

Tesis de Posgrado

Contribución al análisis cualitativo del tungsteno

Heinrich, Curt F. J.

1948

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. 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. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Heinrich, Curt F. J.. (1948). Contribución al análisis cualitativo del tungsteno. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0541_Heinrich.pdf

Cita tipo Chicago:

Heinrich, Curt F. J.. "Contribución al análisis cualitativo del tungsteno". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1948.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0541_Heinrich.pdf

CONTRIBUCION AL ANALISIS CUALITATIVO DEL TUNGSTENO

**Tesis presentada para optar al Doctorado en Química,
a la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales
de la Universidad de Buenos Aires**

por

Curt F. J. Heinrich.

tesis 541

Agradecimiento.

Al presentar esta tesis agradezco al Dr. Reinaldo Vanossi su asesoramiento y su estímulo que fueron de valor inapreciable para la ejecución de mi trabajo.

INTRODUCCION.

En un trabajo anterior (1) ya se habian criticado las reacciones cualitativas hasta la fecha publicadas, para tungsteno, y demostrado su falta de sensibilidad o especificidad. Podemos resumir la situación, al iniciar mi trabajo, con las palabras de Schoeller y Waterhouse (2):

"... the detection of small quantities of tungsten is unsatisfactory." Aun en la edición más reciente del libro de Schoeller y Powell (3) que es un resumen de los métodos modernos para investigación de elementos menos comunes, los autores vuelven a insistir textualmente:

" La investigación de vestigios de tungsteno, especialmente en la presencia de gran exceso de molibdeno, es aún un problema sin resolver."

La reacción entonces publicada por mi cambio poco, si algo, en ella; Si bien puede sustituir ventajosamente la clásica reacción con cloruro extanoso, su sensibilidad y especificidad dejan mucho que desear.

Es objeto del presente trabajo crear nuevas bases para la investigación del tungsteno, elaborando métodos de separación y de identificación.

Los resultados de mi trabajo son presentados en la forma siguiente:

- A.- Discusión de la técnica de recolección en interfase.
- B.- Descripción de cinco nuevas reacciones de identificación del tungsteno.
- C.- Descripción de las posibilidades de extracción de varios compuestos de tungsteno, mediante solventes orgánicos.
- D.- Interferencia de otros elementos, eliminación de algunas interferencias, en particular investigación de vestigios de tungsteno en presencia de molibdeno.
- E.- Aplicación del etilxantogenato de sodio como reactivo de separación.

Como apéndice incluye dos resultados, un tanto ajenos a los propósitos iniciales, que se obtuvieron en el transcurso del trabajo:

- F.- Determinación cuantitativa del tungsteno mediante el azul de metileno.
- G.- Una nueva reacción cualitativa para vanadio.

A.- RECOLECCION DE PRECIPITADOS EN LA INTERFASE DE DOS LIQUIDOS.

Esta técnica, que tiene grandes posibilidades en la escala semimicro y micro, hasta ahora muy raras veces ha sido empleada en el análisis químico; Feigl (4) la usa para la investigación de arsénico, y Vanossi (inédito) para el selenio y el rutenio.

Se basa en la tendencia de ciertos precipitados coloidales de adsorberse en la interfase de dos líquidos no miscibles.

Si agitamos una solución acuosa que contiene una suspensión coloidal de tal naturaleza, con un líquido orgánico inmiscible con ella, en condiciones de pH favorables, se observan dos fenómenos:

- a) el coloide flocula inmediatamente.
- b) las micelas formadas se adsorben en la superficie de separación de los líquidos.

Acerca de estos fenómenos se establecen los siguientes hechos experimentales:

aa) El estado coloidal es condición al parecer necesaria, pero no suficiente. Así, por ejemplo, una suspensión de alizarinato de aluminio, en medio debilmente ácido, no puede ser recolectada en la interfase agua - éter etílico.

bb) El fenómeno no guarda relación con la diferencia de densidad de sólido y líquido. La laca ¹⁾ tungstate - azul de metileno, por ejemplo, puede ser recolectada tanto en la interfase agua - cloroformo (debajo del agua) como en la interfase agua - éter etílico (encima del agua).

cc) El fenómeno es, en principio, independiente de la elección del líquido orgánico usado; así, la laca tungsteno - difenilamina oxidada, puede ser recolectada en las interfases de agua con éter etílico, éter de petróleo, benceno, tolueno, cloroformo, tetracloruro de carbono, acetato de etilo, alcohol amílico; aunque la sensibilidad varía un poco según el líquido elegido.

Esta regla sólo sufre una excepción cuando uno de los componentes del coloide es tan soluble en el solvente que el sólido se destruye; Así, agitando una laca de Rhodamina B con alcohol amílico, el colorante pasa al alcohol, y la laca desaparece. Otro ejemplo es la laca oro - azul de metileno, que en medio clorhídrico, por agitación con acetato de etilo se destruye, pasando el cloruro de oro al éster.

¹⁾ Llamo para mayor brevedad en este trabajo laca todo compuesto insoluble coloidal y coloreado formado por una sustancia orgánica y un ión inorgánico, ya sea este catión o anión.

Como se verá, también estos fenómenos pueden tener aplicación analítica.

dd) La recolección en interfase no está limitada a compuestos de tungsteno; así, por ejemplo, el compuesto de molibdeno con la difenilamina oxidada, y las lacas de azul de metileno con Mo , V , Bi , Hg^{++} , se comportan de manera idéntica, como también precipitados tan diversos como sulfuros de metales pesados, Se y Te elemental.

En cuanto a la aplicación al tungsteno, se destacan los siguientes hechos:

aaa) Si agitamos una solución de ácidos mineral, conteniendo tungsteno (agregado como tungstato) con un líquido orgánico inmiscible, se observa generalmente que en comparación con una solución análoga, sin tungsteno, el restablecimiento del menisco interfacial es más lento, con cierta tendencia a retener una constitución de aspecto espumoso. Esto ya puede observarse con pocas μ por mililitro de tungsteno, lo cual sería difícil de interpretar si no se supone que, aun sin otro reactivo, el ácido tungstíco hidratado forma una estructura coloidal que se adsorbe parcialmente en la interfase, cambiando las tensiones de ella. Por otra parte, esta adsorción está lejos de ser completa, pues una porción sacada del seno de la solución acuosa no indica disminución observable de la intensidad de la reacción cualitativa para tungsteno.

bbb) Los reactivos usados para las reacciones de este tipo son de estructura análoga (la de la difenilamina oxidada no parece aún definitivamente establecida); son colorantes básicos con grupos amino sustituidos. Es interesante notar que también los reactivos orgánicos usuales para la precipitación cuantitativa del tungsteno tienen grupos con nitrógeno básico, por ejemplo la benzidina

H_2N  NH_2 (y sus derivados con sustitución en el núcleo) (5), y la cinconina.

(Otros alcaloides, como la cinconidina y la quinina; y antipirina y benzoinoxina (6), también son precipitantes de tungsteno).

ccc) La mejor condición de pH es ácidos mineral débil (1 - 2 gotas ácido normal por ml.); ácidos mayor disminuye la sensibilidad, aunque mayores cantidades de tungsteno pueden dar reacción positiva en concentraciones de ácido muy considerables. ')

En ácidos acéticos y en soluciones neutras o alcalinas la precipitación es incompleta o falta del todo.

1) La disminución de la sensibilidad en función de la acidez varía según el reactivo empleado.

Los ácidos tartárico y oxálico son fuertes inhibidores de las reacciones de este tipo.

Técnica de la recolección en interfase:

La muestra límpida (0,5 - 2 ml) se coloca en un tubo de ensayo estrecho y se regula la acidez según la conveniencia del caso. Se agregan varias gotas de reactivo y 0.5 - 2 ml del líquido orgánico a usar. El tubo se cierra con el dedo, o mejor con un tapón de goma escrupulosamente limpio, y se sacude 15 - 20 veces violentamente en dirección longitudinal, de manera de proyectar energicamente el contenido contra los extremos del tubo. Se destapa y se observa la separación de las fases líquidas, la cual puede acelerarse por un movimiento rotatorio del tubo, de manera que el tubo recorra una superficie, cónica, con vértice en el extremo superior del tubo ¹⁾). Una vez separadas las capas, se observa la interfase.

Para la observación de pequeñas cantidades de precipitado, sobre todo si el líquido acuoso es coloreado, la siguiente técnica es imprescindible:

Se prepara, además de la muestra, un tubo que contenga un líquido de composición análoga, pero sin tungsteno. Se tratan los dos tubos como indicado arriba, y se observan a la luz del día o de tubo fluorescente, colocando los tubos contra la luz incidente. Se mantienen las interfases exactamente a la misma altura, y se levantan y bajan los tubos simultaneamente, colocados delante de un cartón negro, de manera que las interfases entren y salgan del umbral de sombra del borde del cartón. Esta disposición está reproducida en la figura adjunta. Se observa el reflejo de la luz en el espejo formado por la interfase. Los fenómenos observables están tratados en detalle en la descripción de las reacciones particulares.



Ventajas de esta técnica:

- a) El coloide repartido en el líquido es concentrado en la superficie, la cual puede aminorarse observando en tubos estrechos.
 - b) Las condiciones de iluminación indicadas convierten el menisco interfacial en un espejo que da una observación excelente para vestigios
- ¹⁾ En caso de formarse emulsión o estructura espumosa, 1-2 gotas de acetona procuran una separación rápida de las fases líquidas.

de precipitados.

c) Por la reflexión total de la luz en la interfase, el color propio de la solución casi no interviene en la observación. Esto elimina la interferencia por coloración de iones, permitiendo por ejemplo observar vestigios de la laca azul tungsteno - azul de metileno, en una solución de CeSO_4 al 5 %. Por otra parte, permite usar reactivos intensamente coloreados, como la difenilamina oxidada, o el azul de metileno, que con otra técnica impiden o dificultan enormemente la observación de los precipitados producidos.

d) La fijación en la interfase permite remover por lavado y reemplazo uno o ambos líquidos. Por lo tanto, el método reemplaza ventajosamente la filtración o centrifugación. En muchos casos, de líquidos muy intensamente coloreados, basta colocar cuidadosamente encima de ellos un poco de agua, elevando así el menisco interfacial entre el líquido orgánico y el agua incolora, para mejorar notablemente la observabilidad de trazos de precipitado. Por otra parte, el método puede usarse también para eliminar precipitados que sin interesar por sí, molesten por su presencia, y aquí es particularmente útil en los precipitados coloidales difíciles de filtrar o centrifugar.

e) En ciertas operaciones cuantitativas (por ejemplo la determinación de tungsteno descrita en la sección F), la agitación con un líquido orgánico previa a la filtración favorece la floculación, y evita que parte del precipitado pase por el filtro, en forma coloidal.

B.- REACCIONES DE RECONOCIMIENTO DEL TUNGSTENO.

En la elección de las reacciones de reconocimiento, la condición primaria era la de una sensibilidad alta, considerando en segundo lugar la especificidad.

De las reacciones encontradas en la literatura, la única que parecía adaptarse a nuestros requerimientos era la de la Rhodamina B (7). Sin embargo, no me era posible reproducir los resultados indicados por el autor, como luego se detallará, y por consiguiente parecía necesario desarrollar nuevas reacciones o técnicas que cumplieren con las condiciones indicadas.

Las reacciones que he logrado obtener en esta fase del trabajo son las siguientes:

- 1.- Reacción con difenilamina oxidada.
- 2.- Reacción con azul de metileno.
- 3.- Reacción con Rhodamina B, por técnica de interfase.
- 4.- Reacción con alizarinsulfonato sódico (Alizarina S)
- 5.- Reacción con tanino - antipirina - vanadato.

1.- Reacción con Difenilamina Oxidada.

Al describir el uso de la difenilamina como indicador de potencial de oxidoreducción (8), Willard y Young observan que la presencia de tungsteno es motivo de interferencias, inutilizándose el indicador por formación de un compuesto insoluble, de color azul.

Esta interferencia puede utilizarse para la investigación del tungsteno. Al agregar a la solución a investigar, debilmente ácida, una solución de difenilamina en ácido sulfúrico diluido, previamente oxidado con bicromato de potasio, en presencia de tungsteno el color violeta vira a un azul menos intenso, quedando el producto de reacción en solución coloidal, salvo en concentraciones relativamente altas.

En esta forma primitiva, la sensibilidad de la reacción es reducida (Trabajando según técnica a la gota, se distinguen 5 γ por gota, siendo necesario trabajar sobre placa de porcelana), pero la concentración límite es mucho menor, empleando la ya descrita recolección en interfase.

Preparación del Reactivo:

Para la preparación del reactivo se usa una solución 1/100 molar de difenilamina: se disuelven 0,84 grs. de difenilamina en 200 ml de H_2SO_4 concentrado, llevando con agua a 500 ml. Esta solución, aunque dió con el tiempo un ligero depósito de color sucio, era utilizable, previa filtración o decantación, aun a 1 año de preparada. Es conveniente guardarla en frasco esmerilado de color oscuro.

A 3 gotas de esta solución se agregan cinco gotas de ácido sulfúrico concentrado y 1 gota de solución de $K_2Cr_2O_7$ al 5%. Se diluye con agua destilada a 10 ml.

La solución así preparada debe tener color violeta puro y ser perfectamente límpida. Debe evitarse usar demasiado bicromato, y en caso de no resultar la solución en condiciones perfectas, debe desecharse. 5 gotas diluidas con agua a 10 ml y agitadas con éter etílico deben teñir la solución resultante de violeta puro, y dejar un menisco de interfase límpido. El éter debe quedar incoloro.

La solución reactivo debe prepararse inmediatamente antes del uso; si vuelve a usarse dentro de un lapso de 5 - 10 minutos, es conveniente

agitarla previamente con algunos ml de éter etílico y pápetear la parte a usar del seno de la solución acuosa.

Técnica de la reacción:

Se usa la técnica arriba indicada con 0,7 a 2 ml de muestra, a la cual se agregaron 2 - 3 gotas del reactivo. El líquido orgánico más apropiado es acetato de etilo; éter etílico y alcohol amílico dan una sensibilidad algo menor. Si hay reacción considerable, y la coloración del reactivo en la fase acuosa desaparece, se agrega más reactivo para observar la intensidad de la reacción.

La laca de tungsteno aparecerá como capa azul en la interfase. Cantidades muy pequeñas dan un reflejo verdoso al menisco, en las condiciones ópticas indicadas. Si la coloración de la fase acuosa es muy intensa, se agrega agua por el borde del tubo, como ya se dijo; en tal caso puede convenir observar luego contra fondo blanco.

Un agregado de alcohol amílico posterior al agitado, al acetato, tiende a coagular el precipitado, mejorando su visibilidad.

Sensibilidad:

Se efectuó la reacción en 1 ml de solución acuosa, usando acetato de etilo.

5 γ W:	película observable, azul
1-1,5 γ W:	color azul en la interfase.
0 γ W:	interfase incolora.

Interferencias:

a) Destrucción del Reactivo:

Los reductores, como Fe^{++} , Sn^{++} , Sb^{+++} , $Fe(CN)_6^{iv}$, SCN^- , I^- , tanino, etc., descolorean el reactivo. También es destruido por Cl_2 en caliente. $HgNO_3$ produce con él un precipitado muy voluminoso.

b) Influencia del pH:

En solución alcalina el reactivo se descolora. Acidez mineral débil (viraje de metilorange) es lo más conveniente; a mayor acidez la sensibilidad decrece.

c) Inhibición de la reacción de tungsteno:

Los ácidos tartárico y oxálico inhiben fuertemente la reacción, sin destruir el reactivo. Otros inhibidores que disminuyen su sensibilidad son Zr, Ce, La, Be, Tl. 20 mgrs. de Zr impiden reconocer 32 γ W en 2 ml, igual cantidad de Ce dificulta la reacción de 15 γ W; lo mismo que La. Es de suponer que ello es debido a la formación de complejos de tungsteno. Pero también Pb y Tl, en igual cantidad, impiden reconocer 15 γ W; posiblemente por la alta insolubilidad de sus tungstatos. El Pb no puede, en este caso, ser eliminado complejándolo con acetato (análogamente a la precipitación de $PbMoO_4$ de soluciones de $PbSO_4$ en acetato usada en la volumetría del plomo), lo cual da una pauta de la alta insolubilidad de este compuesto.

d) Reacciones positivas producidas por otros iones:

El único elemento que dió reacción positiva era el molibdeno, elemento que, por otra parte, interfiere positivamente en todas las reacciones sensibles para tungsteno que conocemos.

En presencia de 10 - 20 mgrs. de los siguientes iones, la reacción de $10 \sqrt{W}$ no es inhibida, resultando el blanco negativo:

NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Li^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , Ba^{++} ,¹⁾ Zn^{++} , Al^{+++} , Cr^{+++} , Fe^{+++} , Ni^{++} , Co^{++} , Mn^{++} , Ti^{++++} , UO_2^{++} , VO_2^+ , TaO_3^- , Au^{+++} , As^{+++} , As^{5+} , Bi^{+++} , Cu^{++} , Cd^{++} , Hg^{++} , Ag^+ ; Cl^- , $BO_3^{=}$, $PO_4^{=}$, NO_3^- , $SO_4^{=}$, $SiF_6^{=}$, F^- , Br^- , CH_3COO^- ;

En presencia de Sb^V , Ta , Nb , los precipitados que se forman en las condiciones del ensayo dificultan la apreciación correcta de la reacción de vestigios de tungsteno.

Eliminación del Reactivo:

La laca de W, como la de Mo, con el reactivo se puede destruir fácilmente alcalinizando y extrayendo con CCl_3H . El tungsteno (o molibdeno) queda en la fase acuosa incolora, y el CCl_3H se tiñe de rojo violáceo intenso, por el colorante extraído.

2.- Reacción con Azul de Metileno:

F. W. Atack (9) describió la precipitación de azul de metileno con sales en solución neutra de Ti, Mo, V, Cr, W, Sn y Cu_2^{++} , indicando la alta sensibilidad de estas reacciones.

A. Mannier (10) describe colores y fluorescencias de los compuestos de azul de metileno con HI, $HClO_4$, $H_2S_2O_8$, $H_2Cr_2O_7$, $HMnO_4$, HVO_3 , H_2MoO_4 , y H_2WO_4 .

Yo he ensayado este reactivo en solución debilmente ácida, y aplicándole la técnica de interfase obtuve un método satisfactorio para la investigación del tungsteno.

Solución empleada:

Se usó una solución al 0,05% de azul de metileno.

Técnica de la reacción:

Se usa la técnica indicada. La mayor sensibilidad fué lograda con acetato de etilo. El reactivo no es extraíble en estas condiciones en el solvente orgánico; si esto ocurriere ocasionalmente (sobre todo a temperatura elevada), puede reemplazarse el éster por éter etílico.

Al observar la interfase puede notarse, aparte del color azul propio del precipitado, un reflejo violáceo que es muy característico de estos precipi-

¹⁾ Con reactivo en solución clorhídrica; en el caso del reactivo común precipita por supuesto $BaSO_4$, impidiendo la observación. Lo mismo vale para Pb y Ca. Así se encuentran fácilmente $10 \sqrt{W}$ en presencia de 250 mgrs. de $BaCl_2$.

tados y particularmente útil en la observación de vestigios de tungsteno; Este reflejo se observa mejor cuando la interfase ya ha entrado casi totalmente en la zona de la sombra.

En presencia de muy pocos \bar{W} de tungsteno, la siguiente técnica facilita su recolección y observación: Se agregan a la solución 1- 2 gotas de solución de $AuCl_4H$ al 1 %, se acidula levemente con ácido clorhídrico y después de agregar 2 - 3 gotas de reactivo, se agita con éter etílico. Se forma en la interfase un precipitado azul violáceo de la laca oro - azul de metileno, que recolecta los vestigios de tungsteno presentes. Luego se reemplaza el éter por acetato de etilo y se vuelve a agitar; el oro pasa al éster, destruyéndose el precipitado que le corresponde, y la laca de tungsteno queda en la interfase.

Sensibilidad: Con el método original (sin $AuCl_4H$), en 2 ml, se observaron estos resultados:

0	\bar{W} :	negativo
1	\bar{W} :	negativo
2	\bar{W} :	positivo, por comparación con el blanco.
3	\bar{W} :	positivo

Ebullición previa a la agitación no cambia el resultado. Para un observador no ejercitado es indicado agregar una capa de agua y volver a observar para asegurarse de no haber confundido el fenómeno con la coloración propia del reactivo.

Interferencias:

a) Destrucción del Reactivo:

Su solución es mucho más estable frente a reductores que la del reactivo de difenilamina oxidada. Es estable por tiempo indefinido y no es reducida por Fe^{++} , Sb^{+++} , SCN^- , I^- ni $Fe(CN)_6^{iv}$. Sn^{++} la reduce con bastante rapidez, haciendo inseguro el manejo de la reacción.

b) Influencia del pH:

Aunque la sensibilidad disminuye con acidez creciente (Véase ensayo cuantitativo del capítulo F.-), la disminución no es tan marcada como en el caso de la difenilamina oxidada, y, sobre todo, de la Rhodamina B:

10 \bar{W} en 1,5 ml H_2O , + 2 gotas HNO_3 concentrado, dan con el reactivo reacción netamente positiva. A esta acidez, Rhodamina da reacción absolutamente negativa.

c) Inhibición de la reacción de tungsteno:

Los ácidos oxálico y tartárico inhiben la reacción. Otros iones disminuyen la sensibilidad: con 20 mgrs. de Zr, 10 \bar{W} dan negativo, 30 \bar{W} dan reacción positiva. (2 ml). La da negativo con 10 \bar{W} , y positivo con 20 \bar{W} . En presencia de Ce 10 \bar{W} dan reacción dudosa, y 15 \bar{W} positiva. El Be es fuertemente inhibidor; 20 mgrs. dan en iguales condiciones negativo, en presencia

de 50 μ de W. La eliminación o disminución de estas interferencias será tratada en el capítulo D.- El Tl, a diferencia de la reacción con difenilamina oxidada, no interfiere en la observación de 10 μ de W. El Pb parece inhibir un poco la reacción, pero 10 μ de W pueden ser observados en presencia de 50 mgrs., siempre que no haya acétato presente. El Sr, aunque disminuye un poco la sensibilidad, permite observar 8 μ W en 2 ml, estando presente 20 mgrs. de Sr.

d) Reacciones positivas provocadas por otros iones:

Se observaron en las condiciones descritas precipitaciones con MoO_4^- (azul, con reflejo púrpura, como W), V (violáceo), Au (violáceo, con reflejo cobrizo muy fuerte, floccula con éter etílico y se destruye con acetato de etilo), Hg^{++} (precipitado púrpura que floccula con éter y éster), Bi^{+++} (violáceo con reflejo cobrizo), Cu_2^{++} (violáceo, reflejo cobrizo); I^- (azul, sin reflejo), $\text{Fe}(\text{CN})_6^{iV}$ (azul, sin reflejo), SCN^- (violáceo, con reflejo cobrizo).

No interfirieron de ninguna manera los siguientes iones (20 mgrs. o más): NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Li^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} , Zn^{++} , Mn^{++} , Ni^{++} , Co^{++} , Fe^{++} , Al^{+++} , Fe^{+++} , Cr^{+++} , Cu^{++} , Cd^{++} , Sb^{+++} , As^{+++} , As^V , Tl^{++} , Ag^+ , Ti^{iV} , UO_2^{++} ; BO_3^- , $\text{PO}_4^{=}$, NO_3^- , $\text{SO}_4^{=}$, SO_3^- , SeO_3^- , $\text{TeO}_4^{=}$, Cl^- , Br^- .

e) Eliminación del reactivo:

Si la precipitación con azul de metileno ha de constituir un paso intermedio, el precipitado es tratado, después del lavado, con NH_3 , y se extrae el colorante con alcohol amílico, quedando el W, Mo, etc., en la fase acuosa.

3.- Reacción con Rhodamina B

El uso de la Rhodamina B (tetraetilrhodamina) fue descrito por Egrive (7), indicando la interferencia de Sb, Hg, Mo, Bi, Tl, Ti^{+++} , Au, y la no interferencia de Pb, U, Nb, Ta y V.

Egrive describe una técnica para la investigación del tungsteno y afirma para ella una sensibilidad de 1 μ W por gota. No me era posible reproducir este resultado, ni creo en la conveniencia de la técnica de Egrive, consistente en echar una gota de la solución problema en 5 ml. de reactivo para observar la formación de estrias (Schlieren).

Por una parte, la necesidad de usar una gota de muestra, o concentrarla a tal volumen, reduce en mucho la concentración límite del ensayo. Se suponemos como volumen de la gota a 0,1 ml., esto corresponde a un límite de 10 μ por ml. (Esto suponiendo que los datos del autor fuesen reproducibles).

En cambio, por las técnicas que describiré, es posible observar 0,5 - 1 μ , y 5 μ , respectivamente, en un ml.

Otra objeción fundamental es que al juntar una solución cualquiera con el reactivo, es natural que se observen extriaciones debidas a la diferencia del índice de refracción y del color, lo cual hace engorrosa la interpretación.

Finalmente, en la técnica del autor es obvia la interferencia de toda coloración propia de la solución problema; interferencia que las técnicas que propondré, lo van eliminar.

Merece aún mención el hecho de que recientemente (11) este reactivo ha sido descrito como reemplazante de la cinconina, en la precipitación cuantitativa del tungsteno.

Solución empleada: al 0,1% acuosa.

Técnicas empleadas; sus sensibilidades:

- a) Se sigue la técnica general ya descrita. El líquido orgánico indicado es el éter etílico; La mayoría de los solventes orgánicos, como benceno, acetato de etilo, alcohol amílico extraen al colorante destruyendo así el precipitado de la laca. Con éter, en caso de reacción positiva se observa en la interfase, sobre la solución rosada y fluorescente, una capa de color azul violáceo. La sensibilidad de la reacción en esta forma es de 5 μ g de W en 1,5 ml. de solución acuosa. Las pruebas de interferencia fueron hechas con 10 μ .
- b) Basándome en la extracción selectiva del colorante por cloroformo, he elaborado la siguiente técnica, más sensible, si bien requiere un trabajo más cuidadoso y correcto para evitar resultados falsos. Sus fundamentos son los siguientes:

La laca formada entre tungsteno y Rhodamina B es insoluble en CCl_3H y queda en buena parte en suspensión acuosa, adhiriéndose el resto a la interfase, mientras el colorante, en las condiciones del ensayo, pasa a cloroformo. Si por consiguiente agitamos una solución levemente clorhídrica, que tenga tungsteno, y el reactivo, con CCl_3H , podremos observar, a partir de una concentración de 10 μ /ml, la coloración violeta de la laca en la fase acuosa, mientras una prueba en blanco es incolora. En ambos casos, el colorante libre pasó al cloroformo, el cual, sin embargo, no se tiñe muy pronunciadamente. Eliminando la fase clorofórmica y extrayendo la fase acuosa con alcohol amílico, la laca se destruye y el colorante de ella pasa al alcohol, con color rosado vivo.

La técnica exacta empleada fué la siguiente:

La solución neutra de tungstato (1 ml) se aciduló con 2 gotas de H_2SO_4 5n, se agregó una gota de solución de Rhodamina B, y 0,5 ml de cloroformo; se agitó y se eliminó la fase clorofórmica de la manera más completa posible, después de dejar sedimentar bien. Se lavó con 0,3 ml de cloroformo, volviendo

a eliminar la fase clorofórmica de la manera más escrupulosa. Finalmente se agitó con 3 gotas de alcohol amílico. Con una técnica correcta se consigue un blanco prácticamente incoloro, y la sensibilidad es muy satisfactoria:

0 γ^- W: - 1 γ^- W: + 3 γ^- W: + 10 γ^- W: ++ (fase acuosa violeta)

Además de las interferencias propias al reactivo, molesta toda turbidez u otros factores que impidan la neta separación de las fases; las condiciones de p_H deben ser respetadas.

c) La técnica más aconsejable, sin embargo, tan sensible como la b), y más fácil y segura en el manejo, es la siguiente:

Se trabaja como en a), agitando en medio debilmente ácido con éter etílico (1,5 ml.). Luego se elimina la fase acuosa, reemplazándola con agua y eliminando ésta 3 - 4 veces, hasta estar seguro de haber eliminado todo colorante libre. Cada vez que se agregó agua, se imprime al tubo un fuerte movimiento rotatorio, para que el film interfacial de precipitado no quede adherido a las paredes del tubo. Finalmente se elimina la mayor parte del éter, dejando sólo una capa de 2 mm. de espesor, y se agrega 1 ml. de solución de $AuCl_4H$ que tenga 0,1 mgr. de Au por ml. Se agita: en caso de tungsteno presente, el colorante del precipitado interfacial forma con el oro una laca soluble en el éter, donde aparece color rosado. Si la técnica fué bien ejecutada (sobre todo si no se usó más de 1 gota de reactivo), el blanco es incoloro.

2 γ^- de W en 1 ml se distinguen muy netamente, sin comparar con testigo. Este método es un ejemplo instructivo de las ventajas de la técnica de interfase.

Interferencias:

a) Eliminación del reactivo:

Rhódamina B tiene alta estabilidad frente a reductores; en cambio se observa con una serie de iones la formación de lacas solubles en éter, con eliminación total del reactivo de la fase acuosa, y, por consiguiente, reacción negativa en presencia de tungsteno.

Este fenómeno se observó en presencia de los siguientes iones: Sn^{++} , Au^{+++} , Hg^{++} , Be^{++} , Sb^{+++} ') y también a acidez excesiva.

Si la cantidad de Au no es excesiva, la formación de la laca de tungsteno no es impedida; para observarla se diluye o se reemplaza la capa etérea.

10 γ^- W fueron observados en presencia de 1 mgr. de Au.

') No es imposible que en el caso de Sb la alta acidez necesaria para evitar hidrólisis sea el causante del pase al éter, del colorante.

b) Influencia del pH:

La sensibilidad decrece rápidamente con acidez creciente, por lo cual se aconseja acidez mineral débil (agregar ácido normal hasta viraje de heliantina)

c) Inhibición de la reacción de tungsteno:

Los siguientes iones impidieron la observación (por técnica a), de la reacción de $10 \mu\text{m}$ de W, (Se usaron 10 - 20 mgrs. de los elementos respectivos, y un volumen de 1,5 ml):



La posibilidad de eliminar las interferencias de Be, Ce, Zr, Ta y Se será tratada en la sección D.

El ácido tartárico, aunque disminuyese la intensidad y sensibilidad de la reacción de tungsteno, permite aún observar $10 \mu\text{m}$, ceteris paribus.

Además, por supuesto, la reacción es inhibida por los iones citados bajo a)

d) Reacciones positivas provocadas por otros iones:

Los siguientes iones dan precipitados en interfase, en las condiciones descritas: WO_4^{\ominus} y MoO_4^{\ominus} . La sensibilidad para Mo es menor (aproximadamente 5-10 veces) que para tungsteno; lo mismo ocurre también con las reacciones de difenilamina oxidada y azul de metileno.

El precipitado de Rhodamina B con Hg^{++} descrito por Egrive aparece en la técnica disuelto en éter.

No molestan en la reacción: (10 - 20 mgrs.)

La, Te, V, U, Ti, PO_4^{\ominus} , Fe, Co, Ni, Mn, Cr, AsO_3^{\ominus} , Bi, Al, Mg, Ca, Ba, Zn, Cd, Cu^{++} , Ag, Li, Na, K, NH_4^+ .

e) Eliminación del reactivo:

Para eliminar el reactivo, lo más práctico es extraerlo con alcohol amílico o acetato de etilo, lo cual es posible aún en medio ácido.

4.- Reacción de la Alizarina B

Las relativas ventajas de este reactivo consisten en su alta sensibilidad y la no interferencia de Zr, Co, y La y Pb, elementos cuya interferencia en las restantes reacciones constituyó para mí durante largo tiempo un obstáculo insalvable en la observación de vestigios de tungsteno. Además, esta reacción puede ser efectuada en solución de acidez relativamente elevada.

Las principales desventajas resultan de la imposibilidad de aplicar a esta

') También el Sr disminuye, en grado algo menor la sensibilidad; $10 \mu\text{m}$ dan negativo, y $20 \mu\text{m}$ positivo, en condiciones usuales de volumen y acidez.

reacción la técnica de interfase, lo cual implica interferencia de todos los iones coloreados e imposibilidad de usar el método para recolección de tungsteno, con el fin de aplicar operaciones posteriores.

El método debe considerarse, por lo tanto, como un recurso (por cierto muy útil) para determinados casos, en los cuales los anteriores no son aplicables.

Bases de la reacción:

Sobre la interacción del alizarinaulfonato sódico con tungstato no hemos encontrado literatura. En cambio es un hecho conocido que WO_4^{2-} y MoO_4^{2-} interfieren en la reacción del Zr con dicho reactivo. (citado por ejemplo en (12)). Ello se debe, según puede observar, a la formación, aun en medio fuertemente ácido, de una laca de tungsteno con el reactivo, de color anaranjado, que por lo menos en concentraciones moderadas no precipita ni es adsorbida en interfaces.

Concentración del reactivo:

En vez de fijar una concentración determinada, parece preferible dar la siguiente norma, que tiene en cuenta variaciones de iluminación, capacidad de observación de colores, volumen empleado, etc.:

Es conveniente usar una cantidad de reactivo tal que imparta a igual volumen de HCl n/2 un color amarillo apenas observable.

La razón de usar un mínimo de reactivo es que la laca tungstica tiene mayor poder de tñir el líquido que el reactivo sólo; por otra parte, el color propio del reactivo dificulta, en mayores concentraciones, la observación de vestigios de tungsteno, y esto más aún, si se emplea la variante con sal de Zr, ya que entonces se forma un exceso innecesario de la laca colorada correspondiente.

Técnica de la reacción:

Se agrega a la solución problema neutra o alcalina la cantidad previamente estipulada de reactivo, y se acidula hasta viraje del color. En ausencia de W y Mo, se observa, al agregar gota a gota HCl n/2, un color amarillo, que vira hacia tonos más anaranjados y más intensos, en presencia de los elementos mencionados. En presencia de pequeñas cantidades es imprescindible la comparación con un testigo que tenga exactamente la misma cantidad de reactivo, en el mismo volumen. Se observa contra fondo blanco.

Sensibilidad: Por la técnica indicada, se distinguen por comparación 3 - 5 μ en 2 ml.

Interferencias:

Al: La presencia de Al hace la observación imposible, ya que el color

vira al acidular hacia el rojo, no distinguiéndose pequeñas cantidades de tungsteno.

Zr: El Zr da, como es conocido, una laca de color rosado con el reactivo. La presencia de algunos \sqrt de W, en medio ácido, basta para interferir en esta coloración. Si se emplean soluciones con agregado de exceso de Zr, y se efectúa la reacción como descrito antes, o si se agrega Zr después de acidular, el blanco muestra después de 1 minuto un color rosado; y en presencia de tungsteno se observa un color rosado amarillento, bien distinguible a comparación. En esta forma, el ensayo es más sensible que en la forma original; la única desventaja de esta técnica reside en la interferencia del Al.

Uso del fluoruro como complejante:

Si se agregan antes de acidular algunos cristales de NH_4F , las interferencias de Al y Zr son eliminadas, presentando la reacción, aún en presencia de ellos, el aspecto originalmente descrito.

En presencia de F^- , pueden distinguirse 2 \sqrt de W, en 2 ml, por comparación con un testigo.

Los siguientes iones, que son complejantes de W, y en parte interfieren con las reacciones antes descritas, no interfieren en esta técnica:

Zr, Al, Be, Ce, La, Ti, PO_4^{3-} .

Tampoco Cd y Sn^{++} interfieren, aunque en presencia de este último es conveniente un testigo con cantidad aproximadamente igual de Sn^{++} .

Un precipitado cristalino que pueda formarse por la acción del F^- , no impide observar las coloraciones características.

Por otra parte ya hemos dicho que es lógica la interferencia de iones coloreados como UO_2^{2+} , VO_4^{3-} '), Cu^{++} , Fe^{+++} , Ni^{++} , Co^{++} , Cr^{+++} .

5.- Reacción con tanino - antipirina - vanadato.

Esta reacción es el resultado de uno de mis primeros esfuerzos para obtener una reacción de alta sensibilidad para tungsteno, sin reparar en las interferencias que se presentasen.

Ella constituye una reacción de alta sensibilidad (tal vez la más sensible de todas las citadas), pero es poco satisfactoria en cuanto a su especificidad, ya que además del Mo y Ti, también una serie de metales pesados dan compuestos insolubles con tanino - antipirina, en las condiciones del

1) El ión VO_4^{3-} es incoloro, no así los vanadatos polimerizados que se forman al acidular (13)

ensayo, e incluso influyen altas concentraciones de sales como NH_4Cl . En vista de ello creí innecesario hacer una investigación completa de las interferencias, juzgando que, en cualquier caso, la aplicación de esta reacción exige una separación previa de prácticamente todos los otros constituyentes de la sustancia problema, y el establecimiento de condiciones previas bien definidas.

Si a pesar de ello damos una descripción detallada de la reacción, ello se debe a las siguientes consideraciones:

1.- Siendo las bases de esta reacción distintas de las que rigen a las reacciones precitadas, los hechos a describir no carecen, a nuestro juicio, de cierto interés teórico.

2.- Dado el carácter evidentemente catalítico de la reacción no es de descartar la posibilidad de que un cambio de técnica pueda lograr una sensibilidad considerablemente mayor de la que hemos obtenido por esta técnica descrita.

Fundamentos y desarrollo de la reacción:

Ya desde mucho tiempo (14) es conocida la precipitación del ácido tungstico mediante tanino. Por otra parte se sabe (15) que esta precipitación es incompleta, y por consiguiente se trató de lograr una precipitación cuantitativa coprecipitando todo el tungsteno restante (que ya parece ligado al tanino, con estructura micelar), con un precipitado de ácido tánico con un alcaloide. El primero en indicar un método de este tipo fué Schoeller, en colaboración con Jahn (15), usando estos autores a la cinchonina como precipitante de tanino.

Cuando durante la segunda guerra mundial hubo gran escasez de este subproducto de la quinina, el Bureau of Mines, en EE.UU. (16) publicó un trabajo, firmado por H. E. Peterson y W. L. Anderson, proponiendo un método basado en la precipitación del tungsteno con tanino y antipirina, que parece haber alcanzado gran difusión. Aunque esta publicación omite citas de bibliografía, debemos hacer notar, sin embargo, que este método no es original de los autores, sino obra de los investigadores austriacos Moser y Blaustein (17), como también se desprende de la discusión de que le hace objeto Schoeller y Jahn (18). En el trabajo de los últimos se encuentra también una explicación de las bases teóricas del método.

Si Schoeller y Jahn aseguran que la precipitación del complejo coloidal tanino - antipirina provoca el arrastre completo del presunto complejo tungsteno - tanino, en solución coloidal, yo quise provocar, por el camino inverso, por la presencia de vestigios de tungsteno, la precipitación del complejo tanino - antipirina, en condiciones en que éste por sí sólo queda en solución.

Conviene antes hacer constancia, de un hecho que tal vez obligue a modificar los razonamientos de Schoeller, por lo menos para nuestro caso.

El tungsteno es precipitado, en forma más o menos completa, por los alcaloides, y sobre este hecho se basa la determinación de tungsteno mediante precipitación con cinconina.

De mis ensayos se desprende que también la antipirina es, de por sí, un precipitante de tungsteno, y que la precipitación tiene lugar ya en concentraciones de tungsteno que aún no precipitan con tanino. Sería, pues, lógico suponer que es en nuestro caso de exceso de tanino y de antipirina, el tanino el que completa la precipitación del complejo tungsteno - antipirina, y no viceversa. Por otra parte, se podría dar a los hechos la siguiente interpretación, un tanto esquemática:

El ácido tánico es un precipitante típico para anfóteros, de carácter más bien básico, como Be, Al, Ti, Zr, y de otros elementos y compuestos francamente básicos, como por ejemplo Fe, y los alcaloides, mientras que no precipita sustancias típicamente ácidas. Como el tungsteno demuestra en sus compuestos un carácter francamente ácido, formando en las alcalinas de reacción casi neutra, se explica la precipitación incompleta con tanino. Se podría entonces suponer que en el complejo tánico - tungstico - antipirina, fuese la base antipirina el eslabón de unión entre los ácidos tánico y tungstico. Claro que, siendo estas reacciones típicamente coloidales, el proceso no puede explicarse completamente, teniendo en cuenta sólo las relaciones de tipo ácido - base. Ya las consideraciones iniciales en la sección de mi trabajo sobre recolección en interfase me inclinan a creer que en soluciones ligeramente ácidas el ácido tungstico (o uno de los ácidos tungsticos posibles) se presenta como coloidal, y bajo esta suposición tanto las precipitaciones con colorantes básicos como la precipitación del tungsteno con tanino - antipirina se presentarían como floculación mutua de coloides de carga opuesta.

Por otra parte parece que el complejo tánico - tungstico - antipirina actúa como floculante del exceso de tánico - antipirina, en las condiciones del ensayo que describiré.

Cabe señalar la analogía que guarda este método con el de R. Vanossi para la investigación del Ge. (19).

Los siguientes ensayos me llevaron a la técnica definitiva:

a) A un ml. de solución de Na_2WO_4 se agrega 0,1 gr. de antipirina, + 2 gotas de solución de tanino al 5%, + HCl concentrado hasta disolución y reprecipitación del tanino, y finalmente se agrega el mismo volumen de agua. Se observa:

A: al acidular hasta disolución del precipitado de tanino - antipirina.

B: después de redisolber con agua el ácido tánico reprecipitado.

Resultados observados:

W presentes:	A:	B:
1,6 \bar{J}	precipitado blanco	precipitado blanco
0,8 \bar{J}	opalescencia en 5 min.	precipitado blanco
0,0 \bar{J}^+	solución clara	solución clara.

En estas condiciones, 1 mgrs. MoO_3 produce precipitado rojizo - anaranjado, que al acidular pasa a blanco, pero no se disuelve.

b) A un ml. de muestra se agregan 2 gotas de tanino al 10% (En presencia de mucho tungsteno precipitado marrón); luego HCl hasta abundante precipitado (blanco) de tanino; se añade el mismo volumen de agua, agitando hasta desaparición del precipitado voluminoso. (Con mayores cantidades de tungsteno queda un precipitado). Se agrega 0,5 ml. de solución de antipirina al 10%; hay precipitado abundante, blanco (con 100 \bar{J} de W el color es marrón); Se añade el mismo volumen de agua (hasta disolución del precipitado abundante) y se agita; finalmente se agregan 1,5 - 2 ml. de solución de Na_2VO_4 al 1%.

El testigo sin tungsteno muestra color violeta muy fugaz, que pasa a azul tinta grisáceo; luego vira hacia el amarillo, floculando un precipitado negroceo.

En presencia de W, el violeta fugaz pasa directamente a amarillo, muy rápidamente, turbio con más de 2 \bar{J} de W, o claro, con menos, pero no floculento; salvo con mucho tungsteno, caso que se habrá reconocido porque el paso al amarillo es casi instantáneo.

El índice de distinción más claro parece ser la coloración azulada del blanco luego del violeta fugaz; 0,5 \bar{J} de W son distinguibles, en un volumen final de 10 ml.

Molibdeno interfiere.

c) En esta serie se elimina la dilución con agua al doble, reemplazándola por agregado de acetona que disuelve el tanino:

0,5 ml de muestra neutra + 2 gotas de H_2SO_4 5n, + 0,1 ml. tanino al 10%, + 0,1 ml antipirina al 10%, + 0,25 ml acetona, + solución de vanadato hasta dar precipitado negro intenso. Se observa la disminución del precipitado en función del tiempo:

	0 \bar{J}^+ W	1 \bar{J} W	3 \bar{J} W	5 \bar{J} W
30 segundos:	+++	++	+	+
10 minutos:	++	vestigios	vestigios	vestigios.

Los resultados pueden, pues, interpretarse de la siguiente manera: Mayores cantidades de tungsteno (de 10 γ en adelante) se aprecian al agregar acetona; estas muestras (que no son límpidas antes de agregar vanadato) no tienen una curva de desaparición del precipitado de vanadio característica, pero vuelven a distinguirse claramente al cabo de 30 - 35 minutos.

Menores cantidades (1 - 10 γ) se distinguen por la disminución más veloz del precipitado de vanadio.

La disminución de este precipitado depende en cierto grado de la cantidad de vanadato agregada, por lo cual es necesario efectuar una prueba en blanco.

1 γ de W se observa con mucha facilidad y seguridad.

f) En el siguiente ensayo se observa la influencia de mayor acidez y agregado de $(NH_4)_2SO_4$. Se usaron las mismas cantidades de reactivos como antes, pero se agregaron 5 gotas de H_2SO_4 5n.

γ de W:	0	1	10	0	1	10
	0,5ml $(NH_4)_2SO_4$ 10% /			sin $(NH_4)_2SO_4$		
+ acetona:	claro	claro	turbio	claro	claro	turbio
0 minutos:	10	7	1 ')	0	0	1 ')
1 minuto:	9	6	1	0	0	1
2 minutos:	9	5	1	0	0	1
5 minutos:	7	3	1-0	0	0	1
10 minutos:	5	2	1-0	0	0	1

') el precipitado era incoloro.

El uso de NH_4Cl en vez de $(NH_4)_2SO_4$ causa perturbaciones, como se verá en la última serie.

g) La influencia de vanadio presente en la muestra se demuestra en la siguiente serie que fué efectuada por la técnica que sigue:

0,5 ml. de la muestra (+ 0,5 ml vanadato al 1% para la primera semiserie), + 0,5 ml. de sulfato de amonio 10%, + 5 gotas H_2SO_4 5n, + 0,15 ml. tanino, + 0,1 ml antipirina, + 0,2 ml acetona, + 1 ml de vanadato al 1%.

γ de W	0	1	2	0	1	2
	5000 γ V			sin vanadio		
0 minutos:	9	6	7	9	10	6
1 minuto:	8	4	5-6	7-8	8	1

0,5 mgr. Ti dan según esta técnica precipitado anaranjado insoluble en acetona.

h) Según la técnica de g) se efectuó la siguiente serie de muestras "desconocidas", (e.d. marcadas y entremezcladas), no observándose irregularidades, salvo en presencia de NH_4Cl :

Contenido de la muestra:	Resultado:
testigo en blanco	-
0,5 ml (NH ₄) ₂ SO ₄ 10%	-
20 mgrs. NaVO ₃	- (pero turbio con tanino, no disuelto en acetona)
20 mgrs. mgrs. NaVO ₃	- (idem)
0,5 ml NH ₄ Cl al 10%	++ !!
0,5 ml NH ₄ Cl al 10%	+ !
1 γ de W	++
10 γ de W	++
176 γ de W	+++ (marrón con tanino, precip. con anti- pirina)
10.000 γ de W	++++ (precipita con H ₂ SO ₄)
2 γ de W + 0,5 ml (NH ₄) ₂ SO ₄	+
2 γ de W + 5 gotas vanadato 1%	++

La actuación del vanadio en la reacción no es fácil de explicar. El compuesto vanadio - tanino, de color negro violáceo, no es estable a la acidez empleada. Aparentemente forma con la antipirina un complejo coloidal más acidorresistente, cuya destrucción posterior podría ser relacionada con un proceso de oxidorreducción, en el cual el tungsteno intervendría catalíticamente. Según la reacción



el potencial de oxidación del ácido vanádico crece con acidez creciente, y así el vanadio podría reducirse a expensas del ácido tánico.

En cuanto a su utilidad práctica, se observa que la introducción del vanadato en la reacción, aunque facilita la observación, no incrementa la sensibilidad, de manera que casi es preferible la técnica a) original, por su mayor sencillez. Por otra parte, dado el gran número de factores que son susceptibles de variación, estamos muy lejos de haber agotado todas las posibilidades de modificación imaginables.

Nota referente a la solución tipo de tungsteno usada:

Las soluciones de tungstato usadas fueron obtenidas por dilución de una solución de Na₂WO₄ · 2H₂O, valorada por el método de tanino-antipirina, y el método de azul de metileno, descrito en la sección F.

C.- EXTRACCIÓN DE COMPUESTOS DE TUNGSTENO MEDIANTE SOLVENTES ORGÁNICOS.

Dada la gran importancia que adquieren en la técnica analítica moderna los métodos de extracción, este tema pareciera merecer particular interés. Sin embargo, los compuestos de tungsteno no tienen, en general, gran tendencia a disolverse en solventes orgánicos, y las citas de referencia son contadísimas.

S. Fernandic (19) observa que los colores verde o amarillo obtenidos en una solución de tungstato con $TiCl_3$, en presencia de $KSCN$, pueden ser extraídas con una mezcla de éter y alcohol amílico, la cual sin embargo también se colorea de amarillo en un testigo sin tungsteno, y extrae además los compuestos correspondientes de Mo , y en parte de V .

R. Vanossi (20) indica que al extraer soluciones aciduladas con ácido nítrico, mediante éter etílico, el tungstato y los complejos silicotúngstico y borotúngstico pasan en alta proporción al éter, mientras que no serían extraídos sensiblemente con acetato de etilo, en presencia de tiocianato.

Schoeller y Powell (21) describen la extracción del ácido metatúngstico $H_2W_{12}O_{41} \cdot 9H_2O$, con éter, de soluciones acuosas de metatungstato aciduladas con HCl .

La investigación de las condiciones de extracción persiguió un doble propósito. Por un lado, un método de extracción del tungsteno en presencia de otros iones que no serían extraídos podría presentar una oportunidad de separación. Por otra parte este estudio permitió la resolución de un problema aún no resuelto, es decir la investigación de tungsteno en presencia de gran exceso de molibdeno, por extracción del molibdeno en condiciones en que el tungsteno queda en fase acuosa. Este problema será tratado en la sección D.

A continuación trataremos algunos procesos de extracción del tungsteno ensayados.

a) Extracción en solución nítrica.

Si se acidula una solución de tungstato con ácido nítrico y se extrae con éter, la porción extraída de tungsteno es insignificante. Si se agrega ácido oxálico, antes de extraer, la proporción extraída es mayor. En estas condiciones no se observó extracción de molibdeno.

La proporción es mayor aún, si se usa alcohol amílico como extrayente. En este caso se extrae también una pequeña proporción de molibdeno.

U , Ti , Ta no son extraídos; V lo es en parte.

En vez de alcohol amílico también puede usarse acetato de etilo.

Se hicieron lo siguientes ensayos cuantitativos:

0,1105 g. WO_3 (como tungstato sódico) + 20 ml H_2O , + 2 grs. ácido oxálico, + 10 ml HNO_3 , + 20 ml acetato de etilo: se forma una sola fase, que se separa agregando 10 ml de agua y 10 ml de acetato. Se agita, se separa el solvente y se lo lava con 8 ml de HNO_3 1:3; se le quema en una cápsula tarada, se oxida con HNO_3 y se calcina.

Recuperado de la fase éster: 0,0131 grs = 11,9 %

En un ensayo similar, con 0,1105 g. WO_3 , + 20 ml H_2O , + 2 grs. ácido oxálico, + 10 ml. HNO_3 , + 20 ml alcohol amílico, la cantidad de WO_3 extraída y recuperada es considerablemente menor.

b) Extracción en presencia de sulfocianuro.

De una solución de tungstato acidulada con ácido sulfúrico no se extrae nada de tungsteno con éster etílico. Si se agrega sulfocianuro, hay una extracción, de relativamente pequeña proporción. Si se usa ácido clorhídrico en vez de sulfúrico, y acetato de etilo en vez de éster, el grado de extracción aumenta notablemente, sin acercarse, no obstante, a una extracción cuantitativa.

Numerosos ensayos me han convencido que ni este proceso ni el anterior es aconsejable en la investigación del tungsteno.

c) Extracción de tungsteno en presencia de sulfocianuro y reductores.

Ya citamos el trabajo de Fernjancić, quien usa como reductor el Cl_2Ti . En realidad, este método es una variante de la colorimetría de tungsteno con $KSCN - SnCl_2$, según Feigl (22).

Ambas reacciones introducen nuevos cationes. Además, el cloruro titanoso no es un reactivo muy común ni estable; En cuanto a la reacción de Feigl, en su forma original requiere 1/2 hora para su desarrollo completo.

Doy a continuación los resultados obtenidos al emplear como reductor sulfoxilato sódico comercial ("hidrosulfito" del comercio).

Al agregar a una solución neutra de tungstato, 0,5 ml de solución de $KSCN$ al 10%, una pizca de sulfoxilato sódico sólido, HCl concentrado hasta acidulación fuerte y 1ml de éster etílico o acetato de etilo, agitando finalmente, se observa un color anaranjado en la capa superior. Los testigos sin tungsteno, según esta técnica, son siempre amarillentos. En la fase acuosa hay un precipitado de azufre.

Con la misma técnica, el comportamiento de otros elementos es el siguiente:

No son extraídos ni precipitados: Fe, U (salvo con acidez excepcionalmente alta, cuando pasa al éster), Mn, Cd, Ce, Zr, La, Be, Al, Ca, Mg, Na, K, NH_4^+ .

Son extraídos total o parcialmente: W, Mo, V, (los tres totalmente) Zn, Co, Ti, Ni, Cr, Au (que en parte se reduce y precipita), impartiendo al éster o éster los colores amarillo a anaranjado, rojo intenso, amarillo, incoloro, azul, amarillo, verde, verde con reflejo cobrizo, y amarillo, respectivamente.

Molestan por precipitación: As, Te, Se, como elementos, Ta como ácido tantálico, Sn, Cu, Ag, Sb, Bi, como sulfuros, Tl, Pb como sulfocianuros.

Si se extrae, lavando luego 2-3 veces con igual volumen de agua, sólo permanecen de los sulfocianuros coloreados el W, Mo y V. Agitando luego con solución de amoníaco o carbonato de sodio, los metales pasan a fase acuosa, como también el sulfocianuro, y el éster o éster torna a incoloro.

Ensayos posteriores demostraron que, al usar extracción, la reducción con SnCl_2 es inmediata, indicando la coloración correspondiente al tungsteno con 2-4 μ , en 1 ml de solución.

El uso del cloruro estannoso tiene tres ventajas sobre el método anteriormente descrito:

1.- Los blancos sin tungsteno son completamente incoloros, permitiendo la fácil distinción de 2 μ de W, o menos, en las condiciones arriba descritas, al emplear 0,5 ml de solución de SnCl_2 al 10%, en vez de sulfoxilato.

2.- No hay precipitación de azufre.

3.- Siendo el cloruro estannoso un reductor menos enérgico, se reduce el número de interferencias:

El Cu no precipita como sulfuro, sino como $\text{Cu}_2(\text{SCN})_2$ blanco, el cual no impide la extracción del tungsteno, como lo hace el sulfuro. Lo mismo sucede con el plomo que precipita como $\text{Pb}(\text{SCN})_2$, y con la plata que da AgSCN , ambos sin molestar en la extracción del tungsteno.

El antimonio y el arsénico, como también el bismuto, no precipitan ni molestan en la extracción del tungsteno.

El estaño tampoco precipita, sino que es (por lo menos parcialmente) extraído, en forma incolora, y no es eliminable por lavaje con agua.

El oro es precipitado parcialmente, como en el método anterior.

También el Te precipita, juntándose en la interfase, sin molestar en la extracción del tungsteno; 10 μ de W se observaron con suma facilidad en presencia de 10 mgrs. de Te.

El Se sigue molestando, pues aparte de precipitar y reunirse en la interfase, imparte al éster un color amarillo intenso.

El hierro puede causar ciertas dificultades; dada la cantidad de sulfocianuro presente, no siempre se reduce totalmente, impartiendo color rosado al éster. La eliminación completa de $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ del éster, se logra agitándolo con una solución de SnCl_2 , y calentando suavemente, si fuere necesario.

d) Extracción del compuesto tungstico - tánico con acetato de etilo:

El hecho de que el "tanato de tungsteno" es soluble en acetato de etilo (o en otro solvente orgánico), no lo encontré registrado en la literatura.

Si se acidula una solución de tungstato que contiene ácido tánico (0,3 ml solución al 5% por 1 ml de solución muestra) con ácido clorhídrico hasta precipitación del ácido tánico y se extrae con acetato de etilo, se observa un color pardo, más intenso que el color paja producido en un testigo por el tanino disuelto.

Es probable que esta "solución" tenga en realidad carácter coloidal. Pude comprobar el hecho de que una suspensión coloidal acuosa pueda ceder el coloide a un solvente orgánico, al agitarla con él, en casos donde el carácter coloidal de la sustancia "extraída" está fuera de duda, como en el caso de sulfuros, o Se elemental. Las fuerzas que actúan en este caso deben estar relacionadas estrechamente a las causantes de la adsorción interfacial.

Los siguientes elementos dan resultados análogos:

V: al agregar tanino se forma precipitado negro que al acidular desaparece lentamente. Extrayendo entonces, el vanadio pasa al acetato impartándole color anaranjado.

Mo: Pasa al éster produciendo color pardo negruzco.

Bi: Sólo pasa una pequeña fracción que colorea el éster de anaranjado.

Hg: Pasa parcialmente al éster.

Au y Fe⁺⁺⁺ pasan al éster como cloruros. (Posiblemente le ocurra lo mismo al mercurio).

Los siguientes elementos dan precipitados que no desaparecen al acidular y extraer, y pueden dificultar la extracción de pequeñas cantidades de tungsteno:

Ag: da AgCl-

Hg⁺⁺: da Hg₂Cl₂

Sb: Da un precipitado amarillento; aparentemente un tanato.

Los siguientes elementos no dan precipitados ni pasan al éster:

U, Ni, Mn, Co, Fe, Ba, Cr, Pb.

Cuando las cantidades de tungsteno presentes son tan grandes que se produce un precipitado con ácido tánico, sólo una parte del tungsteno pasa al éster.

D.- INTERFERENCIAS? Y POSIBILIDADES DE ELIMINARLAS.

Estudiaremos ahora, en orden del sistema periódico, las interferencias de los elementos que se han tenido en cuenta en el presente estudio, y las posibilidades de eliminarlas.

No tendremos en cuenta aquí las interferencias que puedan producirse en el método de tanino - antipirina, ya que, como dije anteriormente, este método deberá quedar reservado a casos en que previamente se ha eliminado la mayoría de los elementos.

También en cuanto al método de alizarina, la revisión será incompleta, dado que, como ya expresé, debido a la interferencia de todos los iones coloreados, también este método quedará reservado a situaciones especiales.

Grupo I A: Elementos alcalinos

Se han estudiado los comportamientos de Li, Na, K, y del ión NH_4^+ . En ningún caso se han encontrado interferencias con los métodos de difenilamina oxidada, azul de metileno, Rhodamina B, Alizarina S, y con las extracciones con sulfocianuro - sulfoxilato, sulfocianuro - SnCl_2 , y con tanino.

En la aplicación del etilxantogenato sódico (que será estudiada detenidamente en el caso del molibdeno, y en la sección E), los metales alcalinos no son extraídos ni precipitados, ni interfieren con la extracción de otros elementos.

No se investigaron Rb y Cs.

Grupo I B: Cu, Ag, Au.

Cobre:

El ión cúprico no interfiere en las reacciones de azul de metileno, de la difenilamina oxidada, ni de la Rhodamina B. Impide la aplicación de la reacción con Alizarina por la coloración que le es propia.

No interfiere en la extracción con $\text{SCNK} - \text{SnCl}_2$. Con SCNK -sulfoxilato se forma el sulfuro, que en mayores cantidades (10 mgrs. o más) impide la extracción de pequeñas cantidades (10%) de tungsteno.

En la extracción con tanino no interfiere.

Al emplear xantato, el cobre molesta por formar un xantogenato amarillo, casi insoluble en solventes orgánicos, y que puede dificultar las separaciones. Usando amilxantato en vez de etilxantato, los resultados son idénticos.

El comportamiento del ión cuproso carece de importancia práctica, ya que raras veces se encontrará en el análisis químico. Este ión da con azul de metileno un precipitado de color violeta, semejante en su aspecto al de vanadio.

Por supuesto, este ión destruye el reactivo de la difenilamina oxidada.

Plata:

Este ión no interfiere, en solución nítrica, en las reacciones de difenilamina oxidada, azul de metileno, y Rhodamina B. Su comportamiento en las reacciones de Alizarina S no ha sido estudiado. En la extracción con SCNK -SnCl₂ no interfiere; con sulfoxilato molesta por formación de sulfuro. En la extracción con tanino forma AgCl.

Tiene un xantogenato insoluble, amarillo.

Su eliminación como AgCl puede causar una pérdida de tungsteno por adsorción, aunque tal fenómeno no es regular y no puede tener aplicación práctica para la separación del tungsteno.

Oro:

No interfiere con difenilamina oxidada. Forma precipitado con azul de metileno; su eliminación por extracción del oro con acetato de etilo ya ha sido descrita.

Con la Rhodamina B el oro forma una laca de color violáceo, extraíble con éter, y que puede, en casos desfavorables (10-20 mgrs. Au) llegar a impedir la reacción de tungsteno por eliminación del reactivo de la fase acuosa. También interfiere en la técnica de extracción selectiva con CCl₄H, persistiendo el compuesto violáceo en la fase acuosa.

En la reacción con Alizarina no interfiere sensiblemente, siempre que se disponga de una solución de testigo, con concentración igual de Au, y de reactivo.

En las reacciones por extracción con sulfocianuro - reductor, el Au molesta, siendo en parte reducido y pasando el resto al líquido de extracción.

En la extracción con tanino, pasa al éter como cloruro.

Su xantato es amarillo o anaranjado, según la concentración, y soluble en cloroformo y éter.

Grupo II A: Be, Mg, Ca, Sr, Ba, (Ra).

Berilio:

Entre los cationes inorgánicos, el Be⁺⁺ es el inhibidor más serio de las reacciones de tungsteno. Una solución aproximadamente normal inhibe la reacción, con azul de metileno, de 50 γ⁻ de tungsteno. El efecto descrito de berilio puede disminuirse, sin embargo, agregando a la solución una pizca de NaHSO₃.

Usando como líquido para interfase una mezcla de alcohol amílico - éter etílico 1:1, se pueden poner de manifiesto 15-20 γ⁺ de tungsteno, en 1 ml, si se usa una solución de Azul de Metileno 5 veces más concentrada que la habitual.

Usando difenilamina oxidada, el límite de sensibilidad es de 15 - 20 γ⁻ de W, en 1 ml.

La reacción con Rhodamina B es fuertemente impedida, en presencia aún de

pocos miligramos de Be, no formándose precipitado en la interfase.

En la reacción de Alizarina en presencia o ausencia de Zr, el Be no interfiere sensiblemente, distinguiéndose 10 μ de W, en 1 ml, en presencia de 10 - 20 mgrs. de Be.

En los métodos de extracción descritos, el Be no es extraído ni forma precipitados, y no interfiere en la extracción del tungsteno.

No precipita ni es extraído con xantogenato.

Magnesio, Calcio, Estroncio, Bario.

No interfieren en ninguna de las reacciones de tungsteno (El Sr disminuye algo la sensibilidad de la reacción de azul de metileno (límite 8 μ / ml) y de Rhodamina B (límite 15 μ). No son extraídos en los métodos de extracción y no tienen xantatos insolubles o extraíbles.

Grupo II B: Zn, Cd, Hg.

Zinc:

No interfiere en ninguna de las reacciones de tungsteno; En los métodos de extracción en presencia de SCNK - reductor, el Zn es extraído, por lo menos en parte, sin impartir coloración al éster.

No tiene xantato insoluble o extraíble.

Cadmio:

No interfiere en las reacciones de tungsteno; En los métodos de extracción del tungsteno no es extraído ni precipitado.

No tiene xantato insoluble ni extraíble.

Mercurio:

Hg⁺⁺: No interfiere con difenilamina oxidada; precipita con azul de metileno, e interfiere en la reacción de Rhodamina B.

En la extracción con tanino es extraído parcialmente.

Forma un xantato insoluble; precipitado voluminoso de color blanco.

Hg₂⁺⁺: Interfiere con la reacción de difenilamina oxidada.

No se ha hecho su estudio completo, porque normalmente el mercurio aparecerá, después de un ataque oxidante, como Hg⁺⁺, o será volatilizado. Molestará en todas las reacciones donde se acidula con HCl (por ejemplo la de Rhodamina, o azul de metileno, o la extracción con tanino) por precipitación de Hg₂Cl₂.

Extracción con SCNK - sulfoxilato: ambas formas de Hg precipitan como sulfuros.

Eliminación del mercurio: Dadas las dificultades que presenta el mercurio, (a los cuales debe agregarse aún el hecho, de que el Hg₂⁺⁺ sustrae de por sí, en soluciones debilmente ácidas (nitrícas), el tungsteno de la solución por formación de Hg₂WO₄ insoluble (23), (24)), se considera conveniente eliminarlo

en la preparación de la muestra, por volatilización.

Grupo III A: B, Al, (Sc, Y,) La, (Ac), Lantánidos:

Boro: No interfiere en las reacciones de azul de metileno y difenilamina oxidada, disminuyendo en cambio la sensibilidad de la reacción de Rhodamina B. En los demás procesos descritos, no se ha observado interferencia, o extracción de borato.

Aluminio:

No interfiere en las reacciones de difenilamina oxidada, azul de metileno o de Rhodamina B. Su interferencia en la reacción con Alizarina S puede ser eliminada usando fluoruro como complejante, o invirtiendo el orden de agregado de los reactivos, acidulando antes de agregar la Alizarina.

No es extraído ni precipitado con los métodos de extracción, con KSCN y reductores, y no se extrae ni precipita con xantogenato.

En el método de extracción con tanino no interfiere.

Lantano:

No interfiere con Rhodamina B, disminuye la sensibilidad de difenilamina oxidada (15 μ W/ml dan reacción dudosa en presencia de 20 mgrs. La) y de azul de metileno (límite, en iguales condiciones, entre 15 y 20 μ W).

No interfiere en las reacciones con Alizarina S.

En las extracciones con sulfocianuro - reductor no precipita ni es extraído; lo mismo con xantato.

Cerio: (Ce⁺⁺⁺)

Disminuye la sensibilidad de las reacciones con azul de metileno (límite entre 10 y 20 μ W) y más gravemente la de las reacciones con difenilamina oxidada y Rhodamina B.

En el caso de la Rhodamina se puede anular la interferencia agregando sulfito ácido de sodio y regulando la acidez para disolver todo precipitado blanco que pueda haberse formado.

El cerio no precipita ni es extraído con KSCN - sulfoxilato, ni con xantogenato.

En las reacciones con Alizarina S no interfiere.

Grupo III B: (Ga, In,) Tl.

Talio:

No interfiere en la reacción con azul de metileno, pero imposibilita la aplicación de la difenilamina oxidada y de Rhodamina B.

En la extracción con sulfocianuro - reductor precipita como sulfocianuro taloso, no pasando al éster.

En el método de xantogenato, el talio produce un precipitado bastante insoluble en frío, en CCl_3H , quedando así la mayor parte retenida en la fase acuosa.

Grupo IV A: (C), Si, (Ge,) Sn, Pb.

Silice:

Estando la separación de tungsteno y silice relacionada con la disgregación y preparación de la muestra, capítulo que por su complejidad y sus problemas exige una investigación detenida, no hemos incluido aún la silice en estos ensayos; Me propongo tal tarea para un trabajo posterior que abarque todos los problemas de la disgregación y solubilización del tungsteno.

Estano:

Este elemento causa tantas interferencias que lo mejor es eliminarlo en la preparación de la muestra, por destilación de SnCl_2 .

En efecto, el Sn^{++} reduce los reactivos de azul de metileno y de difenilamina oxidada, inhibe la reacción de la Rhodamina B, produce sulfuro en la extracción con $\text{KSCN} - \text{SnCl}_2$, molesta en las reacciones de Alizarina, alterando las coloraciones, y se reparte, en el método de xantogenato, entre las fases acuosa y cloroformica.

El Sn^{iv} es muy molesto por su tendencia a hidrolizar, y además inhibe la reacción con Rhodamina, aun en cantidades muy pequeñas, por formar una laca extraíble con éter.

Cuanto antes podamos eliminar este elemento en la investigación del tungsteno, mejor será el resultado, y más fácil el trabajo posterior.

Plomo:

Este elemento será eliminado, si trabajamos con ácido sulfúrico, como sulfato. La posible pérdida de tungsteno en esta operación aún deberá ser estudiada.

Con el reactivo de difenilamina oxidada, que contiene ácido sulfúrico, el plomo precipita como sulfato, imposibilitando la observación de menores cantidades de tungsteno.

Disminuye la sensibilidad de la reacción de azul de metileno y 10-15 μ por ml, y aún más, si hay ácido acético presente. Impide por completo la investigación de menores cantidades de tungsteno con Rhodamina B.

En los métodos con $\text{KSCN} - \text{reductor}$, precipita como sulfocianuro blanco, sin impedir la extracción del tungsteno.

En la extracción con tanino, no pasa al éster; si se acidula con HCl , mayores cantidades de plomo precipitarán como cloruro, sin molestar mayormente.

Grupo IV B: Ti, Zr, (Hf, Th):

Titanio:

El titanio no interfiere en las reacciones de azul de metileno, difenilamina oxidada, Rhodamina B ni de Alizarina S.

En las extracciones con sulfocianuro - reductores pasa al éster, si la acidez es suficientemente alta, pero es eliminado al 1^{er} lavaje con agua. En la extracción con tanino, prácticamente no pasa al éster. Con xantogenato, no precipita ni es extraído.

Zirconio:

La reacción con difenilamina oxidada es tan fuertemente inhibida, que en presencia de 20 mgrs. de Zr, 30-50 μ W por ml. dan resultado negativo.

La sensibilidad de la reacción de azul de metileno es disminuida. En tal caso se puede mejorar la situación agregando bisulfito de sodio y ajustar la acidez; en esta forma, en presencia de 10 - 20 mgrs. de Zr, 10 μ - 15 μ / ml de tungsteno se distinguen muy bien.

También la reacción con Rhodamina B es inhibida, mejorando también en este caso la sensibilidad al agregar NaHSO₃.

La interferencia y empleo del zirconio en la reacción con alizarina ya han sido discutidos, como también la posibilidad de eliminar tal interferencia con fluoruro.

Con sulfocianuro - reductor, no se observa extracción del Zr, como tampoco en la extracción en presencia de tanino, caso en el cual el Zr no impide la extracción del tungstenol.

El zirconio no precipita ni es extraído en el método de extracción de xantatos.

Grupo V A: (N), P, As, Sb, Bi,

De este grupo, N, As y Sb serán convenientemente eliminados en la preparación de la muestra, por volatilización.

Fósforo:

El ión fosfato no demostró interferencia alguna en los procesos descritos anteriormente, ni en el método de extracción de xantatos.

Arsénico:

As⁺⁺⁺ (arsenitos):

No interfiere con difenilamina oxidada, ni con el azul de metileno, ni con Rhodamina B. En el caso de la difenilamina oxidada, la reducción del reactivo es muy lenta y no impide la observación del tungsteno.

Precipita en forma elemental en el tratamiento con KSCN - sulfoxilato; En la extracción con KSCN - SnCl₂ no interfiere, ni precipita.

No precipita ni es extraído con xantato.

As^V: (arseniatos)

No hay interferencia con difenilamina oxidada ni con azul de metileno, pero la reacción con Rhodamina B es inhibida.

En las extracciones en presencia de KSCN y reductor, el As^V se comporta igual que As⁺⁺⁺.

No es extraído ni precipitado con xantato.

Antimonio :

El antimonio trivalente reduce el reactivo de difenilamina oxidada. La aplicación del azul de metileno es dificultada por el pH bajo requerido para tener el Sb en solución. Si llega a formarse sal básica por hidrólisis, ésta adsorbe el colorante y puede dar lugar a malas interpretaciones.

La aplicación de la Rhodamina B es imposible al pH requerido por el antimonio.

En la extracción con sulfocianuro + sulfoxilato precipita Sb₂S₃, lo cual se evita usando sulfocianuro - cloruro de estaño.

Con tanino da un precipitado amarillento, insoluble al acidular y extraer con éster, y que puede molestar o impedir la extracción de menores cantidades de tungsteno.

Con xantato, el antimonio no precipita ni es extraído.

Como se vé, este comportamiento del antimonio hace necesaria su eliminación por volatilización en la preparación de la muestra.

Bismuto:

Bismuto no interfiere con difenilamina oxidada ni con Rhodamina B. Con azul de metileno da un precipitado igual que tungsteno.

Precipita como sulfuro en la reacción con sulfocianuro- sulfoxilato, pero no molesta por precipitación, ni es extraído, al emplear sulfocianuro - SnCl₂.

En la extracción de los tanatos, provoca color anaranjado en la fase del éster, pero la mayor parte del bismuto queda en la fase acuosa, sin dar precipitado insoluble al acidular.

Su xantogenato es amarillo, y soluble en CCl₄H.

Grupo V B: V, Nb, Ta, (Pa).

Vanadio:

No interfiere en las reacciones con difenilamina oxidada ni al emplear la Rhodamina B. Con azul de metileno precipita.

En el método con Alizarina interfiere por color propio, incluso en la técnica con Zr.

En los métodos con KSCN - reductor pasa al éster, con color amarillo a

verde, y persiste en los lavajes con agua.

En la extracción con tanino pasa a un tanato negro insoluble, que se descompone, en medio ácido, al cabo de 30 a 60 segundos; entonces es extraíble con color naranja.

Su xantato, de color ámbar, es extraíble con CCl_3H .

Tántalo y Niobio:

Estos elementos precipitan en medio ácido, y su separación del W deberá ser investigada conjuntamente con la del silicio.

Si se emplease ácido tartárico para intentar de mantener en solución el tungsteno separándolo así de la sílice, estos elementos también irían a solución (25), pero este camino aún no es viable mientras no tengamos métodos para la separación o investigación de pequeñas cantidades de tungsteno, en solución como complejo con ácido tartárico.

Se ha hecho un ensayo de investigar tungsteno, en presencia de Ta_2O_5 disuelto en H_2O_2 , mediante el reactivo de Rhodamina B. La reacción es impedida en tales condiciones, pero agregando cuidadosamente bisulfito de sodio se produce la reacción, en interfase con éter, aún antes de que el Ta_2O_5 (hidratado) empezara a precipitar. Por otra parte, un exceso de NaHSO_3 hace pasar la Rhodamina B al éter, impidiendo así la reacción de tungsteno.

En las extracciones con KSCN - sulfoxilato, y con xantogenato, no pasó Ta al solvente.

Grupo VI A: (O, S,) Se, Te, (Po).

Selenio:

También este elemento puede ser volatilizado en el ataque. Selenitos reducen el reactivo de difenilamina oxidada, y seleniatos inhiben la reacción.

La investigación del tungsteno con azul de metileno no es interferida por la presencia de selenitos; en cambio lo es la reacción con Rhodamina B. Esta interferencia puede ser eliminada, en medio debilmente clorhídrico, con NaHSO_3 , sin que el selenio precipite.

En las extracciones con sulfocianuro+reductor, el selenio se reduce, y además de acumularse en la interfase, imparte al acetato un color rosado o amarillo.

Con xantato no precipita ni es extraído.

Tampoco precipita e es extraído en el método de extracción con tanino.

Teluro:

El teluro no interfiere con las reacciones con difenilamina oxidada, con azul de metileno, ni con Rhodamina B.

Con sulfocianuro y reductores precipita en forma elemental, sin impedir la extracción de tungsteno.

En la extracción de tanatos no precipita ni pasa al acetato. Con xantato reacciona dando un xantogenato soluble en cloroformo, de color ámbar.

Grupo VI B: Cr, Mo, (W), U.

Cromo:

Su presencia como cromato no es deseable; como tal precipita con azul de metileno, y puede oxidar, si está presente en cantidad, a la difenilamina oxidada, produciendo sustancias pardas y negras, insolubles, que se juntan en la interfase imposibilitando toda observación.

El ión Cr^{+++} no interfiere con las reacciones con difenilamina oxidada, azul de metileno, ni Rhodamina B. Impide, en cambio, la reacción de alizarina, por el color que le es propio.

En las extracciones con sulfocianuro - reductor puede ser extraído en parte, pero es eliminado al primer lavaje con agua.

En la extracción de tanatos no precipita ni es extraído. Tampoco es extraído o precipita como xantogenato.

Molibdeno:

Este elemento es el que sin duda causa las mayores dificultades en la investigación del tungsteno. En particular, la investigación de poco tungsteno en presencia de cantidades mucho mayores de Mo era un problema hasta ahora no resuelto. Wöhler y Engels (26) investigan con cloruro estannoso en medio fuertemente clorhídrico, tungsteno en presencia de cantidades 20 a 30 veces mayores de Molibdeno.

W. Jander (27), en una técnica análoga, investiga W en una relación de W: Mo = 1:66, pero su límite inferior de tungsteno es 450 μ .

La reacción de Feigl, con HCl - KSCN - SnCl₂, identifica 4 μ W en una gota, en presencia de cantidades de Mo no especificadas, pero que tampoco deben ser muy altas.

Ya hemos citado, en la introducción, la opinión de Schoeller al respecto.

También en todas las reacciones hasta ahora descritas en este trabajo el molibdeno interfiere ya en pequeñas cantidades (10 - 50 μ por ml). Era por consiguiente necesario buscar un método de separación adecuado, lo que he conseguido con el uso del ácido etilxantogénico.

La investigación de pequeñas cantidades de molibdeno en presencia de mucho tungsteno, mediante este reactivo, ha sido descrita por D. Hall (28), Malowan (29), y Koppel (30), y data ya desde Siewert (31), quien hizo su publicación en el año 1864. Consiste, en principio, en agregar a la solución de tungstato, etilxantogenato sódico, acidular y extraer con un solvente orgánico.

Era entonces mi propósito extraer la totalidad del molibdeno de esta manera e investigar el tungsteno remanente en la fase acuosa.

Las dificultades con que se tropieza en este proceso son de 3 órdenes: Por una parte, en ciertas condiciones, en particular al acidular demasiado fuertemente, se produce descomposición del ácido xantogénico, y reducción del molibdeno, o formación de sulfuro de molibdeno. Esto se evita acidulando lenta y cuidadosamente.

Por otra parte, la reacción del molibdeno con el ácido xantogénico no es instantánea, ni completa. Así, en presencia de mucho Mo, aun después de varias extracciones sucesivas, la solución acuosa todavía contiene algo de molibdeno.

Además se observó que después de muchas extracciones con xantogenato, ya no se podían encontrar los vestigios de tungsteno que se habían agregado a la muestra, en la fase acuosa.

Tampoco la elección del solvente para la extracción es indiferente, como pude comprobar en varios ensayos en paralelo con diferentes solventes.

La solución encontrada frente a estos problemas es la siguiente: Se elimina en una extracción todo lo que sea posible de Mo; a continuación se efectúa una precipitación intermedia con azul de metileno, la cual aun contiene molibdeno; se aísla el precipitado, y se obtiene la suma de Mo y W que se somete a una segunda extracción, con poco xantogenato, investigando luego en la fase acuosa el tungsteno.

Es obvio que este método sólo dará resultados satisfactorios si se sigue exactamente la técnica que pasaré a indicar.

A la muestra neutra o debilmente alcalina (1ml) se agrega etilxantogenato de sodio sólido (0,2 grs.) y se acidula gota por gota con HCl 5n, hasta que no se produce más separación de ácido xantogénico. Se prueba con una pizca de xantogenato; si la cantidad inicial era insuficiente, el color rojo se intensificará; sino hay separación de ácido xantogénico blanco, en el lugar donde se introdujo el reactivo. Se espera unos 20 segundos (el color puede al principio aumentar de intensidad), se agregan 1 - 1,5 ml de acetato de etilo y se agita violentamente. Se elimina la capa superior y se agrega cuidadosamente acetato de etilo, sin agitar, repitiendo esta operación, hasta que la capa éster sólo tenga color rosado. Se agrega la cantidad usual de azul de metileno, y se agita. (Precipitado a.-)

Se forma, en presencia de tungsteno, un precipitado en la interfase, que aun contiene molibdeno; en ausencia de tungsteno, la cantidad de precipitado será muy reducida.

Se elimina ahora las 2 fases, dejando sólo 0,5 ml de éster, y la menor cantidad posible de fase acuosa, y se agregan 3 gotas de solución de amoníaco concentrado. Se agita y se agrega muy poco xantogenato, acidulando de nuevo con HCl5n hasta liberación de todo el ácido xantogénico (que se tñe de rosado por los restos de molibdeno aún presentes), y se agrega 1 gota de solución de azul de metileno y 1 ml. más de éster; y se agita. En presencia de tungsteno hay formación del precipitado b.- en la interfase, que debe tener en las condiciones ópticas antes descritas, reflejo violáceo; En ausencia de tungsteno hay interfase limpia, o un precipitado sumamente reducido, que no acusa tal reflejo, y probablemente sea sulfuro de Mo.

Los siguientes resultados fueron obtenidos con muestras desconocidas:

W (μ^+)	Mo (mgrs.)	W/Mo	a.-	b.-
0	10	0	+	-
0	10	0	+	-
0	10	0	+	-
5	10	1 : 2000	++	+
10	10	1 : 1000	+++	++
10	10	1 : 1000	+++	++
20	10	1 : 500	+++	++
20	10	1 : 500	+++	++

Dada la importancia que con esta separación adquiere el xantogenato en el análisis de tungsteno, he efectuado una investigación del comportamiento de los restantes iones más comunes con xantogenato, cuyos resultados se encontrarán en la sección E.-

Como ya se explicó, en todas las demás reacciones descritas, el tungsteno y el molibdeno tienen comportamiento análogo; éste precipita con azul de metileno, difenilamina oxidada y rhodamina, aunque la sensibilidad es menor que en el caso del tungsteno, y las precipitaciones parecen ser incompletas; Da con alizarina y con tanino - antipirina un comportamiento análogo al del tungsteno; en las extracciones con sulfocianuro - reductor pasa al éster como $Mo(SCN)_3$, de color intensamente rojo, y con tanino pasa con color pardo negruzco.

Uranio:

El uranio no interfiere con las reacciones para tungsteno, con difenilamina oxidada, azul de metileno o Rhodamina B.

La reacción de alizarina sólo puede usarse si se dispone de un testigo sin tungsteno, con igual cantidad de uranio y de reactivo.

En la extracción con sulfocianuro y reductores, el uranio queda en fase acuosa, salvo en el caso de acidez excesiva.

Con tanino no da precipitado insoluble en ácido, ni pasa al éster. Tampoco es precipitado o extraído con xantogenato.

Grupo VII A: F, Cl, Br, I.

Estos elementos serán generalmente eliminados en el ataque. Sólo el yoduro merece especial consideración, si no se ha efectuado tal eliminación preliminar, por cuanto interfiere en las reacciones de tungsteno:

Con azul de metileno produce precipitado; con difenilamina oxidada se oxida a yodo, destruyendo el reactivo; con Rhodamina B se observa un compuesto que es extraído por el éster, eliminando el reactivo de la fase acuosa.

Grupo VII B: Mn, (Ma, Re).

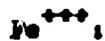
Manganeso:

El ión Mn^{++} no interfiere con difenilamina oxidada, azul de metileno o Rhodamina B, ni con alizarina.

En las extracciones con sulfocianuro - reductor, en la extracción de tanatos y en la aplicación de xantogenato, el manganeso no es extraído de la fase acuosa, ni precipitado.

Grupo VIII B: Fe, Ni, Co.

Hierro:



No interfiere en las reacciones para tungsteno con difenilamina oxidada, azul de metileno o Rhodamina B;

En extracción con sulfocianuro - sulfoxilato es reducido a Fe^{++} , y en esta forma no es precipitado ni extraído; Si se aplica sulfocianuro - cloruro estannoso, a veces la reducción es incompleta y el hierro trivalente pasa al éster como sulfocianuro rosado. La eliminación de éste, como ya se dijo, se puede conseguir por agitación del éster con solución de cloruro estannoso, tibia si fuere necesario.

En la extracción de tanatos, el hierro pasa como Fe_2Cl_6 al éster. Da un xantato soluble en cloroformo, de color rojo negroceo.



Hierro ferroso reduce la difenilamina oxidada; con azul de metileno y con Rhodamina B no interfiere.

Con sulfocianuro y reductor, no es extraído por acetato de etile.

Níquel:

Este elemento no interfiere en las reacciones con difenilamina oxidada, azul de metileno o Rhodamina B. En la reacción de Alizarina S molesta por el color que le es propio.

En la extracción con sulfocianuro - reductores hay extracción parcial, con eliminación del níquel en el 1^{er} lavaje con agua.

En la extracción de tanatos el níquel no precipita ni es extraído. Su xantogenato es soluble en cloroformo, y le imparte color negro.

Cobalto:

No interfiere en las reacciones con difenilamina oxidada, azul de metileno o Rhodamina B. En la reacción de Alizarina S molesta por el color que le es propio.

En la extracción con sulfocianuro y reductores es extraído, con color azul, pero se elimina fácilmente lavando con agua.

En la extracción de tanatos no precipita ni es extraído.

Su xantogenato es soluble en cloroformo, impartiendo color verde oliva.

Grupo del Platino:

Los elementos de este grupo no fueron estudiados.

E.- EL ETILXANTOGENATO DE SODIO COMO REACTIVO DE SEPARACION.

En vista del papel que juega el xantogenato en la separación de tungsteno y molibdeno, pareció interesante una investigación del comportamiento de los demás iones más comunes, dado que al respecto no he encontrado información sistemática en la literatura.

Como solvente extractor se usó el CCl_3H . Si se reemplaza el cloroformo por acetato de etilo, los resultados no parecen variar sensiblemente. En el caso particular de mucho molibdeno y poco tungsteno, que he descrito en otro lugar, el acetato de etilo es preferible porque la extracción del molibdeno parece más completa, y, sobre todo, porque las operaciones posteriores, de eliminación y reemplazo de líquido de extracción y la recolección en interfase subsiguiente, dan resultados más satisfactorios al emplear el éster citado. En esta investigación, sin embargo, el cloroformo me parecía preferible, ya que una serie de elementos pasa a acetato de etilo como cloruros, en forma más o menos completa, lo cual complicaría la situación.

La técnica aplicada es la que ya se describió en la sección anterior, al tratar la separación de tungsteno y molibdeno. Podemos agregar aun, que en caso de no formarse xantato coloreado, el fin del acidulado se reconoce por la desaparición del color amarillo del xantogenato disuelto en el agua. Para el acidulado se usó ácido clorhídrico, salvo en el caso de los iones Ag^+ , Tl^+ y Pb^{++} , donde se usó ácido nítrico 5n o ácido acético 5n.

La aplicación de este reactivo divide los elementos en tres grupos:

- a) extraídos con cloroformo.
- b) precipitados pero no solubles en cloroformo.
- c) ni extraídos ni precipitados.

Los elementos del grupo a) tienen además la ventajosa propiedad de impartir al cloroformo colores más o menos intensos.

El grupo a) comprende los siguientes elementos:

- Au (amarillo)
- Bi (amarillo)
- V (ámbar)
- Te (ámbar)
- Mo (rojo intenso)
- Fe (rojo negruzco)
- Ni (negro)
- Co (verde oliva)
- (Sn (amarillo) sólo es extraído en parte)

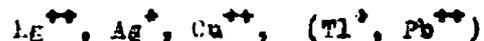
Este grupo podrá posiblemente ser subdividido en cuanto a la estabilidad de la solución clorofórmica de los xantogenatos frente a solución de amoníaco;

Por dá pronto, el tratamiento con amoniaco de esta solución permite una separación muy satisfactoria de vanadio y molibdeno, lo cual es interesante en relación con los métodos de extracción de tungsteno mediante sulfocianuro y reductores, y con tanino, ya que estos dos elementos siguen estrechamente el comportamiento del tungsteno, y en caso de emplearse estos métodos de extracción a una solución desconocida, sería necesario efectuar la extracción de xantatos para separar el tungsteno del vanadio y del molibdeno que les acompañan; Si luego tratamos el cloroformo con amoniaco, hemos logrado con esto una manera muy cómoda de investigar W, Mo y V simultáneamente, entre muy amplios límites de concentración, y en presencia de gran número de otros elementos.

En la operación precipitada, el Mo es removido prácticamente por completo, de manera que pocas μ de V se evidenciarán por el color amarillo del cloroformo, aunque hubiera habido inicialmente varios miligramos de Mo presentes en la fase clorofórmica. Por otra parte, basta con acidular la fase acuosa para que reaparezca el color rojo del xantato de molibdeno, en particular si volvemos a extraer con cloroformo, o, mejor aún, con acetato de etilo. Aunque hubiese varios miligramos de vanadio originalmente presentes, ellos quedan en la fase clorofórmica, de manera que no impiden la identificación de pocas μ de Mo, al acidular la fase acuosa y extraerla.

También el compuesto correspondiente de Te persiste en el cloroformo al ser tratado con amoniaco.

Al grupo b) pertenecen los elementos:



Los precipitados de Ag y Cu son amarillos; los de Hg⁺⁺ y de Tl⁺, como también el de Pb son blancos.

El precipitado de Tl es soluble en caliente; y la mayor parte del talio se encontrará en fase acuosa. El plomo aparece en parte precipitado, y en parte en el cloroformo. Este elemento, como también el estaño que he encontrado repartido entre las dos fases, no parece adaptarse bien a un esquema de separación mediante el etilantogenato.

Grupo c:

Quedan totalmente en fase acuosa, los siguientes elementos:

Be, Al, Ti, Cr, Mn, Ta, La, Ce, U, Zn, As, W, Ca, Sr, Ba, Mg, K, Na, Se, Sb.

Dado que en este esquema algunos elementos relacionados analíticamente demuestran comportamiento distinto (por ejemplo Se-Te, Mn-Fe, Sb-Bi), sería interesante una investigación más detallada en cuanto a las posibilidades de separación que podrían resultar.

METODO PROPUESTO PARA LA IDENTIFICACION DEL TUNGSTENO.

Antes de proseguir con la descripción de los resultados del presente trabajo que no están relacionados con la investigación cualitativa del tungsteno, parece oportuno indicar las posibilidades de un procedimiento que utilice los nuevos conocimientos analíticos obtenidos, para la identificación del tungsteno en una mezcla compleja.

Noyes y Bray (26) eliminan en la fase inicial por destilación con ácido bromhídrico Se, As, Ge; y luego con nítrico - perclórico Os y Ru. R. Vanossi (27) inicia el ataque en medio oxidante y clorurante, destilando Ge, Os y Ru e incluye entre los elementos eliminados por destilación el As, Sn, Sb, Hg (trabajo inédito). Con estos pasos preliminares ya tendremos eliminados una serie de elementos molestos en la investigación del tungsteno.

Juzgo conveniente seguir el procedimiento con evaporación con sulfúrico para eliminar los ácidos volátiles y efectuar una disgregación con bisulfato. Con este tratamiento se disgregarán todos los minerales de tungsteno, aceros de tungsteno, trióxido de tungsteno (anhídrido tungstico) y tungsteno metálico. Además se insolubilizará la sílice.

He comprobado que el trióxido de tungsteno es disuelto fácilmente en una fusión con bisulfato. Si la masa fundida y enfriada se disuelve en agua, una parte del tungsteno precipita como ácido tungstico hidratado de color blanco. No obstante, el líquido obtenido por filtración contiene cantidades considerables de tungsteno, mucho más de lo necesario para la identificación.

Este líquido será el material inicial para la investigación del tungsteno. No obstante, salvo comprobación experimental contraria, debemos admitir la posibilidad de que en presencia de otros elementos, sobre todo de Si, Ta y Nb, pequeñas cantidades de tungsteno queden retenidas en la parte insoluble.

En presencia de cantidades considerables de sílice parece adecuado volatilizarla por tratamiento con ácido fluorhídrico. Esta separación de Si y W se utiliza ampliamente en análisis cuantitativo (16) sin que se haya observado pérdida de tungsteno por volatilización.

El residuo será tratado con álcali (posiblemente lo adecuado sea tratar con solución fuerte de Na_2CO_3), con lo cual debe lograrse solubilización del tungsteno que pueda estar presente. Se filtrará y se acidulará cuidadosamente con ácido sulfúrico 5n. Al proceder en esta forma, aún cantidades mucho mayores de tungsteno que las que puedan estar aquí presentes, quedarán en solución sin precipitar (28).

Hemos así obtenido dos soluciones ácidas, que deben contener todo el tungsteno, y le aplicaremos la precipitación con azul de metileno, con recolección en interfase, aprovechando, si las cantidades de tungsteno son muy pequeñas, de la recolección mediante la laca oro-azul de metileno, ya desvi-

ta.

Los precipitados así obtenidos se unirán, y contendrán, además de Mo, V y Bi, prácticamente todo el tungsteno contenido en la muestra, salvo el caso de que poco tungsteno esté acompañado de cantidades considerables de Be, Zr o Ce.

En este caso se eliminará el azul de metileno del filtrado, como ya hemos descrito, y se efectuará una extracción de tungsteno, con sulfocianuro - cloruro estannoso, o con tanino, y acetato de etilo.

La técnica adecuada para transformar este extracto en un precipitado de W (y sus posibles acompañantes Mo, V, Bi) aún no ha sido elaborada, pero es de suponer que no será muy difícil de lograr, teniendo en cuenta que los demás elementos ya no estarán presentes en los extractos con el éster. En el peor caso, una evaporación y fusión con bisulfato ha de dar el resultado deseado, es decir destrucción del sulfocianuro o del tanino, respectivamente. La aplicación del tanino será preferible porque evita la necesidad de volver a eliminar el estaño introducido en la extracción con KSCN - SnCl_2 .

En cualquiera de estos casos, llegamos finalmente al precipitado con azul de metileno, que aun contendrá Mo, V y Bi, si estuvieron presentes originalmente. De este precipitado se eliminará el azul de metileno, como ya describimos.

Si la cantidad de V y Bi no es grande, se podrá aplicar directamente la técnica con etilxantogenato sódico descrita como separación de tungsteno del molibdeno. Mo, V y Bi irán al éster, y previa precipitación intermedia con azul de metileno, se llegará a la identificación final, con el mismo reactivo.

Suponiendo el caso contrario, es decir cantidades elevadas de V y Bi, tal vez se presenten complicaciones con esta técnica. En este caso se intercalará, previa eliminación del azul de metileno, una precipitación con difenilamina oxidada, separando así el tungsteno, junto con molibdeno, del vanadio y del bismuto. Se eliminará la difenilamina oxidada del precipitado lavado, en la forma ya descrita en el lugar correspondiente, y se seguirá con la separación de Mo e identificación final del tungsteno, por la técnica con etilxantogenato.

De acuerdo con los resultados descritos en los capítulos anteriores, es de esperar que esta técnica arroje resultados que superen en cuanto a sensibilidad y especificidad a todas las técnicas hasta ahora conocidas.

F.- DETERMINACION CUANTITATIVA DEL TUNGSTENO MEDIANTE EL AZUL DE METILENO.

Ensayos cuantitativos con la difenilamina oxidada demostraron que, apesar de la sensibilidad de esta reaccion, el reactivo no produce precipitacion cuantitativa del tungsteno, escapándose aproximadamente 10 % a la precipitacion.

El azul de metileno, en cambio, demostró ser un reactivo adecuado para la determinacion cuantitativa, y puede facilitar considerablemente los analisis cuantitativos de compuestos a materiales de tungsteno, y acortar el tiempo necesario para ello.

La solucion empleada de tungstato de sodio ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) se valoró previamente con el método de tanino + antipirina (16), con el cual he tenido experiencia satisfactoria durante varios años de trabajo analitico cuantitativo.

10 ml de la solucion usada dieron los siguientes resultados:

0,1101 grs. WO_3
0,1107 grs. WO_3
0,1104 grs. WO_3

Adoptóse el valor medio de 0,1104 grs. por 10 ml. de solucion.

Se reproducirá ahora una serie de determinaciones y resultados caracteristicos para el comportamiento del azul de metileno como precipitante del tungsteno.

a) Se diluyó la cantidad de solucion que contenía 0,1104 grs. de WO_3 , a 100 ml., agregando luego ácido sulfúrico 5n hasta viraje de metilorange; se agregaron 90 ml de azul de metileno al 0,2%.

El fin de la precipitacion se reconoce sumergiendo parcialmente un trozo de papel de filtro libre de ceniza, y observando si el liquido que sube por ascenso capilar lleva exceso de colorante. Luego se agrega el papel al liquido.

Cuando la precipitacion era completa y habia exceso de colorante, se agregó pulpa de papel de filtro sin ceniza, se hirvió y se filtró por papel de filtro de velocidad de filtracion media, recolectando el precipitado adherido al vaso con pulpa de filtro, hasta que el vaso quede incoloro. Se lavó con agua levemente acidulada con ácido sulfúrico, hasta filtrado casi incoloro (10 veces). Se secó y se calcinó a 800°C .

Resultado: 0,1105 grs. Diferencia: + 0,0001 grs.

Se investigó el filtrado, comprobando que era libre de tungsteno.

Los siguientes ensayos demuestran que la presencia de sales alcalinas o de amonio no interfiere:

b) Dada la misma cantidad de tungstato, se diluye a 100 ml, se acidula como arriba, se agregan 5 grs. de sulfato de amonio, y 20 mls de azul de metileno al 1%, y se prosigue como arriba.

Resultado: 0,1104 grs. Diferencia: \mp 0,0000 grs.

c) Se procede como en b) pero agregando 5 grs. de cloruro de sodio. Para favorecer la eliminación del álcali, se decanta una vez antes de filtrar, agregando una vez decantado 5 ml de una solución de sulfato de amonio al 10 %. Se lava 10 veces.

Resultado: 0,1108 grs. Diferencia: + 0,0004 grs.

Una ventaja del reactivo es la posibilidad de purificar el precipitado redisolviéndolo con amoníaco, para eliminar el álcali que pueda haberse adsorbido. Con esta técnica se obtuvieron resultados muy levemente inferiores a los anteriores; el siguiente ejemplo es típico:

d) Se procede como arriba, agregando también 5 grs. de cloruro de sodio. Se filtra, y con el chorro del frasco lavador con agua destilada se vuelve el precipitado al vaso. Se agregan 40 ml. de solución de amoníaco (al 30%); se hierve, se acidula con ácido sulfúrico 5n hasta viraje de metilorange (controlado sobre un papel de filtro previamente mojado con el líquido); se agrega pulpa de papel de filtro, se hierve, se filtra, y se procede como antes.

Resultado: 0,1098 grs. Diferencia: -0,0006 grs.

Cuando hay poco tungsteno presente, algo del precipitado puede pasar a través del filtro y los resultados son irregulares, como demuestran los siguientes ensayos:

WO ₃ empleado:	(NH ₄) ₂ SO ₄ 10% :	WO ₃ obtenido:	Diferencias:
0,0022 grs. (20 ml.)	-	0,0019 grs.	-0,0003 grs.
0,0022 grs. (40 ml.)	10 ml	0,0005 grs.	-0,0017 grs.
0,0227 grs. (200 ml.)	10 ml	0,0204 grs.	-0,0023 grs.
0,0227 grs. (200 ml.)	10 ml	0,0206 grs.	-0,0021 grs.

En este caso se empleará la floculación en interfase, agregando 2-4 ml de acetado de etilo y agitando enérgicamente con varilla, durante 1 minuto, antes de hervir y filtrar. Con esta técnica se obtuvieron resultados correctos:

WO ₃ empleado:	(NH ₄) ₂ SO ₄ 10% :	WO ₃ obtenido:	Diferencias:
0,0022 grs. (40 ml)	10 ml	0,0022 grs.	\pm 0,0000 grs.
0,0022 grs. (40 ml)	10 ml	0,0021 grs.	-0,0001 grs.
0,0227 grs (200 ml)	-	0,0231 grs.	+0,0004 grs.
0,0227 grs (200 ml)	-	0,0234 grs.	+0,0007 grs.

En estos ensayos, con cantidades menores de tungsteno, solo se había lavado 5 veces, y se agregó al líquido de lavaje un poco de azul de metileno, para evitar en lo posible pérdidas de tungsteno.

Los dos últimos ensayos que dieron resultado un poco alto, demostraron después de calcinados por el color del precipitado que habían retenido un poco de álcali, posiblemente debido a que se trabajó en ausencia de sales de amonio. Por esto es recomendable agregar 1 gr. de sulfato de amonio antes de efectuar la precipitación. Como demuestran los dos ensayos anteriores, ello no causa pérdidas de tungsteno, incluso cuando hay muy pocos miligramos presentes, siempre que se adopte la técnica descrita.

f) El siguiente ensayo demuestra que exceso de acidez provoca error por defecto.

Se trabajó según la técnica de a), con las mismas cantidades, pero agregando un exceso de 20 ml de ácido sulfúrico 5n.

WO₃ contenido: 0,1104 grs. obtenido: 0,1055 diferencia: -0,0049

g) Influencia de fosfato:

Se trabajó según la técnica original, pero se agregó antes de acidular 5 grs. de Na₂HPO₄.

WO₃ contenido: 0,1104 grs. obtenido: 0,1233 diferencia: +0,0129

El precipitado obtenido era verdoso, pegado a las paredes del crisol.

Dado que la determinación de tungsteno en presencia de fosfato es un problema importante y aun sin resolver, se trató de aplicar la técnica de redisolución en amoníaco.

Se agregaron a la solución de tungstato de sodio diluida como en a), 10 ml de Na₂HPO₄ al 10% y 10 grs. de NH₄Cl, se precipitó como de costumbre y se filtró; se devolvió el ~~filtrado~~ precipitado al vaso y se hirvió con 10 ml de solución de NH₃ concentrada. Se aciduló cuidadosamente, se agregaron 10 grs. de NH₄Cl, 2 gotas de exceso de azul de metileno, pulpa de filtro; se hirvió, se filtró y se lavó 10 veces con solución de cloruro de amonio al 2%.

WO₃ agregado: 0,1104 grs. obtenido: 0,1134 grs. diferencia +0,0030 grs.

Al disolver el anhídrido tungstico obtenido en amoníaco quedó un residuo de 0,0043 grs. Sustrayendo estas impurezas, probablemente debidas a los reactivos, quedan:

0,1081 grs. diferencia: -0,0013 grs.

Proyecto proseguir más adelante los ensayos de determinación de tungsteno en presencia de fosfatos.

En presencia de hierro y de otros iones hidrolizables, la aplicación cuantitativa del azul de metileno es imposible, pues para mantenerlos en solución se requiere un pH tan bajo que la precipitación ya no es completa. Además interfieren Mo, V, Bi, Au, Hg⁺⁺, Cu₂⁺⁺, Sn⁺⁺, I⁻, Fe(CN)₆^{iv}, y SCN⁻.

Aplicación del Método:

En el análisis de minerales y concentrados de tungsteno es uso proceder por disgregación con agua regia, precipitar el tungsteno junto al insoluble mediante cinchonina, redissolver de este precipitado el tungsteno con amoníaco, y efectuar, después de filtrado, una precipitación del tungsteno, ya sea con cinchonina, ya con nitrato mercurioso, o, más convenientemente, con el método de tanino - antipirina.

En ninguno de estos casos, se ha tenido en cuenta la posible interferencia de V, Mo, o PO₄³⁻.

La precipitación con azul de metileno puede sustituir la precipitación con tanino - antipirina, con las siguientes ventajas:

- 1.- Se emplea un solo reactivo, fácil de conseguir.
- 2.- No es necesario enfriar después de la precipitación, lo cual significa menor duración del análisis.
- 3.- El precipitado es menos voluminoso y filtra mucho más fácil, y en menor tiempo; no requiere mayores cuidados en el lavado.
- 4.- La adsorción de sales alcalinas al precipitado es mucho menos pronunciada.
- 5.- Los precipitados calcinados mostraron un color más puro que los obtenidos con el método de tanino - antipirina, índice de mayor pureza.
- 6.- La intensa coloración de la laca tungsteno - azul de metileno permite asegurarse de que todo el precipitado adherido a vaso y varilla haya sido removido; esto es tanto más fácil porque el precipitado no adhiere fuertemente al vidrio.

En cuanto a la calcinación del precipitado, puede efectuarse cómodamente a 600°C, y una vez eliminado el carbono se eleva la temperatura por corto tiempo a 800°C. En esta forma no hay ningún peligro de volatilización del anhídrido tungstico, la cual empieza a hacerse sentir recién a 900 + 1000°C.

No se han estudiado aún las posibles aplicaciones del método a la colorimetría y volumetría.

C.- UNA NUEVA REACCION CUALITATIVA PARA VANADIO.

Para la investigación de este elemento existen ya métodos altamente satisfactorios. La cita de la reacción de R. Vanossi (28) con oxina y ácido sódico, que acusa extraordinaria sensibilidad y prevé la eliminación de todas las interferencias posibles, me exime de enumerar otras investigaciones anteriores y menos perfectas.

Aunque la reacción que propondré es inferior a la citada en cuanto a sensibilidad y hay varias posibles interferencias, su presentación se justifica por dos motivos.

En primer lugar, se efectúa con reactivos que se encuentran en los laboratorios más primitivos, es de técnica sencillísima y muy corta, de interpretación fácil e inequívoca y de especificidad notable.

Por otra parte ofrece un interés desde el punto de vista de la química inorgánica, puesto que consiste en la transformación del vanadato en un compuesto inorgánico, que ha sido poco estudiado hasta ahora, y no se obtuvo por un procedimiento tan simple y aplicable al análisis como el que propongo.

Ge. Levi (29), al investigar las propiedades del vanadio trivalente, obtenido por reducción con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, describe el ferrocianuro $\text{V}_2(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$, insoluble en ácidos salvo sulfúrico concentrado, y un ferrocianuro $\text{V}_2(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ de constitución no segura, obtenido por electrólisis y semejante al anterior, en sus propiedades.

En otra publicación (30) describe la obtención de una solución coloidal de color rubí de $\text{V}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$ por reacción entre VCl_3 y $\text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$.

Según mis experiencias es imposible obtener estos ferrocianuros por mezcla de una solución de vanadato acidulada y reducida con Zn o Fe, con ferrocianuro de potasio.

Si en cambio reducimos una solución de vanadato acidulada con ácido clorhídrico con polvo de cinc, se reduce un ferrocianuro de vanadio a valencia inferior, de color pardo violáceo o violeta pardusco, oscuro. Este ferrocianuro es adsorbido al ferrocianuro de cinc formado simultáneamente, y le imparte, en proporciones reducidas de vanadio, un color de rosado a violáceo.

Una solución que contenga de 10 a 20 μ de vanadio por ml., provoca una coloración bien perceptible rosada del precipitado de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Zn}_2$, que en ausencia de vanadio tiene un tono levemente amarillento o verdoso. Menores cantidades (hasta 5 μ) suelen ser observables, por comparación con un testigo, al hacer depositar el precipitado durante 24 horas, en condiciones que evitan reoxidación.

Contribuye a la especificidad del método el hecho de que los ferrocianuros de Cu, Fe, Ti, U, que son estables en solución clorhídrica, son descompuestos en las condiciones del ensayo por reducción del catión y metatesis con el ferrocianuro de Zn.

Una serie de cationes que precipitan metales con el cinc, como Pb, Bi, Cu, Hg, Ag, no interfieren con el ensayo, ya que el metal formado se separa como esponja o precipitado pesado, permitiendo la observación de la suspensión de ferrocianuros de cinc y vanadio formada.

Las interferencias observadas eran las siguientes: Cr y Ni molestan en la investigación de vestigios por los colores propios del ión en solución; lo mismo suele suceder en presencia de cobalto. Además el Cr produce una coloración verde del ferrocianuro de cinc que reduce la sensibilidad, aún después de eliminar la solución sobrenadante.

Te y Se precipitan en forma elemental, dificultando o imposibilitando la observación del vanadio, según las proporciones de ambos elementos presentes.

Los productos de reducción de tungsteno y de molibdeno, de colores oscuros, interfieren con la reacción.

Se obtuvieron reacciones satisfactorias en presencia de los siguientes iones:

Ce, U, Ti, Ag, Sb, Bi, Cu, Fe, Al, Mn, Hg, Zn, Ba, Ca, Mg, Be, A, Na, Li, NH_4^+ , PO_4^{3-} , SO_4 .

La técnica usada era la siguiente:

A un ml de solución se agregan 5-6 gotas de ácido clorhídrico concentrado, una pizca de Zn en polvo y 1 gota de ferrocianuro de potasio al 5%, y se calienta a ebullición. Si en algunos casos tarda en aclararse la suspensión, permaneciendo gris, se agrega más ácido clorhídrico, hirviendo después de cada gota agregada.

La siguiente técnica final produce a veces color más puro y mejor distinguible:

Se agrega gota por gota amoníaco hasta que el tinte rosado desaparezca, y se vuelve a acidular con clorhídrico. Como al pasar al lado ácido se produce de nuevo la coloración rosada, este cambio permite apreciar bien vestigios de vanadio.

BIBLIOGRAFIA CITADA

- (1) Heinrich C, *Anales Asoc.Quim.Arg.* 33, p.30 (1945)
- (2) Schoeller W.R. y Waterhouse E.F., *Analyst* 61, p.454 (1936)
- (3) Schoeller W.R. y Powell A.R., *The Analysis of Minerals and Ores of the Rarer Elements*, p. 209.
- (4) Feigl F., *Qualitative Analysis by Spot Tests*, N.York p.266 (1939)
- (5) Novorka N., *Chem. Listy* 36, 113-16; *Chem. Zentralblatt* 1943, Ip.867 citado en *Chem.Abstracts* 1944 I 3212³
- (6) Knowles H.B., *B. of Standards J. of Research* 2, 1 (1932)
- (7) Eegriwe Z., *Z.anal.Chem.* 70, 400-3 (1927)
- (8) Willard H.H. y Young Ph., *Journ.Ind.Chem.* p.764 (1928)
- (9) Atack F.W., *J.Soc.Dyers Colorists* 31, 183-90 (1915)
- (10) Monnier A., *Arch.sci.phys.nat.* 42, 210-16 (1916)
- (11) Dods T., *Eng.Mining J.* 144 N°4 p.72-3 (1943)
- (12) Feigl F., *Obra citada* p. 125
- (13) Treadwell F.P. *Lehrbuch der analytischen Chemie*, 17^a ed. alemana, Viena 1940, p. 527
- (14) Rose, M. *Ausführliches Lehrbuch d. Chemie*, p.320, I (1851)
- (15) Schoeller W.R. y Jahn G. *Analyst* 52 p.566 (1927)
- (16) Report of Investigations, U.S. Department of the Interior. Bureau of Mines R.I. 3709, Mayo 1943.
- (17) Moser M. y Blaustein, *Monatsh.Chemie*, 52, 351 (1929)
- (18) Schoeller W.R. y Jahn C. *Analyst*, 59 p.465 (1934)
- (19) Fernancio S. *Z. anal.Chem.* 97 332-34 (1934)
- (20) Vanossi R. *Anales Soc.Ci.Arg.* CXXXVII p.13 (1944)
- (21) Schoeller W.R. y Powell A.R., libro citado p. 208
- (22) Feigl F. y Krumholz P. *Z. angew.Chemie*(1932) 45, 674.
- (23) Berzelius, *Jahresber.* 21 II 1431
- (24) Treadwell-Hall *Analytical Chemistry* II p.279
- (25) Schoeller W.R. y Powell A.R., *J.Chem.Soc.*(1927) 120 p.1927
- (26) Noyes A.A. y Bray W.C. *A System of Qualitative Analysis for the rare Elements* (1927)
- (27) R. Vanossi *An.Soc.Quimica Arg.* 32, 168, pag.164(1944)
- (28) Vanossi R. *An.Soc.Ci.Arg.* CXXXV, p.97, (1943)
- (29) Levi G., *Atti accad. Padova* 31, 1 (1915)
- (30) Levi G., *ibid.* 29 p.2466 (1913)

RESUMEN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS.

- 1.- Se describe una técnica de separación de sólidos coloidales de fase líquida aplicable a la investigación de tungsteno.
- 2.- Se describen 5 nuevas reacciones de investigación de tungsteno, de sensibilidad de 1-10 μ por ml, y las interferencias observadas.
- 3.- Se discuten varias posibilidades de extraer compuestos de tungsteno, y se indican 3 métodos satisfactorios.
- 4.- Se discuten las interferencias de los elementos relativamente comunes en las reacciones descritas y se indican varias posibilidades de subsanarlas.
- 5.- Se describe un método que resuelve el problema de la investigación de vestigios de tungsteno en presencia de molibdeno.
- 6.- Se indican los resultados de una investigación sistemática de las posibilidades del etilxantogenato de sodio como reactivo de separación de grupos.
- 7.- Se propone un método para la identificación de tungsteno en materiales de cualquier naturaleza.
- 8.- Se describe un método de determinación cuantitativa gravimétrica del tungsteno mediante el azul de metileno.
- 9.- Se describe una nueva reacción cualitativa para vanadio.

Sumario

INDICE:

Introducción..	2
A.- Técnica de recolección en interfase.	3
B.- Reacciones de reconocimiento del tungsteno..	6
con difenilamina oxidada	7
con azul de metileno	9
con Rhodamina B	11
con Alizarina S	14
con tanino - antipirina - vanadato.	16
C.- Extracción de compuestos de tungsteno	23
D.- Interferencias y posibilidades de eliminarlas	27
separación del molibdeno	35
E.- El etilxantogenato de sodio como reactivo de separación	40
Método propuesto para la identificación del tungsteno.	42
F.- Determinación cuantitativa del tungsteno mediante el	
azul de metileno	44
G.- Una nueva reacción cualitativa para vanadio.	48
Bibliografía..	50
H.- Resumen	51