtrado se agrega 10 cc de  $\text{Ce}_2\text{Cl}_6$  (un gr de  $\text{Ce}_2\text{Cl}_6$ , 25 cc HCl, 250 cc de agua); se neutraliza con  $\text{NH}_3$ , hierve cinco á 10' filtra, lava con agua caliente. Se disuelve el precipitado en  $\text{NC}_3\text{H}$  ( 1:1 ) caliente y precipita el P. con molibdato.-

b)- (33) Si el mineral contiene mucha sílice, se evapora previamente á baño de arena con HF1 y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( 10 cc y 2 cc ) y calcina hasta ligeramente rojo. Habiendo arriba del 50 % del  $\text{WO}_3$ , no hay necesidad de recurrir á esta operacion. Se disgrega fundiendo con  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  mas poco  $\text{CO}_3\text{K}_2$ , disuelve en agua caliente, diluye, neutraliza con  $\text{HNO}_3$  (teniendo cuidado que no salte líquido), hierve para eliminar  $\text{CO}_2$  y precipita  $\text{WO}_3$  y  $\text{P}_2\text{O}_5$  con  $\text{NC}_3\text{Hg}$ . Hierve algunos minutos,

filtra, lava por decantación en frío. Se ca y calcina, agrega gotas de  $\text{HNO}_3$ , evapora, calcina y pesa:  $\text{WO}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ . Se funde el residuo con 12 á 15 veces su peso de  $\text{CO}_3\text{Na}_2$ , Se disuelve en agua, acidifica ligeramente con  $\text{HCl}$ , hierve para expulsar el  $\text{CO}_2$ ; enfria, neutraliza con  $\text{NH}_3$  y luego añade un tercio del volumen total de  $\text{NH}_3$  mas 10gr de  $\text{NH}_3\text{Cl}$  cristalizado y se precipita el P. con 30 á 50 cc de la mezcla magnésiana, reposa por 12 horas y filtra por filtro denso. Se lava el precipitado con  $\text{NH}_3$  diluido hasta que el ~~filtrado~~ filtrado si acidulado por  $\text{HNO}_3$ , ya no dá precipitado con  $\text{NH}_3\text{Hg}$ ; luego se trata segun costumbre y pesa en  $\text{P}_2\text{O}_5$  que se resta del peso anterior y así obtenemos el  $\text{WO}_3$ . Como prueba, se puede dosar directamente el  $\text{WO}_3$  en el filtrado. Se separa el  $\text{NH}_3$  por ebullición, agrega 5 cc  $\text{HNO}_3$  y evapora á sequedad. Se repite dos veces agregando cada vez 5 cc de  $\text{HNO}_3$ . Se disuelve en Soda diluida y se precipita por  $\text{NH}_3\text{Hg}$ .

#### 8°- Separación del Estano en mineral de W. (34)

Se funde con  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  anhidro. Se toma la masa fundida con agua hirviente, se diluye á 800 cc y acidifica ligeramente. El precipitado marron de  $\text{Sn}$  así obtenido arrastra al go de sílice y sulfuros de Fe y Mn pero no ácido tungstico. Para purificar el precipitado se disuelve en  $\text{S}(\text{NH}_4)_2$ , reprecipita como  $\text{S}_2\text{Sn}$  y calcina como  $\text{SnO}_2$ . Para determinar el W. se funde otra muestra con  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  y se toma la masa directamente con AR, causando así la precipitación de la mayor parte del  $\text{WO}_3$  con sílice. La separación no es cuantitativa, debido á la presencia de ácido metatungstico. Trátese el filtrado que contiene Fe con  $\text{NH}_3$ , sin exceso, para precipitar el

Fe (OH)<sub>3</sub> que arrastra el ácido tungstico. Se lava el precipitado librandolo de sales de sodio; se disuelve sobre el filtro con HCl  $\frac{1}{2}$ , evapora el filtrado á sequedad y retoma el residuo con HCl. Se separa sílice como siempre; el WC<sub>3</sub> solo tiene vestigios de Fe.

#### 9°- Determinacion del W. en presencia de Va y Ti (35)

Si el mineral contiene W y Ti se funde con Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>; la masa fundida se trata con agua, hierve unos minutos y filtra: el Ti queda insoluble mientras que el W. pasa en solución. El Va si presente en pequeña cantidad (menos de 0,5 %) queda así completamente insoluble, pero en mayores cantidades, una parte se encuentra en el filtrado.-

Para determinar Va en presencia de Ti, trátase el mineral con HF1 y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para eliminar la sílice, funde con S<sub>2</sub>C<sub>7</sub>Na<sub>2</sub>, disuelve en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diluida, filtra y trata el filtrado con H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>, hasta coloración amarilla, evitando el gran exceso. Entonces se agrega FlNH<sub>4</sub> y FlH, el color amarillo del compuesto del Ti es así destruido, mientras que el color rojo marron de los compuestos del Va quedan sin alterar. Se agrega H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> para eliminar color debido á sales de Fe y se determina el Va colorimétricamente.-

### B - Análisis de Acero.

#### 1°- Separacion del Estaino. (36)

Es una ampliación del método de Fieber, pues este método dá buenos resultados no solo para ferro-tungstenos sino también para determinar W. en materiales que contienen Sn, As, Cu y Mo. Se opera con las siguientes precauciones: se pulverizan dos grs en mortero de acero. El tratamiento al Bromo debe durar 24 horas

y no debe usarse agua. Una vez disuelto menos la sílice, agréguese 10 cc HCl y se avapora casi á seco. Luego se agregan unos cc de  $\text{HNO}_3$  conc y 2-5 c c de HCl. Se abandona el líquido 2 horas, se lava el precipitado por decantacion hasta no mas Fe, filtra y calcina á temperatura moderada. Los resultados son exactos hasta un 0,1 %.

Concentrados ricos en W y que no contengan mas de 10 % de Estaño, como ~~XNO~~  $\text{SnO}_2$  son tratados del mismo modo pero el  $\text{WO}_3$  debe ser separado de la pequeña parte de  $\text{SnO}_2$  que encierra, calcinandolo con  $\text{ClNH}_4$ . Minerales de Estaño que contienen W. se desintegran mejor por fusion con  $\text{Na}_2\text{O}_2$  y el metal es determinado por el método al  $\text{NC}_5\text{Hg}$  haciendo la precipitacion en solucion neutra.

## 2°- Determinacion del W.y Cr en el Acero (37)

El método de la bencidina de Knorre, habiendo sido encontrado rápido y exacto para el W cuando se encuentra solo, los autores probaron introducir las modificaciones que fuesen necesarias en presencia de Cr. Se encontró que en pequeñas cantidades del Cr eran precipitadas con el W. La mezcla era entonces fundida con  $\text{CC}_3\text{Na}_2$  y el Cr determinado yodométricamente. El W daba casi siempre valores bajos. Los métodos á base de precipitacion del W por  $\text{HNO}_3$  y del Cr por  $\text{NH}_3$ , dieron malos resultados.-

Finalmente se llegó á resultados exactos con el método siguiente: 2 gr de acero son evaporados varias veces con  $\text{HNO}_3$  diluido y el residuo es calcinado para descomponer los nitratos. Se funde luego con unos 16 gr de  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , la masa fundida se trata cuidadosamente con agua caliente, se filtra por asbesto y lava. Despues de evaporar á 150 cc, la sílice separada se filtra y se lleva

la solución á 250 cc . De estos, 50 cc se acidifica con  $\text{HNO}_3$  y se agrega  $\text{NH}_3$  hasta que el ácido tungstico precipitado se disuelva. Agregando un ligero exceso de  $\text{NH}_3$  casi toda la sílice disuelta precipita. ( la pequeña cantidad que aún queda, aparece con el  $\text{W}_2\text{O}_7 + \text{Cr}_2\text{O}_3$  y se determina evaporando con  $\text{HF}$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). al filtrado hirviente del que se ha separado la segunda sílice, se trata con 15 cc de solución saturada de  $\text{NH}_3\text{Hg}$  y luego  $\text{NH}_3$  al 10% hasta que el precipitado es marron oscuro. Se hierve, reposa, filtra, lava con agua caliente, el precipitado es separado del filtro y calcinado, dándonos  $\text{W}_2\text{O}_7 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ . La sílice se elimina y luego se funden los óxidos con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y poco  $\text{KNO}_3$ . La solución de la fusión, se evapora con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; el residuo se disuelve en agua, se agrega  $\text{IK}$  y  $\text{HCl}$ ; el yodo liberado es titulado con  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Los autores investigaron la exactitud de este procedimiento y demuestran que con una dilución de 200 cc, con empleo de 22 cc  $\text{HCl}$  y 2,5 gr  $\text{IK}$  se obtiene buenos resultados.-

### 3°- Determinación de W, Cr, Si, Ni, Mo y Va en aceros (38)

1 gr se ataca al  $\text{HCl}$ , luego  $\text{HNO}_3$ , evapora, diluye, filtra y lava. El residuo de W se pesa. El filtrado se evapora hasta humos con 6 cc  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , diluye con agua, filtra la sílice y pesa. El filtrado se concentra y hace pasar  $\text{H}_2\text{S}$  en frasco de presión sobre b.m. El  $\text{MoS}_2$  precipitado se lava con agua conteniendo  $\text{H}_2\text{S}$  y se calcina á  $\text{MoO}_3$ . El filtrado se concentra de nuevo, oxida con gotas de  $\text{HNO}_3$  y se agrega despacio á una solución hirviente de soda ( 10 gr  $\text{NaOH}$  en 200 cc agua) y el precipitado de Fe Cr y Ni se filtra en caliente y lava con agua caliente. El filtrado contiene Va y poco Cr. Este último se elimina despues de precipitar el

sulfato por  $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$ , por reducción con Et (CH) y precipita con  $\text{NH}_3$ . El precipitado de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , se agrega á la otra cantidad y el Cr se determina ya sea por evaporación de la solución al  $\text{HNO}_3$  de los hidróxidos con  $\text{CO}_3\text{K}_2$  y precipitación con  $\text{NO}_3\text{Hg}$ ; ó ya por yodometría. La solución que contiene el Va deber ser librada de  $\text{NH}_3$  y si hay Va, reducido por EtCH oxidar, después de lo cual se precipita con  $\text{NO}_3\text{Hg}$ . Si hay Ni el W. es separado como arriba y el Ni precipitado con dimetilglioxima.

#### 4°- Determinación del P. en aceros (30)

Es un método que se emplea en caso que se quiera conocer únicamente el P. Se disuelve 4 á 5 gr de torneaduras en  $\text{HNO}_3$  diluida, se evapora y calcina el residuo, para destruir nitratos. Se retoma con HCl, evapora de nuevo y calienta á  $130^\circ$  haciendo así insoluble la sílice y la mayor parte del  $\text{WC}_3$ . Se agrega HCl caliente, diluye y filtra. Se precipita el  $\text{P}_2\text{O}_5$  del filtrado por el método de Finkener al molibdato, disuelve en  $\text{NH}_3$  y reprecipita por el método Joergensen ó sea la mixtura magnésiana. Si la cantidad de  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  es demasiado pequeña para ser pesada, se disuelve en  $\text{HNO}_3$  y precipita nuevamente por Finkener. El precipitado de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{WC}_3$  así como el filtrado de la primera precipitación del  $\text{P}_2\text{O}_5$  pueden contener algún  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Si la prueba demuestra que ese es el caso, la pérdida puede ser estimada con molibdato.-

#### C - Separación del W en solución en presencia de otros elementos.

##### 1°- Separación del cobre (39)

El cobre puede ser separado del ~~W~~ W. en solución amoniacal con un potencial de 2 Volts.

### 2°- Separacion del Estaño. (40)

El estaño puede ser precipitado cuantitativamente por via electrolítica de una solución de  $\text{NaOH} - \text{SnNa}_2$  y así separarlo del W. Se usa una corriente de 1,7 á 0,5 amp. con 1,7 á 2,3 v. á una temperatura de 50 á 60°. El Estaño precipitado está enteramente libre de W, pero contiene pequeñas cantidades de sulfuro. Con electrodos rotatorio 0,1 gr precipita en una hora; con electrodos fijos, en 4 horas. Si hay Mo, el estaño lo contendrá. Los resultados con solución de  $\text{SnNa}_2$  son mejores que con  $\text{S}(\text{NH}_4)_2$ .

### 3°- Separacion del molibdeno. (41)

A una solución hirviente que contiene el tungstato y molibdato de sodio se agrega el reactivo de Mdivani (50 gr  $\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en 200 cc HCl conc) en la proporción de 20 cc por cada 0,15 gr de  $\text{WO}_3$  presentes. La dilución de la solución debe mantenerse entre 60 y 300 cc, dependiendo de la cantidad de W. Se hierve 3', filtra, lava el precipitado azul  $\text{W}_2\text{C}_5$  con HCl vcaliente al 5 % hasta que el agua de lavaje no dé la reacción del Mo por el Zn mas tiocianato. Se calcina el precipitado, filtra en cápsula de porcelana y se pesa el  $\text{WO}_3$ . El filtrado mas aguas de lavajes, de color naranja, se evaporan á pequeño volumen, ehfrian y diluye á 250 cc . A 50 cc de esta solución, se agrega 5 á 10 gr de Zn. El estaño precipitará como metal. Después de 10' se decanta la solución verde y se lava el residuo de estaño con agua caliente. Se unen aguas de lavajes y filtrado y calienta á 60°. Se hace pasar por el reductor: primero, 50cc HCl al 2,5 % , luego la solución conteniendo el Mo, luego 150 cc de HCl 2,5 % y finalmente 150 cc agua caliente. Todo esto se lleva al frasco reductor, el cual ha sido previamente cargado con 20 cc

de una solución al 10 % de  $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$  y 20 cc de la solución de titulación "R". Las cantidades totales del frasco son tituladas con  $\text{KMnO}_4$  n/10 y de la cantidad tomada se calcula el  $\text{MoO}_3$ . Si la solución contiene W solo, se agrega 0,2 gr  $\text{ClNa}$  para cada 0,15  $\text{WO}_3$  y se opera igual que arriba cuando había molibdena. La solución "R" consiste de: 90 gr  $\text{SO}_4\text{Mn}$  cristalizado, 650 cc Agua, 175 cc  $\text{H}_3\text{PO}_4$  cítrico y 175 cc  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado.-

#### 4°- Separación de As y W. (30)

Se propone una modificación del método de Friedheim y Michaelis (Ber 28, 1420). La solución que contiene  $\text{WO}_3$  y  $\text{As}_2\text{O}_5$  se trata con 15 gr de  $\text{Cl}_2\text{Cu}_2$  y 150 cc  $\text{HCl}$  y se destila; se agrega la misma cantidad de  $\text{HCl}$  y se destila de nuevo hasta pequeño residuo. Se agrega 10gr  $\text{KOH}$  sólida y calienta y después de enfriar se agregan 150 cc  $\text{HCl}$  conc. destilando una tercera vez. Los destilados se neutralizan primero con  $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$  y luego  $\text{CC}_3\text{NO}_2$  y se titula con yodo n/10 ó N 5/100.

#### 5°- Separación del As en presencia de P. (43)

El As en presencia de P puede determinarse bien por el método anterior. Después de comprobar la presencia de As con la prueba de Gutzeit, se disuelven los óxidos de W, As y P. en soda 20 %, se hierve media hora para destruir los complejos, precipita el  $\text{As}_2\text{O}_5$  con mezcla magnésiana según Joergensen y deja reposar 12 horas. El precipitado que contiene poco  $\text{WO}_3$  es destilado con  $\text{ClCu}$  y  $\text{HCl}$ . El As puede precipitarse, como  $\text{AsC}_4\text{Ag}_3$  en ácido acético. filtrar y pesar en Gooch.-

6° - Separacion de P. y W.

a)- (43) Si se precipita por bencidina habiendo muy poco  $H_3PO_4$ , dá muy buen resultado, pero si hay mucho, en el calcinado siempre se encontrará  $P_2O_5$ . Variaciones en la acidez, dilucion etc, modifican la cantidad precipitada pero no puede evitarse del todo. Aumentando la acidez, aumenta la solubilidad del fosfato de bencidina y del Fosfotungstato, pero tambien la del tungstato de bencidina. Una separacion aproximada puede obtenerse haciendo la solucion justamente ácida, agregando 3 cc HCl (1,12) mas, diluyendo á 300 á 400 cc, hirviendo y precipitando por bencidina- HCl. Despues de enfriar bien, se filtra, lava con solucion de bencidina diluida y hierve con 200 cc de agua, para hecer entrar en solucion algo del fosfato. Despues de enfriado, el precipitado se filtra, lava con solucion de bencidina, calcina y pesa. Pequeñas cantidades de  $P_2O_5$ , colorean el residuo de azul verdoso.-

La toluidina - HCl (hecha á partir de o - toluidina) dá una separacion mejor, pues el fosfato de toluidina, es mas soluble que el fosfato de bencidina. La toluidina - HCl precipita el ácido tungstico por completo en frio; el precipitado es ligeramente soluble en solucion caliente, pero se separa al enfriar y es facilmente filtrado aún sin la adicion de  $H_2SO_4$  diluido.- Agregando mucho HCl disuelve algo del precipitado. Experiencias, demuestran que el tungstato aún contiene  $P_2O_5$ . Para obtener una separacion perfecta, agréguese HCl á la solucion diluida á 300 á 400 cc hasta acidez del metilorange y luego 3 cc mas de HCl (1,12). Precípítese con exceso de toluidina -HCl en solucion hirviente, enfria, filtra y calcina. El  $WC_3$  ahora solo contiene 2 á 3 mg. de  $P_2O_5$ . Fúndese con soda en cápsula de plata, disuleve en agua, acidifica

con el exceso de 3 cc HCl y procede como antes. Ahora recién, el  $WO_3$  está libre de  $P_2O_5$ .-

b)- (30-) (44) La separación de  $P_2O_5$  con molibdato, por el proceso de Finkener, en soluciones que contienen tungstatos, considerables cantidades de  $WO_3$  están incluidas en el precipitado.  $H_2C_4H_4O_6$  evita esta inclusión, pero puede interferir con la completa separación del  $P_2O_5$ . El ácido Tánico,  $NC_3Hg$  y el clorhidrato de bencidina son ineficaces para la separación de P. y W., ni tampoco se obtuvo resultados, aplicando los métodos de reducción á las soluciones que contienen tungstatos. La solución solo era cuantitativa si se precipitaba primero con la mezcla magnésiana según Joergensen, se disolvía el precipitado en  $HNO_3$  y se reprecipitaba según Finkener.-

c)- P. en presencia de As : Se calienta el precipitado magnésico que puede filtrarse enseguida sin necesidad de esperar 12 horas, sobre b. m. para expeler el As como  $AsBr_3$  y reprecipita el  $P_2O_5$  que no se modifica por el método de Finkener.-

#### 7° - Separación de $SO_4$ y $WO_4$ (30)

El método de Nicolardot (45) basado en la precipitación de  $SO_4Ba$  con  $Cl_2Ba$  en una solución tártrica que contiene algún  $HNO_3$ , no dá todo el  $SO_3$  con cantidades muy pequeñas; con grandes cantidades, el tungstato de Bario es co-precipitado. Concéntrase la solución y se agrega unas cuantas gotas de ácido óxálico en solución ó  $NH_3$ ; Extráese el  $SO_4Ba$  del precipitado de  $C_2O_4Ba + WO_4Ba + SO_4Ba$  por repetidas igniciones y tratamiento con HCl diluido y luego  $NH_3$  ó  $NaOH$ .-

(46)(47)8° - Determinacion cuantitativa de ácido tungstico y SiO<sub>2</sub>

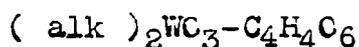
El autor basa su método para la determinacion de pequeñas cantidades de SiO<sub>2</sub> sobre el hecho que la sílice coloidal es soluble en WC<sub>4</sub>Na<sub>2</sub> en solución, debido á la formación del complejo 5.Na<sub>2</sub>O.SiO<sub>2</sub>.12WC<sub>3</sub>. La solución debería ser ácida con un ácido débil como el acético, pues los fuertes forman ácido para tungstico y el complejo es destruido al calentar á 130°. El método consiste en añadir un exceso conocido de WC<sub>4</sub>Na<sub>2</sub> á la solución ácida de sílice, evaporar á sequedad á baño vapor, agregar agua y llevar nuevamente á seco para que la sílice se transforme en el complejo, haciendo el exceso de ácido tungstico insoluble por dos evaporaciones con 10 cc HNO<sub>3</sub> 1/5. Se reprecipita con una solución caliente conteniendo 50 gr NH<sub>3</sub> y 50 cc HNO<sub>3</sub> por litro, filtrando el WO<sub>3</sub> y determinando como de costumbre. La cantidad de sílice se calcula de la diferencia en el WC<sub>3</sub> usado y en encontrado. Un mg. de sílice corresponde á 46,2 mg. WC<sub>3</sub>. El ácido sílico-tungstico puede también ser precipitado directamente con quinoleína-HCl y la sílice determinada por ignición de la mezcla de óxido.-

Hermann tuvo dificultad de repetir su método y llegó á la conclusión que la dificultad estaba en la determinación del exceso de WC<sub>3</sub>. Experiencias correspondientes lo llevaron á las siguientes conclusiones: 1) La precipitación de WC<sub>3</sub> se verifica lo mejor en frío con HNO<sub>3</sub> y en caso que hubiera para ~~XXXXXXXXXXXX~~ ó meta-tungstato la solución debe primero hacerse alcalina.- 2) En presencia de sílice, algún complejo se forma en frío, de modo que una parte del WC<sub>3</sub> no se hace insoluble y cualquier compuesto solu-

ble formado puede solo ser destruido haciendo la solución alcalina y calentando algún tiempo.- 3) La formación del complejo se evita del mejor modo agregando rápidamente un gran exceso de  $\text{HNC}_3$  á la solución alcalina - Así el método daba resultados satisfactorios con 2 á 8 mg. de sílice, teniendo cuidado, que cuando la solución de sílice era evaporada á sequedad, no se calentaba demasiado repentinamente.-

9° - W en solución con los grupos al  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{S}(\text{NH}_4)_2$ . (48)

En la separación analítica, las dificultades causadas por el grupo del  $\text{H}_2\text{S}$  pueden ser eliminadas convirtiendo el W. en un compuesto complejo soluble, así por ejemplo, agregando ácido tartárico al 50 % á la solución alcalina ó amoniacal y en la proporción de 1 mol.  $\text{WC}_3$  por 1 mol. de ácido tartárico, formando =



La solución se diluye entonces á 700 cc y se agrega  $\text{HCl}$  hasta alcanzar un 4 % de ácido libre. Se hace pasar  $\text{H}_2\text{S}$  en la solución durante varias horas en caliente, se enfria en corriente de  $\text{H}_2\text{S}$  y se deja bajo campana en atmósfera de  $\text{H}_2\text{S}$  por 12 horas. Si la solución se ha gelatinizado durante el reposo, se calienta ligeramente hasta que sea transparente, La gelatinización se evita usando ácidos orgánicos fuertes (oxálico ó fórmico) en vez del  $\text{HCl}$  para acidificar; pero eso dá una cantidad aún mayor de ácidos orgánicos que hay que destruir luego. El precipitado es lavado sobre un filtro con agua hervida. Hay que tener en cuenta que una parte de la sílice, puede estar mezclada con el precipitado, por lo cual todos los precipitados deben ser investigados por su presencia.-

Para separar el grupo de  $\text{S}(\text{NH}_4)_2$ , molesta mucho el ácido tar-

tárico y es mejor eliminar el  $WO_3$  y luego destruir los ácidos orgánicos. Se destruye primero el S. coloidal calentando con un poco de  $HNO_3$ , se alcaliniza con  $NaOH$  ó  $NH_3$ . Se calienta la solución y se echa el chorro pequeño en  $HCl$  hirviente; el  $WO_3$  se separa al estado de precipitado granular, se decanta y lava con  $HCl$  diluido y caliente. Obtenemos así la mayor parte del  $WO_3$ . El filtrado y lavajes se evaporan á seco. El residuo seco contiene metales del grupo  $S(NH_4)_2$ , tierras alcalinas, un poco de  $WO_3$  y sales de amonio.

La materia orgánica puede ser destruida con  $HNO_3$  y  $ClC_3K$ , pero es mejor hacerlo calentando por partes todo el residuo en cápsula de platino cubierta, teniendo cuidado de no quemar todo el C. (que evita la oxidación del Mn) dando una mezcla de óxidos y carbonatos. Se trata con agua, se disuelve cuantitativamente el tungstato de Na. El residuo de óxidos y de carbonatos se disuelve y separa por métodos comunes, habiendo pasado  $CO_2$  á través de la solución acuosa para precipitar todo el Al. El W. se dosa en el tungstato.-

#### D - Análisis de un comun.

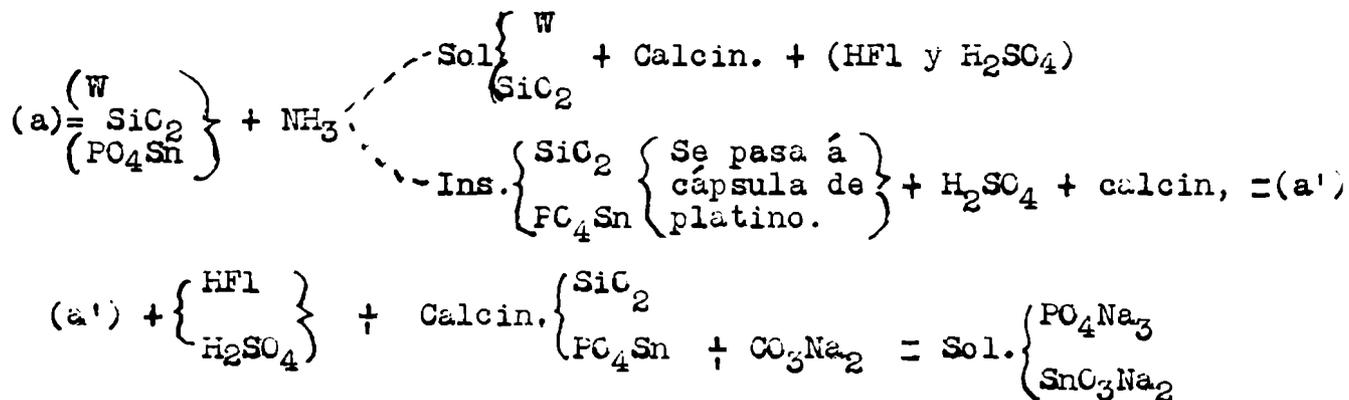
Hagamos una consideración general sobre los dos métodos principales de disgregación ó sea el ataque al  $HCl$  y la disgregación al  $CO_3Na_2$ , señalando algunos inconvenientes. a) Empleando el método al  $HCl$  podrían quedar impurezas al estado insoluble (silicatos no descomponibles, cuarzo, etc.). b) Empleando el  $CO_3Na_2$  como disgregante, sería incompleta la transformación en sulfatos, fosfatos, cromatos, etc. Emplease por lo tanto un disgregante oxidante á base de  $4CO_3Na_2$  y  $1NC_3K$ .- c) Si tratásemos la masa disgregada directamente con agua, se disolvería en  $WO_4Na_2$ ,  $SiC_3Na_2$ , el Sn, el Ca parcialmen-

te soluble y los iones  $SO_4^{=}$ ,  $Cl^+$ ,  $PO_4^{=}$ . d) Aconséjase por lo tanto operar de la siguiente manera: 1 gr de mineral, 5 gr  $CO_3Na_2$  y 1,2 gr  $NO_3K$  se funden en cápsula de platino graduando bien la temperatura, pues se producen fácilmente pérdidas por ser muy activa la fusión. Terminada ésta, se pone la cápsula al rojo en agua fría. Se desprende fácilmente el contenido pasándolo a una cápsula grande de porcelana. Se lava todo el residuo con piseta, cuidando de que pase íntegro a la cápsula de porcelana. Se cubre la cápsula con un embudo y por el pico de éste se echa HCl conc. poco a poco, hasta que el ácido esté en la proporción 1:1. Cuando la agitación ha cesado, se quita el embudo y se lava bien. La cápsula se lleva a seco a b.m. se trata nuevamente con HCl conc, nuevamente a seco, 2 horas a  $120^\circ$ , enfria, agrega unos cc de HCl 1:1, digiere un cuarto de hora a b m, llena la cápsula de agua, agita y deja reposar. Filtra por decantación y lava con HCl 2 ó tres veces.- Obtenemos así una solución (b) y un precipitado (a), el cual únicamente puede contener: el W en su mayor parte, toda la sílice y  $PO_4Sn$ , en caso de presencia de ambos cuerpos. Es este el modo de obtener la separación más rigurosa.-

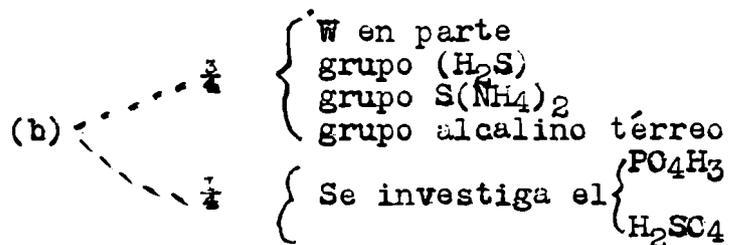
#### Marcha de la operación:

a)- Conviene hacer una operación preliminar al HCl, por un doble motivo: 1)- Para determinar el W. cuantitativamente, pues en el método arriba indicado el W. no es precipitado por completo. 2)- Para hacer un análisis cualitativo de la existencia de los demás elementos: a') En el residuo insolubilizado, después de haber eliminado el W. con  $NH_3$ , se investiga el  $PO_4Sn$ , fundiendo con CNK. y a'') En el líquido ácido se buscan el Cu, Sn, As,  $H_3PO_4$  y  $H_2SO_4$ .-

b) - Segun los resultados hallados, se hace la marcha más ó menos completa, prévia disgregacion al  $\text{CC}_3\text{Na}_2$  y  $\text{NC}_3\text{K}$  y tratamiento ulterior con  $\text{HCl}$  conc. Veamos primero el precipitado (a):



Se trata el precipitado (a) con  $\text{NH}_3$  que disuelve el W. y parte de la sílice arrastrada. Esta solución es evaporada y la sílice determinada por  $\text{HF1}$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . La parte que ha permanecido insoluble, que es la mayor parte de la sílice y en  $\text{PC}_4\text{Sn}$ , se pasa con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  á cápsula de platino. Se evapora y calcina, trata dos veces con  $\text{HF1}$  y calcina. La diferencia de peso nos dá la sílice que sumada á la cantidad anterior, nos dá la sílice total. El residuo de  $\text{PC}_4\text{Sn}$  se disgrega con  $\text{CC}_3\text{Na}_2$ . (El  $\text{CNK}$  no puede emplearse pues atacaría la cápsula de platino; el P. del  $\text{PC}_4\text{Sn}$  disgregándolo con  $\text{CO}_3\text{Na}_2$ , no la ataca mayormente y además se encuentra siempre en cantidad muy pequeña). Una vez en solución el P. y el Sn, se determinan por métodos conocidos.- Veamos ahora el líquido (b):



Se lleva el líquido á un volumen determinado; se toma una porcion igual á  $\frac{3}{4}$  del total y otra igual á  $\frac{1}{4}$ . En la parte mayor se sigue la marcha como indicado en el capítulo que trata de la separacion del W. en solucion de los grupos  $H_2S$  y  $S(NH_4)_2$ ; y en la menor se determina el  $H_3PO_4$  y  $H_2SO_4$  teniendo en cuenta la presencia de pequeñas cantidades de W. (Véanse los capítulos correspondientes).

---

### III - CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE EL Nb y Ta.

Antes de entrar en detalles de los métodos analíticos de la separación del  $Nb_2O_5$  y  $Ta_2O_5$  ya sea de otros cuerpos ó el uno del otro, creo conveniente exponer en un cuadro las principales cualidades de los dos óxidos. Como se verá mas adelante, es en estas propiedades justamente que se basan los métodos de separación:

Reactivos	$Nb_2O_5$	$Ta_2O_5$	$TiO_2$
S o b r e l o s ó x i d o s c a l c i n a d o s			
Fusion con alcali y carbonatos	Meta ó hexanitatos sol. en $H_2O$	Meta ó hexatantalatos; el hexatant. de Na difícil. sol. en $CO_3Na_2$	Metatitanatos insol. en agua
Fusion al $SC_4HX$	Disgregante. El agua lo precipita al hervir, fácilmente y por completo.		Disg. en frío ppta. incompl. Hirviendo, por completo.
Acidos	No disuelve	No disuelve	No disuelve
$HFl$ y $H_2SO_4$	Disuelve	Disuelve	Disuelve
Fusion al bifloruro de K.	Oxifloruro de Nb y K en hojuelas brillantes fácil. sol.	Floruro de Ta y K prismas difícil. solubles	Hervir c/ $H_2O$ : fluoruro de Ti y K. difícil. soluble.
Solucion de los fluoruros dobles + Zn y HCl	Marron-violeta.	--	Reduce despacio, algo verdoso.
Calentando en $CCl_4$ ó $S_2Cl_2$	$NbCl_5$ sublima	$TaCl_5$ sublima	$Cl_4Ti$ Destilada.

Reactivos	Nb <sub>2</sub> C <sub>5</sub>	Ta <sub>2</sub> C <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>
S o b r e l o s g e l e s			
NH <sub>3</sub>	Insoluble	Insoluble	Insoluble
NaOH ó KOH	Solubles en parte dependiendo del desecamiento.		Insoluble
H <sub>2</sub> SC <sub>4</sub> conc.	Disuelve incompletamente		Dis. fácil
HCl	Dis.incompl.	Dis.incompl.	Dis.incompl.
H <sub>2</sub> SC <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	Disuelve sin coloracion.		Dis.col.amarilla
SO <sub>3</sub>	Precipitanta específico para las soluciones.		---
HFl	Dis. facil	Dis. facil: el resid. de evap. se evapora lentamente,	Dis. facil
Acido oxálico	Disuelve si concentrado.		Disuelve.

Veamos ahora las separaciones cuantitativas:

A.- Disgregacion.

L°- Por fusion con SC<sub>4</sub>Hna.

El SC<sub>4</sub>Hna se funde previamente para separar el agua, enfría y pulveriza. Se mezclan en cápsula de platino en la proporción de una parte del mineral y seis partes del fundente. Se calienta despacio al principio manteniendo tapada la cápsula y luego se lleva poco á poco al rojo, manteniendo la fusion algun tiempo al estado líquido. A este efecto se deja enfriar y agrega algunas gotas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado. Termi

nada la disgregacion se deja enfriar y se extrae con agua fria. Los ácido nióbico y tantálico se separan casi por completo mientras que el sulfato de Ti queda casi completamente al estado soluble. Se echa todo en un Erlenmeyer, diluye con agua de modo que á 1 gr de substancia á analizar corresponda mas ó menos 200 cc y se hierve con refrigerante ascendente. Los ácidos nióbico y tantálico se separan pronta y completamente y su precipitacion generalmente ya está terminada al cabo de 2 á 2½ horas. En cambio si hay grandes cantidades de Ti éste solo se separa completamente despues de muchas horas de calentamiento. Si así mismo no se consigue su separacion, se neutraliza el  $H_2SO_4$  excedente con sumo cuidado sin que desaparezca la reaccion ácida del líquido total. Siguiendo el calentamiento la separacion se hace cuantitativa. Una vez que se haya obtenido los tres geles, se agregan algunos cc de  $H_2SO_4$  y se hace burbujear  $SO_3$ . Se decanta, pasa á un filtro y se lavan primero con agua ligeramente acidulado con  $H_2SO_4$  y despues con agua pura. Así se eliminan todas las sustancias extrañas menos la sílice, óxidos de Zn y Sb, el ácido tungstico,  $SO_4Pb$  y pequeñas cantidades de  $Fe(OH)_3$ . Pero antes de eliminar estas sustancias hay que cerciorarse de que la disgregacion haya sido completa á cuyo efecto se tratan los geles inmediatamente despues de los lavajes con reactivos que los disuelvan nuevamente sin atacar la sustancia originaria. Son dos los reactivos á emplear: a)- Una mezcla en partes iguales de  $H_2SO_4$  10 % y  $H_2C_2$  3 % lo disuelve completamente (51), así como tambien al ácido tungstico, el óxido de Zn y el hidrato férrico. Se filtra y lava con una mezcla de  $H_2SO_4$  diluido y  $H_2O_2$ . En el residuo que queda se comprueba inmediatamente si la disgregacion ha sido completa. El filtrado se diluye con agua, se agrega  $SO_3$  y se hierve:

se precipitan los geles de Nb, Ta y Ti así como la mayor parte del ácido tungstico y el hidrato de Zn.-

b)- Tratando los geles enseguida con una solución que contiene 10 % de manita (52) y 15 á 20 % de KOH, la disolución es rápida. De esta solución se precipita nuevamente acidulando con  $H_2SO_4$  y  $SO_3$  y calentando.-

### 2° - Disgregación con HFl (53)

Se humedece el mineral finamente pulverizado con algunos cc de agua en cápsula de platino; entonces se agrega 10 cc de HFl en dos porciones, poniendo la segunda recién cuando la reacción violenta ha cesado. Se opera en frío y queda terminado en poco tiempo. Se evapora á sequedad, agrega agua y calienta á b. m. agitando con una espátula de platino, luego se filtra por filtro de goma. Se obtiene en solución á mas de los geles, el Fe, Mn, W, Zn, etc. Se agrega  $H_2SO_4$  y se evapora eliminándose así el tetrafluoruro de Si; los óxidos restantes se calcinan y se sigue la marcha correspondiente. El método, del punto de vista de la disgregación es cómodo pero la separación no es tan cuantitativa. Hasta ahora, debe considerarse mas bien como el ataque preparatorio, obteniendo una mayor concentración en los compuestos de Nb y Ta á base de los cuales se prosigue con otros métodos.-

### 3° - Disgregación con el $Cl_2S_2$ .

Este método ha sido primeramente indicado por Smith (54), haciendo Bourion (55) un estudio completo. El método es mas ó menos como ha sido descrito al tratar del ataque de la Wolframita por la corriente de  $Cl_2S_2$ . Por este método se separa por sublimación los cloruros ú oxiclорuros de Nb, Ta, Ti, Al, W, Zn. Se evaporan luego con  $H_2SO_4$  y se calcina. Luego se sigue la marcha adecuada.-

## B.- Separacion de Ti de Nb y Ta.

Es este uno de los problemas más difíciles de la química analítica.

### 1° - Método de los fluoruros dobles de K, segun Marignac. (56)

Si se trata de la separacion de pequeñas cantidades de Ti unicamente del ácido tantálico, se obtiene resultados buenos si se extraen los fluoruros dobles hirviendo con HF diluido. Así el Ta queda al estado de  $Ta_4O_5F_{14}K_4$  insoluble y el Ti se disuelve como  $K_2TiF_6$ . Habiendo cantidades mayores de Ti el método no resulta práctico, debido á la gran cantidad de reactivo que habria que emplear. Peór aún resulta el procedimiento si ademas del Ta tambien se encuentra el Nb. En esos caso el Ti acompaña el Nb que pasa en solucion. Debido á la diferencia de solubilidad del  $K_2TiF_6$  y del  $K_2NbCF_5H_2O$  pareceria posible una separacion, pero se hace ilusorio debido al isomorfismo de las dos sales.-

### 2° - Fusion con $CC_3Na_2$ segun Marignac. (56)

Se basa en que por esta fusion se forman los meta- y poli-tantalatos y niobatos solubles y los metatitanatos insolubles en agua. Pero ya Marignac mismo se habia dado cuenta que al fundir el Ti en presencia de Nb el metatitanato adquiria una cierta solubilidad que en ciertos casos puede ser hasta de un 50 %.-

(57)  
Weihs y Landecker, creyeron mejorar la separacion por este método agregando á la fusion alcalina antes de terminar, pequeñas cantidades de  $NO_3Na$  para así solubilizar el ácido titánico. Despues de enfriar se extrae con agua caliente, se precipita el Nb y Ta con  $H_2SC_4$  y  $SC_3$  á ebullicion. Pero se comprobó que el metatitanato insoluble contiene grandes cantidades de Nb y ademas que parte del Ti entra en solucion. (57) (58).

3° - Ruff y Schiller (57) dan además un método para la separación del Ti á base de los distintos grados de volatilización del  $\text{Cl}_4\text{Ti}$  y de los fluoruros de Nb y Ta. Es un método muy engorroso pero dá buenos resultados.-

4° - Por el ácido salicílico.-

Segun una observacion hecha por Dittrich (59), que el ácido titánico recién precipitado es soluble en ácido salicílico mientras que los ácidos de Nb y Ta no lo son (60); ha servido para establecer el siguiente método (61):

Se funde con  $\text{CO}_3\text{K}_2$ ; se disuelve en agua caliente y agrega un exceso de ácido salicílico. La solución se hierve 3 á 4 horas y luego se filtra rápidamente. Los filtrados concentrados se precipitan con  $\text{NH}_3$ , se filtra el hidrato de Ti, calcina y pesa como  $\text{TiO}_2$ . Los residuos bien lavados que contienen los ácidos de Nb y Ta, se calcinan para destruir el ácido salicílico. Los pentóxidos obtenidos son impuros, por lo cual se funden con  $\text{SO}_4\text{HNa}$  y se sigue como siempre.-

C.- Separación de Nb y Ta.

1° - Segun el método de los fluoruros dobles de Marignac.

Es hasta hoy día el método mas seguro aunque ofrece algunas causas de error. Segun las últimas modificaciones de Ruff y Schiller (57), se opera como sigue: Uno á dos gr por lo menos de la mezcla de los óxidos se disuelve en la cantidad exactamente necesaria de  $\text{HF}_1$ . A la solución se agrega mas  $\text{HF}_1$ , hasta que contenga un exceso de 4,3 % y luego la cantidad de  $\text{FK}$  calculada para el  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Se evapora á seco, el residuo se hierve con  $\text{HF}_1$  de 0,75 %, lo no disuelto se filtra en caliente y la sal de Ta se lava enseguida sobre el embudo dos veces con 10 cc agua caliente. El filtrado se evapora

á sequedad, el residuo se seca á 120°, se trata con exceso de agua caliente y luego con sumo cuidado tanto tiempo con KOH n/10 hasta que el precipitado de los ácidos se ha disuelto. La solución se evapora á seco, el residuo se reprecipita con 10 cc de agua y se evapora de nuevo. Se repite aún dos veces hasta que quede la sal de Marnignac  $K_4W_4C_5F_{14}$  que es separado por filtración. En las aguas madres se encuentra todo el Nb y puede ser separado directamente al estado de óxido; el  $Ta_2O_5$  se obtiene de las sales de Ta reunidas.-

## 2° - Método de Weiss y Landecker.(50)

Segun estos autores se funden los óxidos con el mínimo de NaOH y agrega una pequeña cantidad de  $NO_3Na$ . Hay que evitar que el nitrato pase por completo en nitrito. Se disuelve en poca agua caliente, se filtra y lava con una solución de  $CO_3Na_2$ . El hexatantalato insoluble se disuelve en  $H_2SO_4$  mas  $H_2O_2$  y se precipita por  $SO_3$ . El filtrado que contiene todo el Nb y el resto del Ta, se trata con  $CO_2$  y calienta precipitando así el Ta mientras que el Nb queda en solución. Este último se acidula con  $H_2SO_4$ , hierve y precipita con  $NH_3$ . A este método han hecho graves objeciones primero, Foote y Langley (62), como también Ruff ~~XXX~~ Schiller (57) y además E.Meimberg. A mejores resultados llegaron Wedekind y Maass (63) así como O.Hauser y Levite (64). Lo que entorpece sobre todo la exactitud del método es el hecho de que el hexatantalato de sodio siempre encierra ácido nióbico, del cual es casi imposible separarlo. Hay que hacer pues, una segunda fusión y ni entonces se consigue la separación, habiendo que tener en cuenta además que el metaniobato de sodio es una sal difícilmente soluble. La operación de solubilización hay que

hacerla pues, con mucha proligidad. Ni la separacion del hexatantalato que ha pasado en solucion con el metaniobato es un proceso tan sencillo. Al introducir el  $\text{CO}_2$  se forman los compuestos solubles de los ácidos térreos de los cuales en un tiempo corto solo el ácido tantálico es precipitado. Dejando en reposo mucho tiempo, tambien el ácido nióbico pasa del estado de "sol" al de "gel". Hay que filtrar por lo menos una hora despues de hacer pasar el  $\text{CO}_2$ . Además los "soles" se precipitan fácilmente por los electrolitos fuertes por cuyo motivo debe evitarse el agregado de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Cuidando estos detalles dá resultados bastante buenos, pero es conveniente terminarlo siempre con el método de Marignac.-

### 3°- Determinacion volumétrica del Nb en presencia de Ta (65)

Este método se basa en lo que sigue: Que la masa fundida resultante de la disgregacion al  $\text{SC}_4\text{HNa}$  tratada con bastante  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado en presencia de "Bernsteinsäure" puede ser diluida á alto grado así como calentada sin que precipite un compuesto insoluble. En esta solucion se reduce el Nb en un reductor de Jones y se titula por permanganato de K., sin que el Ta ni el "Bernsteinsäure" sean atacados. La temperatura de la solucion durante la reduccion debe ser de  $75^\circ$ , el Nb inmediatamente titulado y toda la operacion tener lugar en una atmósfera de  $\text{CO}_2$ . El aparato de reduccion de 35 centímetros de largo y un diámetro de 1,5 cm, se llena con Zn ligeramente amalgamado, el que se obtiene sacudiendo 600 gr de Zn tamizado con una solucion de 0,5 gr de Hg en 25 cc de  $\text{HNO}_3$  conc. y diluido á 250 cc. En estas condiciones el Nb es reducido á una escala oxidada de  $\text{Nb}_2\text{O}_5,107$  que corresponde á un óxido  $\text{Nb}_2\text{O}_5,31$ ; ó sea que 1 cc de la solucion n/10  $\text{KMnO}_4$  corresponden á 0,007052 gr  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

El método es muy bueno y dá para el Nb casi los mismos valores que por el método de Marignac.-

4° - Determinación técnica del contenido en Nb y Ta de Columbita y Tantalita.-  
(66)

(Minerales de 80 % de  $Ta_2O_5$  y  $Nb_2O_5$ )- El material debe ser bien porfirizado. Con Tantalitas se emplean 15 á 25 gr, con Columbitas 30 á 35 gr. Se funde el material durante 45' con 10 partes de  $SC_4HNa$  agregando el mineral en pequeñas porciones á la sal fundida. Terminada la disgregación se hierve repetidas veces con agua conteniendo HCl; despues de la primera burbuja se rompen las partículas aún adherentes á la cápsula, se reducen á polvo y agregan á la masa total. Se neutralizan los ácidos metálicos residuales con  $NH_3$  y se digiere á calor suave un día con  $S(NH_4)_2$  removiendo á menudo.- Filtra, lava con agua caliente hasta libre del  $S(NH_4)_2$  y luego con HCl caliente y diluido. Los geles se pasan lavando en cápsula de platino, se agrega poco á poco HF1 puro y calentando sobre pequeñas llama. La solución conteniendo el exceso de HF1 1:10 se filtra. El residuo de aspecto arenoso contiene además del azufre, también un poco de  $Ta_2O_5$ .-Se vuelve á fundir, trata como antes y la nueva solución fluorhídrica se agrega á la anterior, se calienta el filtrado hasta hervir y se agrega una solución concentrada de  $HKF1_2$  poco á poco hasta que no haya mas separación. Reposando un rato se filtra el  $K_2TaF1_7$  antes que el  $K_2NbF1_7$  empiece á cristalizar; se lava con agua fría que contiene HF1. Se evapora la solución á la mitad se filtra y lava los cristales separados. Para recobrar el  $Ta_2O_5$  que queda en la solución, se evapora á sequedad humea con  $H_2SO_4$ , hierve con agua y HF1 y precipita con  $HKF1_2$  como antes y se repite

hasta que no haya mas precipitado con  $\text{HKFl}_2$  y la cristalización es transparente, signo que no hay mas  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .

La primera cristalización es siempre mayor y es mejor trabajarla por separado de las otras cristalizaciones reunidas. Los primeros cristales difícilmente estan libre de Nb, Fe, Mn (en Fe y Mn dificultan la separación del Ta y Nb formando con el Nb al precipitar con HFl sales dobles aparentemente isomorfas con  $\text{K}_2\text{TaFl}_7$ ) Se humean los cristales con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , neutraliza con  $\text{NH}_3$ , digiere con  $\text{S}(\text{NH}_4)_2$ , lava con solución diluida de HCl, disuelve en exceso de HFl diluido hasta 1/5 y precipita con  $\text{HKFl}_2$ , etc....

Se secan los cristales á  $70^\circ$  hasta peso constante y se determina el Nb en parte alícuota. Trabajando con cuidado los primeros cristales pueden obtenerse libre de Nb; una recristalización de una solución acuosa de HFl es suficiente para hacer libre de Nb los cristales subsiguientes. Debido á la estabilidad y composición constante de  $\text{K}_2\text{TaFl}_7$ , el  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  puede ser calculado indirectamente despues de restar el  $\text{TiC}_2$ , el cual á sido determinado por via colorimétrica que es mas exacta que una separación del Ti. Para pesar directamente se humea una parte alícuota del  $\text{K}_2\text{TaFl}_7$  con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hierve con agua hasta libre de K. y calcina al aire. Mézclase el  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  con  $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ , se calienta y luego calcina á peso constante. Es mas ventajoso de calcinar en navecilla en corriente de  $\text{NH}_3$  al rojo; ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$  queda blanco y sin alterarse, mientras que el Nb se vuelve gris negruzco debido al nitruro que se forma). Finalmente se calienta en O. y luego en aire hasta peso constante, deduciendo el  $\text{TiC}_2$ .

Para determinacion del Nb únense los filtrados del fluoruros, evapora á seco, humea con  $H_2SO_4$ , hierve con agua, y trata con  $NH_3$ ,  $S(NH_4)_2$ , luego HCl muy diluido, incinera en  $Nb_2O_5$  obtenido igual que en el caso de  $Ta_2O_5$ , restando  $TiO_2$ . El Fe, Mn, W. pueden ser determinados en partes alícuotas de las soluciones unidas y en el residuo. Para determinar sílice, fúndase 3 á 5 gr con KOH, agrega agua, y luego exceso de HCl y evapora á seco. Trata el residuo con  $H_2SO_4$  conc. y expulsa la sílice al calor; recoge y determina.

Determinacion del Nb en el  $TaK_2F_{17}$ .

Con el ácido tánico no es posible. Se hace previamente una determinacion cualitativa, disolviendo una parte alícuota en HCl conc. mas agua y se reduce con Zn, Segun las coloraciones obtenidas se calcula la cantidad de Nb. Se disuelven entonces 1 á 10 gr del  $TaK_2F_{17}$  (segun el resultado cualitativo) en HCl diluido agregando algun HCl para evitar descomposicion. Se evapora la solucion clara hasta abundantes cristales de  $TaK_2F_{17}$  se separan, enfria, filtra, lava con agua y HCl en frio. El  $K_2NbF_7$  con pequeña cantidad de Ta se encuentra en el filtrado. Se evapora á sequedad sobre arena y disuelve el residuo en HCl conc., se reduce con Zn durante 15' y se compara la solucion con una muestra de  $K_2TaF_7$  que contiene una cantidad conocida de  $K_2NbF_7$  é igualmente tratado.-

D. - Algunos ensayos sobre Wolframita pura.-

He hecho algunos ensayos de los métodos analíticos precedentes, es decir, únicamente en cuanto á lo que se refiere á la separacion del ( $Nb_2O_5$  y  $Ta_2O_5$ ) de los demás elementos. Los métodos á base de disgregacion con carbonatos siempre me daban resultados muy hajos. Empleé el disgregante clásico para estos minera-

les ó sea el  $\text{SO}_4\text{HNa}$ , siguiendo la marcha como indicado en el capítulo 4° hasta la obtencion de la solucion de fluoruros.

Obtuve resultados generalmente superiores á 1 % pero eran demasiado variables para poderlos aceptar é incluirlos en el análisis de la Wolframita de modo que he preferido dejarlo en blanco.

Habria que hacer un estudio preliminar á base de minerales mas concentrados y recién entonces considerar la aplicacion de los métodos anteriores á las Wolframitas por mí estudiadas, cuyo porcentaje en Nb y Ta debe variar entre 1 y 2 %.

He ensayado sin embargo, un disgregante nuevo que quizá dé resultados buenos; me refiero á la digestion con  $\text{NaOH}$ . Despues de 4 á 5 horas se ha llevado á sequedad, calentando aun  $\frac{1}{2}$  hora á la estufa á  $100^\circ$ . Tomé el contenido de la cápsula con agua caliente, consiguiendo así la separacion al estado soluble del tungstato de sodio, quedando como residuo el Fe, Mn, Ca y el Nb mas Ta al estado de geles insolubles, así como una pequeña parte de mineral no disgregado. A partir de este punto, he ensayado algunas marchas pero no pude llegar á resultados satisfactorios. Conviene hacer la digestion en cápsula de plata pues, las de porcelana son atacadas.-

---

#### IV - CONSIDERACIONES FINALES.

##### 1° - Discusion de la fórmula.

Para deducir la fórmula, me refiero á las observaciones hechas por el Doctor Beder (70) con respecto á análisis efectuados por G. Bodenbeder y otros por A. Mazza. Refiriéndose á estos análisis el Doctor Beder considera los óxidos de W, Fe y Mn formando las combinaciones  $WC_4Fe$  y  $WC_4Mn$  respectivamente. Los elementos raros ó sea el Nb y Ta reemplazarían el W. en pequeña escala, pudiendo formar con él un ácido complejo análogo al ácido Wolfram-fosfórico. El escaso contenido de CaC reemplaza probablemente el FeC y MnC.

De cualquier modo los elementos raros y el Ca se encuentran en cantidad muy pequeña en comparacion al Fe y Mn, de manera que para mayor facilidad del cálculo, consideremos la Wolframita como una mezcla de los Wolframatos de esos dos cuerpos.

Nosotros en el análisis evaluamos el W, Fe y Mn al estado de  $WO_3$ ,  $Fe_2O_3$  y  $Mn_2O_3$  pero con eso queda en pié la duda si el Fe se encuentra al estado bivalente, trivalente ó mixto y si el manganeso puede estar con mas de dos valencias.

Tomando en cuenta el Fe únicamente, considerando bivalente todo el Mn, entonces tendremos para los distintos minerales analizados y á base de los datos siguientes:

1 gr	FeC	corresponde á	4,22	$WC_4Fe$
1 "	MnO	"	4,24	$WC_4Mn$
1 "	$Fe_2O_3$	"	5,35	$(WC_4)_3Fe_2$
1 "	$Fe_2O_3$	"	0,9	FeO

Mineral N° 1

	16,14	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	corresponde á	86	$(\text{WC}_4)_5\text{Fe}_2$	(1)
ó	14,53	$\text{FeO}$	"	61	$\text{WC}_4\text{Fe}$	(2)
y	8,84	$\text{MnO}$	"	36	$\text{WC}_4\text{Mn}$	(3)
		(1) + (3)	=	86 + 36	=	122
		(2) + (3)	=	61 + 36	=	97

Mineral N° 2 :

	14,12	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	corresponde á	76	$(\text{WC}_4)_3\text{Fe}_2$	(1)
ó	12,70	$\text{FeO}$	"	54	$\text{WC}_4\text{Fe}$	(2)
y	7,68	$\text{MnO}$	"	33	$\text{WC}_4\text{Mn}$	(3)
		(1) + (3)	=	76 + 33	=	109
		(2) + (3)	=	54 + 33	=	87

Mineral N° 3 :

	13,82	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	corresponde á	74	$(\text{WC}_4)_3\text{Fe}_2$	(1)
	12,44	$\text{FeO}$	"	52	$\text{WC}_4\text{Fe}$	(2)
	9,87	$\text{MnO}$	"	42	$\text{WC}_4\text{Mn}$	(3)
		(1) + (3)	=	74 + 42	=	116
		(2) + (3)	=	52 + 42	=	94

Mineral N° 4 :

	13,52	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	corresponde á	72	$(\text{WC}_4)_3\text{Fe}_2$	(1)
	12,17	$\text{FeO}$	"	51	$\text{WC}_4\text{Fe}$	(2)
	8,03	$\text{MnO}$	"	34	$\text{WC}_4\text{Mn}$	(3)
		(1) + (3)	=	72 + 34	=	106
		(2) + (3)	=	51 + 34	=	85

Mineral N° 7 :

	13,58	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	corresponde á	73	$(\text{WO}_4)_3\text{Fe}_2$	(1)
ó	12,22	$\text{FeC}$	"	52	$\text{WO}_4\text{Fe}$	(2)
y	8,08	$\text{MnC}$	"	34	$\text{WO}_4\text{Mn}$	(3)
		(1) + (3)	= 73 + 34	= 107		
		(2) + (3)	= 52 + 34	= 86		

Mineral N° 8 :

		Fe				
	15,28	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	corresponde á	82	$(\text{WO}_4)_3\text{Fe}_2$	(1)
	13,75	$\text{FeC}$	"	58	$\text{WO}_4\text{Fe}$	(2)
	7,60	$\text{MnC}$	"	34	$\text{WO}_4\text{Mn}$	(3)
		(1) + (3)	= 82 + 34	= 116		
		(2) + (3)	= 58 + 34	= 92		

Mineral N° 10 :

	13,48	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	corresponderá	72	$(\text{WO}_4)_3\text{Fe}_2$	(1)
	12,13	$\text{FeO}$	"	51	$\text{WO}_4\text{Fe}$	(2)
	8,22	$\text{MnO}$	"	35	$\text{WO}_4\text{Mn}$	(3)
		(1) + (3)	= 72 + 35	= 107		
		(2) + (3)	= 51 + 35	= 86		

De donde deducimos que el Fe debe encontrarse en la Wolframita al estado mixto, es decir, tanto como bi- que como trivalente, variando las proporciones de un mineral á otro.-

Sería interesante investigar estas proporciones, estribando la principal dificultad en el método de ataque que debe emplearse para no destruir las combinaciones ferrosas.-

2° - Las densidades de los minerales.-

Las he determinado con el picnómetro y son, en escala

descendente.-

I	-	7,305
X	6	7,2978
II	-	7,108
VII	-	7,021
III	-	6,976
VIII	-	6,3
IV	-	6,223

Comparando estas densidades con los cálculos anteriores, parece difícil poder sacar alguna conclusión. Solo diré aún que el mineral N° VIII era de color completamente opaco, diferenciándose de los demás que eran todos más ó menos brillantes. En cuanto al mineral N° IV me explico su baja densidad por impurezas que aún le adherían y que no pude separar del todo por encontrarse el mineral en laminillas muy pequeñas. DEL color de la raya no pude sacar deducción alguna.-

### 3° - Procedencia.

Los minerales analizados los obtuve en el Departamento De Minas y Geología.

- I - Mina "Independencia" - Sierra de Velazco - La Rioja
- II - Mina "San Antonio" - Dto de Belen - Catamarca
- III - Mina "San Vicente" - Fotoraguasi - Dto Minas - Córdoba
- IV - Mina "Arauco" - Taruca - Pampa - Dto San Alberto-Córdoba
- VIII - Mina "Los Avestruces" - Dto San Martín - San Luis
- VII - Puesto del Bun Bum - Sierra del Pagazzo - La Rioja
- X - Quebrada de Arrequeintin - Dto Iglesias - San Juan

NOTA: La Wolframita de los Nos IV y VIII hubo que separarla de Scheelita que la acompañaban.-

#### 4° - Conclusiones.

Resumo las conclusiones á las cuales he llegado en este trabajo:

##### Para la evaluacion del W. en la Wolframita pura.

1)- Los métodos de ataque al HCl dan resultados mas altos que los métodos de disgregacion al  $\text{CC}_3\text{Na}_2$ ,  $\text{SO}_4\text{HNa}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$  .....

2)- Que,prévio ataque al HCl y luego precipitacion, resulta el mejor método, la disolucion del  $\text{WC}_3$  insolubilizado en  $\text{NH}_3$  y luego precipitacion por el sulfato de cinconina.-

3)- Que, prévia disgregacion al  $\text{CO}_3\text{Na}_2$ , el precipitante que dá resultados mas altos, es el  $\text{NC}_3\text{Hg}$ .-

4)- Que las precipitaciones en soluciones alcalinas muy concentradas, son irregulares.-

##### En presencia de Sílice.

5)- Prévio ataque é insolubilizacion al HCl, tanto la soda diluida como el  $\text{NH}_3$  arrastran grandes cantidades de sílice.

6)- Que por el método al HCl se obtienen cantidades de 3 á 6 % mayores de  $\text{WC}_3$  que con los métodos de precipitacion.-

7)- Que ninguno de los precipitantes dá una separacion completa de los compuestos sílico-tungsticos quedando estos en parte en solucion.-

##### En el análisis de un comun.

8)- Conviene determinar el W. por separado por el método al HCl.

9) - Para los demás elementos hay que disgregar el comun con una mezcla oxidante y tratamiento ulterior al HCl.-

Evaluacion del Nb y Ta.

10) - Por el método de disgregacion al  $CC_3Na_2$  se obtienen datos muy bajos.-

11) - El  $SC_4HNa$  es un disgregante ideal para la ulterior marcha de la operacion. Tiene el inconveniente que con minerales pobres en Nb y Ta hay que operar sobre cantidades grandes.-

12) - Proposicion de un método nuevo por digestion en NaOH.

13) - Los minerales por mi analizados, tienen de 1 á 2 % de óxidos de Nb y Ta.-

FORMULA DE LA WOLFRAMITA

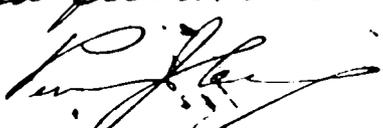
14)- Considero que el Fe se halla en las dos formas, al estado de bi - y trivalente en sus combinaciones con el Wolfram.

---

5° - Bibliografía.

- (1) - Dr H.Corti An.Soc. Quim. Arg. 5, 81 - 90.
- (2) - H.W.Hutchin Analyst 36, 398-403.
- (3) - L.Löwig Z. Angew. Chim. 32, I 379-80 (1919).
- (4) - Joseph Erlich Ann. Chim. Anal. Chim. Appli. 2, 102/3 1920
- (5) - Guglielmelli y Hordh An.Soc.Quim.Arg. 5, 81-90.
- (6) - F.A. Rapp Mining Sci Press 118, 432 (1919).
- (7) - E.J.Sheda Eng. Min.J. 101, 1076 (1916).
- (9) - Roy F.Heath Chem. Frade J. 66, 629(1920).
- (10) - F.W.Foote y R.S.Ranson Eng.Min.J. 105, 836 (1918).
- (11) - Geo M. Enos Mining Sci Press 120, 869-70 (1920).
- (12) - Gastone Fiorentino Giorn.Chim y applicat 3, 56 (1921).
- (13) - D.A.Robinson West Chem.Met. 4, 244.
- (14) - F.Bourion Compt.Rend. 146, 1102.
- (15) - Jannasch y Liste J. prakt.Chem 97, 141-53 (1918).
- (16) - R.Fieber Chem. Ztg. 36, 334.
- (17) - S.C.Lind y B.C. Trueblood Chem, Lab. Univ.Nich; J. Am. Chem Soc. 29, 477.
- (18) - H.Bartones Chem.Zentr. 1909 I. 2017-8.
- (19) - L.Walter. Berlin Chem. Ztg. 34, 2-3.
- (20) - M. Tchillikin Berlin 42, 1302.
- (21) - N.B. Kdivani Bull. Soc. Chim. (4) 9, 122.
- (22) - M.L. Hartmann Mining Sci Press. 112, 563.
- (23) - E. Kafka Z. anal. Chem. 52, 6016.
- (24) - A. Gutbier y G.L. Weisse Z. anal. Chem. 53, 426.
- (25) - Edm. Knecht y Eva Hibbert Analyst 36, 96.
- (26) - Ekeley y Kendal West. Chem. Met. 4, 1 (1908).
- (27) - H.B. Hutchin Bull. Inst Mining Met. 164, (1918).
- (28) - W. Trautmann Z. angew. Chem. 24, 2142.
- (29) - R.S. Davis Met. Chem. Eng. 9, 458.
- (30) - H. Arnold Z. Anorg. Chem. 88, 333.
- (31) - E. Defacqz Compt. rend. 146, 1319.
- (32) - Hagmaier Met, Chem. Eng. 12, 620.
- (33) - W. Dewar Mining Mag. 16, 252.
- (34) - Travers Compt. 165, 408-10.
- (35) - G. Fenner Chem. Ztg. 42, 403 (1918).
- (36) - E.Ditler y A. v. Graffenfried Chem. Ztg. 40, 681 (1916).
- (37) - F. W. Hinrichsen y L. Wolter Z. anorg. Chem. 59, 183.
- (38) - S. Zinberg Z. anal. Chem. 52, 529-34.
- (39) - W. D. Treadwell Z. Electrochem 19, 219-21.
- (40) - W. D. Treadwell Z. Electrochem 19, 381-4.
- (41) - E.E. Marbalzer J. Am. Chem. Soc. 37, 86-95 (1915).
- (42) - S. Helpert y T. Diechmann Ber. 40, 152-5.
- (43) - G.V. Knorre Z. anal. Chem. 47, 37-57.
- (44) - W. Hinrichsen Chem. Abstracts 5. 46.
- (45) - Nicolardot. Compt. rend. 144, 859.
- (46) - Hugo Hermann Z anal. Chem. 51, 736-48.
- (47) - Id Id Id Id 52, 557-68.
- (48) - H. Arnod Z. anorg. Chem. 88, 74-87.
- (49) - H. Mazza Tesis.Un. Nac. BsAs. 1909.

- (50) - ~~Wells~~ y Landecker Zeit anorg. Chem. 64, 65 (1909).  
 (51) - Hauser Zeit. anorg. Chem. 1909 60, 231.  
 (52) - L. Smith Amer. Chem. J. 5, 44.  
 (53) - J. Amer. Chem. Soc. 22, 239 (1898) E. Smith.  
 (54) - Ann. Chem. phys 20, 547 (1910) Bourion.  
 (55) - Ann. Chim. Phys (4) 3 (1866) 73 Marignac.  
 (56) - Arch. des Sciences Phys et Nat. 29, 265 (1867) Marignac.  
 (57) - Ruff y Schiller, Z. anorg. Chem. 72, 329 (1911).  
 (58) - C. Hauser y Leuhte Z. f angew. Chem. 25, 1912. 103.  
 (59) - Zeit. anorg. Chem. 56, 344 (1908).  
 (60) - C. Hauser y H. Herzfeld. ~~zentralblatt~~ Mineralogie 1910 759  
 (61) - J.H. Nuller J. Am. Chem. Soc. 33, 1506 1911.  
 (62) - Chem. News 103 (1911) 103.  
 (63) - ~~Wedekind~~ y ~~Wachs~~ Zetsch. f angew. Chem. 23, 2334 1910.  
 (64) - Hauser y Levite Zeitsche f angew. Chem. 24, 100 1911.  
 (65) - Metzger y Taylor Zeit. f anorg. Chem. 62, 333 1909.  
 (66) - E. Meinberg Z. angew. Chem. 26, 23-5 1912.  
 (67) - J. Cheshead Compt. Rend. 149, 1132-5.  
 (68) - Artur G. Levy Analyst 40, 204-13 1915.  
 (69) - E. ~~Norberg~~ y P. ~~Winzler~~ Z. angew. Chem. 157-8 1913.  
 (70) - R. Beder Bol. N° 12 Serie B. Geologia. Dto de Minas.

Quien firmo, Junio 17 de 1922  
 Promovida en la fecha. Conste.  
  
 Secretario.

Junio 24/22  
 De acuerdo con el art 2° de  
 la Ordenanza sobre exámenes de tesis, nombra  
 se a los señores profesores, Heron Ducloux,  
 Raffo, Magnin, Sabatini y Bado para  
 que bajo la providencia del Consejo