

Tesis de Posgrado

Determinación cuantitativa de tungsteno por precipitación con azul de metileno

Oyarzabal, Nelly Haydée

1950

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:

Oyarzabal, Nelly Haydée. (1950). Determinación cuantitativa de tungsteno por precipitación con azul de metileno. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0649_Oyarzabal.pdf

Cita tipo Chicago:

Oyarzabal, Nelly Haydée. "Determinación cuantitativa de tungsteno por precipitación con azul de metileno". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1950. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0649_Oyarzabal.pdf

T. 20



DETERMINACION CUANTITATIVA DE TUNGSTENO POR PRECIPITACION
CON ACID DE METILICO

Tesis efectuada para optar al título de Doctor en Química

por

NELLY HAYDEE OYARZABAL

Y

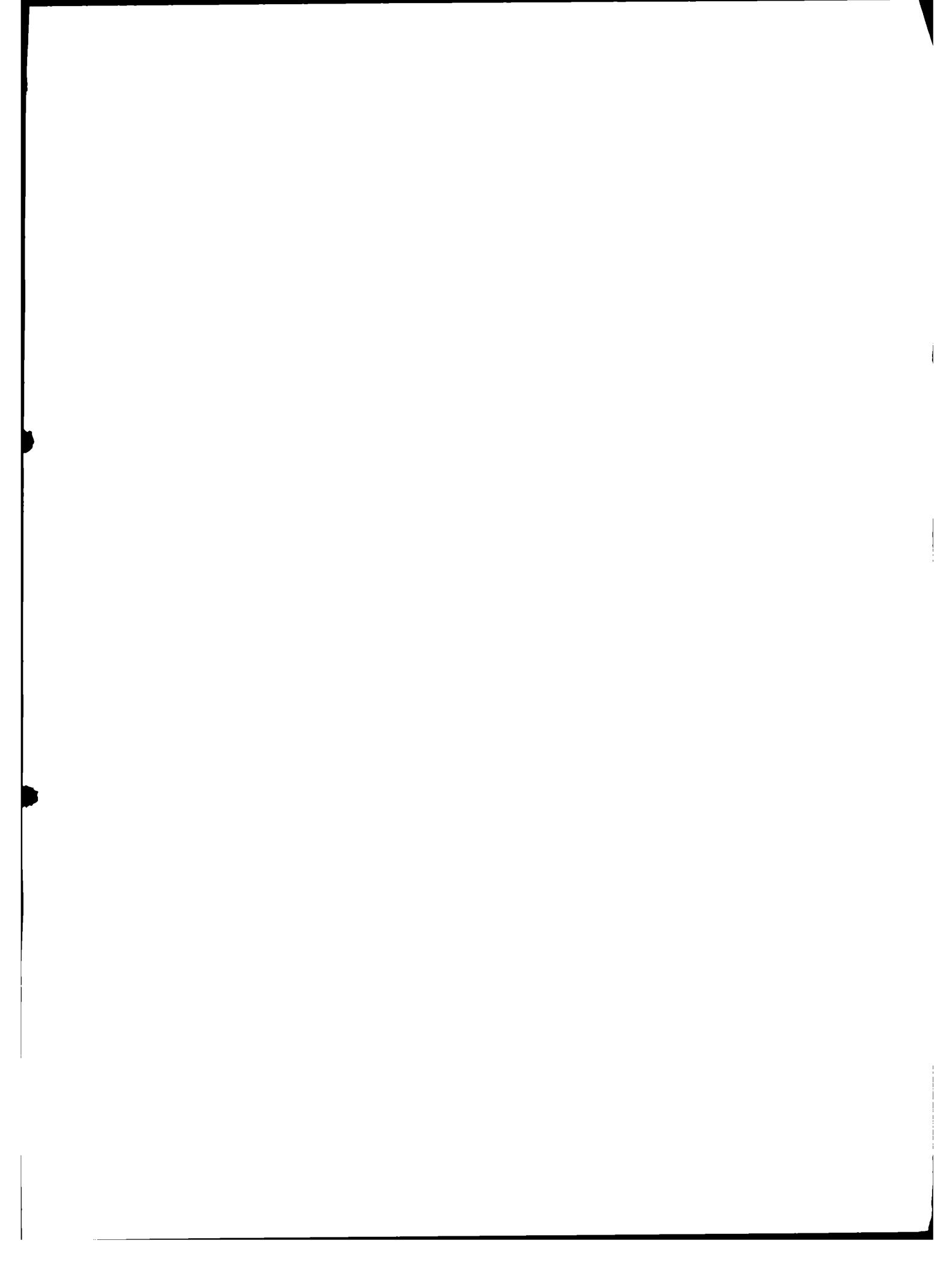
JUDITH CRISTINA CECCHETTI

Tesis: 649

1950

UNIVERSIDAD DEL LIBERTADOR GENERAL BERNABE MARRIN





OBTENCION Y PROPIEDADES DEL TUNGSTENO (155)

Obtención: Es actualmente un elemento de gran importancia comercial e industrial aunque hasta épocas relativamente recientes se lo haya considerado como escaso y poco importante.

Se halla en la naturaleza bajo la forma de wolframita: $WO_4 (Fe, Mn)$, scheelita: $WO_4 Ca$ y otros minerales menos importantes como la stolzita: $WO_4 Pb$, cuproscheelita: $WO_4 Cu$ y tungstenita: S_2W .

Industrialmente se extrae, casi en su totalidad, a partir de la wolframita. Como es un mineral marcadamente magnético se concentra primero con un separador magnético y una vez concentrado se puede obtener el metal por varios métodos:

a) Tratando el mineral con HCl con lo que el W queda como WO_3 precipitado, éste se disuelve en NH_3 y el $WO_4(NH_4)_2$ formado se cristaliza y calcina. El WO_3 se reduce por H_2 o Ca , o por electrolisis de una mezcla fundida de tungstatos. Cuando no se requiere tungsteno muy puro se puede reducir el WO_3 con C en el horno eléctrico.

b) Calentando el mineral con CO_3Na_2 y extrayendo el WO_4Na_2 con agua, se precipita luego como WO_4Ca . Se separa y recupera el ácido tungstico por acidificación.

c) Mezclando el mineral con C en corriente de Cl_2 se forma oxiclорuro de wolframio mezclado con cloruros de hierro y manganeso. Por adición de agua se obtiene WO_3 .

Propiedades: Es un metal blanco, plateado, duro, de punto de fusión alrededor de $3370^\circ C$, peso específico 19,3, muy dúctil y muy resistente a la acción química. No es oxidado por debajo del rojo vivo y el Cl_2 solo lo ataca a esa temperatura; los ácidos casi no tienen acción sobre él y es oxidado por $Cl O_3 K$ fundido.

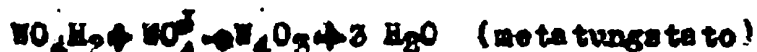
Usos: Se utiliza para preparar aceros especiales y filamentos de lámparas eléctricas. Así el acero con 3-5% de Cr y 10-20% de tungsteno conserva su temple a unas temperaturas muy elevadas.

El WO_4Na_2 se usa como mordiente en el teñido de telas y para hacer incombustibles a los tejidos; el WO_4Pb como sustituto del blanco de plomo y el WO_3 como pigmento amarillo.

Compuestos del tungsteno: Tiene tres óxidos: WO_2 , WO_3 y W_2O_5 .

El dióxido se obtiene por reducción del WO_3 con H_2 . El WO_3 es el más importante, se lo puede obtener por calcinación del WO_4H_2 , WO_4Hg y $WO_4(NH_4)_2$. Se disuelve en potasa, soda y aún en NH_3 dando tungstatos.

Con CO_2Na_2 da: $WO_3 + CO_2Na_2 = CO_2 + WO_4Na_2$.



Esta última reacción se produce por ebullición.

El WO_4H_2 se obtiene acidificando con HCl soluciones de tungstatos solubles como ser WO_4Na_2 . De una solución fría es precipitado el ácido α tungstico: $WO_4H_2 \cdot H_2O$ que es ligeramente soluble en agua. De soluciones calientes se puede precipitar por acidificación el ácido β tungstico: WO_4H_2 .

El ácido tungstico es semejante al ácido molibdíco particularmente en su capacidad de formar derivados de ácidos condensados y complejos.

Los fosfatos, arsenatos, silicatos y vanadatos forman ácidos y sales complejas con el ácido tungstico (lo mismo que el ácido molibdíco). El ácido fosfotungstico y silicotungstico se usan en la investigación y evaluación de alcaloides.

El W parece no dar sales verdaderas en las que actúe como básico. Forma varios halogenuros pero parecen ser compuestos covalentes: WF_6 , WCl_4 , WCl_5 , WCl_6 .

REACCIONES QUALITATIVAS DEL TUNGSTENO(19-151-152-156-159)

Propiedades del anión tungstato:

a) Los ácidos minerales diluidos (HCl , SO_4H_2 , NO_3H) precipitan el ácido tungstico blanco amorfo en frío que toma color amarillo al hervir por

perder la molécula de agua. El ácido tungstico es algo soluble en agua dando soluciones coloidales, es algo soluble en HCl concentrado y muy soluble en álcalis y NH_3 . Los tartratos y citratos impiden la precipitación del ácido tungstico por los ácidos.

b) El PO_4H_3 añadido poco a poco produce al principio el mismo precipitado pero luego se disuelve dando fosfotungstatos complejos solubles como ser $\text{PO}_4(\text{WO}_3)_2\text{Na}_3$ semejantes a los que se forman con el ácido molibdico.

c) El S $(\text{NH}_4)_2$ añadido a una solución alcalina hirviente, transforma los tungstatos en sulfosales solubles; si se acidula, da un precipitado rojizo de trisulfuro, soluble en sulfuros, hidróxidos y carbonatos alcalinos: S_3W $\text{S}(\text{NH}_4)_2$ $\text{WS}_4(\text{NH}_4)_2$.

d) El NO_3Ag da un precipitado blanco soluble en NH_3 .

e) El $(\text{CH}_3\text{-COO})_2\text{Pb}$ y NO_3Hg dan precipitados blancos de WO_4Pb y WO_4Hg_2 en solución neutra.

Idem el Cl_2Ba y Cl_2Ca (135).

f) El NO_3Tl (120) da en medio alcalino un precipitado cristalino de WO_4Tl_2 . Sensibilidad 1:125.000. El molibdeno da reacción semejante.

g) El SH_2 lo precipita en solución ácida.

h) Reductores como el Zn y el Sn (o Cl_2Sn) en solución clorhídrica (127-131-130) reducen tanto el ácido tungstico precipitado como el metatungstico soluble convirtiéndolos en un óxido azul de W pentavalente (W_2O_5). Añadiendo exceso de HCl concentrado se disuelve el precipitado que se ha podido formar comunicando a la solución el mismo color azul. Si se continúa la acción reductora, puede pasar a verde mas o menos rojizo. El NO_3H molesta en la reacción y el PO_4H_3 hace el tinte más claro. Sensibilidad 1:10.000.

Este ensayo puede efectuarse sobre los minerales así: se funde el mineral con CO_3Na_2 , el W pasa a WO_4Na_2 ; acidificando con SO_4H_2 (o HCl) se obtiene el precipitado de WO_4H_2 y por calcinación WO_3 . Sobre éste se efectúa el ensayo.

También puede calentarse el mineral con HCl (á. l.) hasta evaporarse de la mitad del ácido se agrega igual volumen de agua y un trozo metálico calentándose luego si no aparece color azul se procede a una cantidad mayor de mineral con CO_2Na_2 , se toma la muestra hirviendo, se agrega igual volumen de HCl y se procede igual. El método puede aplicarse a minerales con 2% de W o cenizas. Se puede también fundir los minerales con NaOH y luego aplicar el ensayo con Cl_2Sn .

El metalico se identifica fundiendo con NaOH y extrayendo con agua, sobre este producto se aplica la reacción

a) Con SO_2H_2 e hipofosfito de sodio ácido sulfuroso calentado suavemente se obtiene un líquido azul.

j) $\text{El}(\text{SO}_4)_2\text{Fe}_2$ de color verde que pasa a azul por acción de los ácidos (diferencia del Mo).

k) $\text{El} \text{Fe}(\text{CN})_6 \text{K}_4$ en medio ácido da un fuerte color rojo marrón y luego un precipitado del mismo color.

l) $\text{El} \text{SCNK} (133)$ de color azul, con Mo da la misma reacción, sensibilidad 1:5,000.

m) $\text{El} \text{fosfato sódico} (131)$ con $\text{WO}_3(\text{NH}_4)_2$ (en medio nítrico) da un precipitado blanco de fosfotungstato de amonio semejante al fosfomolibdato de amonio, sensibilidad 1:125,000.

Otras reacciones cualitativas

n) $\text{El} \text{ditiato de sodio} \text{S}_2\text{O}_4\text{Na}_2 (1-138)$ en polvo puede usarse en tests cualitativos para W obteniéndose en solución ácida color azul. El ensayo en minerales como wolframita es sensible al 1%. El molibdeno molesta cuando se halla presente en grandes cantidades pero no cuando está en las cantidades habituales en que se halla en los minerales de W. Con Mo da color azul y por dilución con agua un precipitado pardo de S_2Mo . Con Pb da precipitado amarillo que pasa a verde por agregado de NH_4OH .

b) $\text{El} \text{Cl}_2\text{Sn}$ y $\text{CmNH}_4 (132)$. Para investigar la presencia de CO_2H_2 se pone una gota

ta de HCl en una tira de papel de filtro, y luego una gota de solución a investigar: se produce una mancha amarilla, agregando Cl_2Sn da color azul; con CNNH_4 la coloración se intensifica y con HCl se hace más oscura. Si hay Mo presente con Cl_2Sn y CNNH_4 se obtiene un intenso color rojo que desaparece por agregado de HCl, luego no interfiere en la investigación de W.

Para ser la investigación en aleaciones, se disuelven estas en agua regia, la solución se lleva a sequedad, el residuo se calcina y disuelve en agua y Na_2O_2 y se trata como antes.

Los minerales se funden con CO_3Na_2 y CO_3K_2 luego se disuelve en agua y se procede según la técnica indicada.

c) El $\text{MoO}_4(\text{NH}_4)_2$ y Cl_2Sn (3-136). Si a una solución neutra de tungstato se añade $\text{MoO}_4(\text{NH}_4)_2$ hasta dar una concentración de Mo de 0.05 mg por ml, 4 gotas de solución de Cl_2Sn recién preparada y SO_4H_2 concentrado lentamente hasta desaparición del color amarillo producido por el Cl_2Sn , se forma un precipitado cuyo color varía del violeta al azul según la cantidad de W presente. Pueden investigarse 50 % de W. Si el SO_4H_2 se reemplaza por HCl, se obtienen resultados negativos con cantidades menores de 500 % de W. Aumentando la cantidad de SO_4H_2 o de Cl_2Sn o variando la temperatura, se reduce la sensibilidad de la reacción. Pequeñas cantidades de molibdeno no interfieren, con grandes cantidades se hará un ensayo en blanco. Si hay titanio, se forma ácido titánico que oculta pequeñas cantidades de W. El ácido acético y los fosfatos reducen la intensidad del color. La composición del precipitado no se conoce.

d) El NO_3Hg con exceso de IK (4). Una solución de WO_4Na_2 neutra da color azul con unas pocas gotas de NO_3Hg y 1-1.5 ml de HCl concentrado con exceso de IK. La solución de tungstato es concentrada da precipitado azul. El test es tan sensible como el del Cl_2Sn .

e) El Fe, Al, Cu o Zn metálicos (5) dan color azul. La reacción se efectúa frotando una superficie pulida de estos metales con WO_3 , el color se produce más fácilmente si la superficie está humedecida. Es más sensible con Al ligeramente mojado con agua o con una o más gotas de HCl.

f) El SO_4Cu , Cl_2Sn y IK (8). A 0,5 g de mineral se agregan 25 ml de NO_2H concentrado, se digiere y hierve, se agrega HCl si es necesario, se diluye con agua y se filtra. A 15 ml del filtrado se añaden 5 a 10 ml de ácido acético glacial y por las paredes 8 a 12 ml de la siguiente solución:

$\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$: 5 g en 15 ml de agua

Cl_2Sn : 5 g en 10 ml de agua

IK : 2 g en 10 ml de agua

Se mezcla a fondo y se disuelve el precipitado que se forma con NH_4OH (aproximadamente 100 ml). Si el W está presente se forma un anillo rojo y un precipitado abajo. Los metales habitualmente presentes con el W no molestan.

La solución se guarda en frasco tapado y se agita antes de usar. Después de agregada no agitar el tubo, dejar depositar el precipitado por reposo.

Investigación espectrográfica del tungsteno(7)

El WO_3 se reconoce en cantidades menores de 0,01% si se halla junto con sílice. Es más difícil en los aceros aunque se halle el W en proporción de alrededor de 8% porque en este caso muchas de las líneas están oscurecidas. En las pirolucitas el W está mezclado con Mn_2O_4 y SiO_2 . El SiO_2 aumenta la sensibilidad de las líneas del W luego, el método es más sensible si se diluye la pirolucita con SiO_2 . El Mn_2O_4 disminuye la sensibilidad.

Método cromatográfico para la investigación de tungsteno (8)

Se usa en su mayor parte alúmina precipitada como agente de adsorción y para poner en evidencia los colores de las diferentes capas se agregan reactivos como la 8-hidroxiquinoleína (oxina).

Se usan tubos de 5 a 8 cm de largo por 0,3 cm de diámetro. Schuab muestra que hay reemplazo del Na^+ y formación de metal-aluminatos. Con oxina hidroxiquinolatos. El orden en que se forman las capas para distintos e-

Elementos es el siguiente:

VO_3^- : capa negro grisácea.

WO_4^{2-} : capa amarilla

Cu^{++} : capa verde

Bi^{+++} : capa amarilla

Ni^{++} : capa verde

Co^{++} : capa rosa

Zn^{++} : capa amarilla con fluorescencia verde intensa

Fe^{+++} : capa negra

UO_2^{++} : capa rojo anaranjada

El orden de aparición corresponde al de la variación de las solubilidades de los hidroxiquinolatos pero también depende del pH del líquido.

El Zn y el Fe invierten su orden en solución acética.

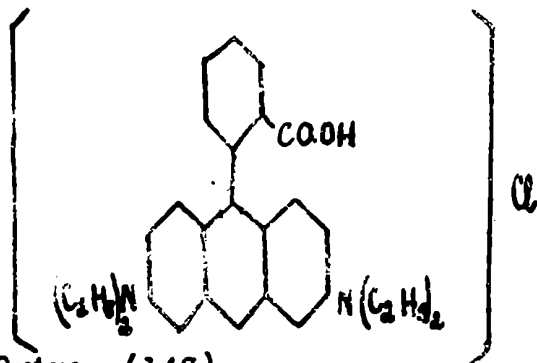
La sensibilidad varía con el color formado así, con menos de 2 de Fe se determina la zona negra formada. Se aplica este ensayo a determinaciones semicuantitativas.

Reactivos orgánicos del tungsteno.

1) Rodamina B (tetraetilrodamina) (9-134)

Reactivo: 500 mg de rodamina B en 500 ml de agua.

0,0005 mg de W como tungstato en HCl diluido da coloración con el reactivo. También dan coloración semejante: el Cl_5Sb , Cl_2Hg , Cl_7Au , Cl_7Ti etc



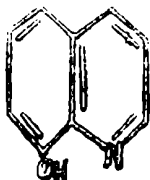
2) Oxina. (143)

Da reacciones coloreadas con varios metales.

Se investiga el W 1:300.000

" " " Mo 1:100.000

Para otros la sensibilidad es menor.



Oxina

3) Pirocatecol

(11-12-13-125)

Se usan dos nuevos reactivos para W, Mo, y V

I) Solución saturada de pirocatecol y anilina pura

II) Solución saturada de pirocatecol con piperazina

Con solución I, el WO_4Na_2 da cristales amarillos que cristalizan en sistema triclinico. El $MoO_4(NH_4)_2$ da cristales anaranjados.

Los compuestos que da el pirocatecol con ácido molibdenico y tungstico, son de W y Mo hexavalentes y no pentavalentes.

Su composición es: $(WO_2(C_6H_4)_2) \cdot H_2(C_6H_4NH_2)_2 \cdot 3 H_2O$

Cuando una gota de solución al 1% de $MoO_4(NH_4)_2$ es agregada a pequeñas cantidades de pirocatecol el líquido toma un color rojo anaranjado y si se le añade con una fina varilla de vidrio una gota pequeña de benzilamina seguida de una pequeña cantidad de ácido acético al 15% agitando rápidamente con la varilla, se forman grupos de cristales anaranjados. Con el W se producen cristales de color amarillo brillante.

4) Cacotelina: $C_{20} H_{20} N_2 O_5(NO_2)_2 \cdot 2 H_2O$ (14-141)

Da productos coloreados con los óxidos bajos de Mo y W. Además con otros metales pesados: Sn, Ti, VO_2 , Mn, Cl_2Cb . Se pueden hallar en cantidades de 1% de cada uno de éstos elementos.

5) Ditiol: (4 metil, 1-2 dimercapto benceno:

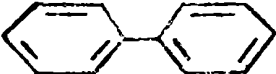


(15-137)

El siguiente método sirve para investigar W en presencia de Mo:

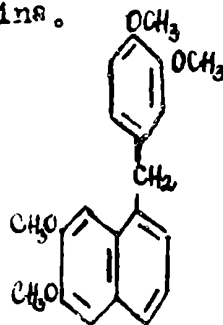
A 20 ml de solución que contiene 10 mg de Mo y 0,1 mg de W, agregar NaOH hasta alcalinidad al tornasol, entonces se añaden 2 g de ácido tartárico y 0,2 ml de SO_4H_2 concentrado, se calienta a 60° C y se satura

ra con SH_2 . Filtrar el precipitado de S_2Mo , evaporar el filtrado a sequedad y calcinar para destruir el ácido tartárico, agregar al residuo una gota de NaOH al 20%, diluir, neutralizar al tornasol con HCl o NaOH , añadir 10 gotas de ácido tioglicólico: el W no da color y un ml del reactivo ditiológico: el W da un precipitado azul verdoso. Enfriar la muestra y agregar un exceso de NH_3 concentrado: con el W no da color. Si la muestra tubiera Mo, daría precipitado amarillo brillante con ácido tioglicólico, precipitado azul verdoso con el reactivo ditiológico y con NH_3 color azul brillante.

6) Derivados de la bencidina: H_2N  NH_2 (16-139)

Dan reacciones con: WO_4^- , MoO_4^- , VO_4^- , SeO_4^- , Cl^- , SO_4^- , Br^- , I^- , etc. Hovorka preparó: dibromobencidina, tetrabromobencidina, diacetilbencidina, benzoilbencidina, benzalbencidina, tolilbencidina, salicilbencidina, anisalbencidina, piperonalbencidina, valinalbencidina, cinamilidobencidina y p-dimetil-amino benzalbencidina.

7) Papaverins: (17)



El sulfato de papaverina da color rojo que vira al azul con el W. Idem con el W, Cr y Ti.

8) Azul de metileno: (126)

El azul de metileno da con los tungstatos en medio neutro o ligeramente ácido (SO_4H_2) un precipitado azul oscuro floculoso que puede apreciarse aún en pequeñas cantidades si se aplica la técnica de recolección en la interfase (ver más adelante la técnica en la investigación de W en los filtrados).

Esta reacción ha sido mencionada por L. Passerini y Michelotti y estudiada detalladamente por Curt F J Heinrich (tesis "Contribución al estudio del W").

PH 200 118

PH 200

PH 200

DETERMINACION CUANTITATIVA DE TUNGSTENO

Métodos:

- 1) por precipitación como WC_4H_8
 - 2) " " " WO_4Ba
 - 3) " " " WO_4Ca
 - 4) " " " WO_4Ca
 - 5) " " de ácido tungstico por los sales inorgánicas.
 - 6) por transformación en W_2O_5 y calcinación.
 - 7) por precipitación de ácido tungstico con cinconina
 - 8) por precipitación con tanino-antipirina.
 - 9) " " " tanino-cinconina.
 - 10) " " " brucina.
 - 11) " " " bencidina y vainilliden bencidina.
 - 12) por precipitación con nitrón.
 - 13) " " " oxina: 8 hidroxiquinoleina.
 - 14) " " " β nafto quinona.
 - 15) " " " aminas aromáticas.
 - 16) " " " Clorhidrato de fenil hidrazina
 - 17) por precipitación con rodamina B.
 - 18) " " " tetraquina.
 - 19) " " " prontosil.
 - 20) " " " tetrametil diamino difenil metano.
- varios.

A) Gravimétricos

B) Volumétricos

- 1) Titulación de la solución previa reducción con amalgamas alqu Coastas.
- 2) Reducción con Zn y HCl y titulación con sales férricas.

B) Volúmetricos

- 3) Titulación con sales de Fe en el uso de ciertos indicadores.
 - 4) Titulación por γ -OH.
 - 5) Agregado de exceso de sal de Fe y titulación de esta con MnO_4^- / NH_4OH .
 - 6) Titulación del precipitado de tungstato de benzodina.
 - 7) Titulaciones potenciométricas y conductimétricas.
 - 8) Precipitación con benzoina dienicidina disolución y diazotación.
 - 9) Reducción por Cl_2S_2 .
 - 10) Reducción con SO_2H_2 e hidrazina.
 - 11) " " " Cl_2S_2 .
 - 12) " " " HCl , PO_4H_3 y polvo de Pb.
 - 13) Precipitación de WO_4^{2-} , disolución del precipitado y comparación de color.
 - 14) Método fotocolorimétrico.
- Varios

D) Método estereo volumétrico.

E) Otros métodos.

Métodos gravimétricos.

- A) 1) Precipitación como WO_4H_2 , 125-26, 27-28-144-145-146-147-148-149-151-160-128)

Como generalmente la solución en que se va a precipitar el W proviene de una fusión alcalina con Na_2CO_3 se le agregan unas gotas de metil naranja y HNO_3 hasta coloración rosada, se hierve para eliminar el CO_2 , se enfría algunos autores precipitan en caliente y se precipita con solución concentrada y neutralizada de NH_4OH el ligero exceso. El precipitado de tungstato de WO_4H_2 se lava con agua y se filtra por filtro de buena calidad.

velocidad y se lava con agua que contiene NO_3Hg (5 cc de solución saturada en 100 cc de agua) se seca y se calcina aproximadamente a 800°C con bunsen en crisol de porcelana pesándose el estado de WO_3 .

El método permite precipitar cuantitativamente el W en una sola determinación tanto el estado de tungstato como de metatungstato.

Si el WO_4Hg_2 es precipitado de una solución neutra de tungstato por agregado de NO_3Hg todo el W es precipitado, si en cambio se agrega a una solución ácida, los resultados no son cuantitativos ya que el WO_4Hg_2 es descompuesto por el NO_3H formando WO_4H_2 y algo del complejo siguiente: $9 \text{H}_2\text{O}$. $24 \text{WO}_3\text{N}_2\text{O}_5$. $29 \text{H}_2\text{O}$.

Este mismo método puede realizarse por la siguiente técnica:

A la solución neutralizada con NO_3H , se le agrega un ligero exceso de NO_3Hg y luego algunas gotas de NH_3 hasta que comience a formarse un precipitado negro de amiduro de Hg. Se deja reposar algún tiempo, se lava el precipitado por decantación con agua caliente, se filtra y se calcina en crisol de porcelana, primero suavemente hasta eliminar la mayor parte del Hg y luego fuertemente al rojo. Se pesa el WO_3 .

Otra variación:

La solución se neutraliza exactamente con NO_3H , se añade luego $\frac{1}{2}$ cc en exceso, luego la solución de NO_3Hg igual que antes, el precipitado se deja reposar dos horas, se filtra y se lava con agua que contiene NO_3Hg y un poco de NO_3H , se seca el precipitado en la estufa, se quema el papel aparte con algunas gotas de NO_3NH_4 y luego se calcina al rojo.

También el método puede efectuarse como sigue:

El filtrado claro de tungstato que contiene CO_3Na_2 obtenido por fusión de la muestra y disolución con agua, se trata directamente con la solución de NO_3Hg con una pequeña cantidad de NO_3H . Unos 10 cc de esta solución, precipita 0.4 g de W. Al principio precipita de color marrón por el carbonato de Hg formado. El NO_3H se agrega en pequeñas porciones hasta que el precipitado se haga blanco, debe evitarse el exceso de NO_3H . Se hierve la mezola y se trata en caliente con NaOH al 2% hasta una permanente precipitación de OHg y se hierve de nuevo. El pH final debe ser

de 3,5 , en esas condiciones la precipitación es correcta.

No hay hidrólisis debido al exceso de NO_2Hg de modo que el WO_4Hg contiene solamente una pequeña cantidad de OHg correspondiente al NaOH agregado.

Se decanta varias veces con agua caliente y se filtra, se lava con agua caliente hasta que el líquido de lavado se encuentre libre de Hg , al tratarlo por SH_2 .

A 2) Dosaje como WO_4Ca . (151)

En la solución diluida y ligeramente alcalina de W se agrega un exceso de $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$; se calienta a ebullición durante varias horas, se deja depositar el precipitado gelatinoso de WO_4Ca y CO_3Ca . Se lava varias veces por decantación haciendo hervir cada vez, se filtra, se seca a 100 grados, se quema el papel después de separar el precipitado y se agrega a éste último. El producto obtenido es tratado en frío por CH_3COOH diluido durante varias horas, el CO_3Ca es disuelto, el WO_4Ca queda inalterado, se recoge sobre el filtro, se lava con agua acidulada con CH_3COOH , se seca, se quema el filtro separadamente, después se calcina todo al rojo sombra y se pesa el WO_4Ca .

Si se quiere transformar el precipitado en WO_3 para pesarlo, se trata con NO_2H en una cápsula de porcelana, se evapora a sequedad, se calienta varias horas por debajo de 100° y se toma con NO_2H diluido. Se lava con agua hirviendo el WO_3 ; se calcina con el papel aparte y se pesa el residuo que debe ser amarillo.

A 3) Precipitación como WO_4Ba . (29-30)

Se describen varias técnicas:

a) A la solución neutra y caliente de WO_4Na_2 que contiene aproximadamente 0,200 g de WO_3 se le añade gota a gota y agitando, una solución de Cl_2Ba en exceso, se enfría y se filtra a través de crisol filtrante, se lava con agua caliente y se calcina a 750°C . en mufla hasta peso constante.

El método es simple y los resultados son comparables a los obtenidos con el método de cinconina y de WO_4Hg_2

b) A una solución de WO_4Na_2 se le elimina el CO_2 añadiendo una gota de metil orange y HCl hasta acidificar, calentar para eliminar el CO_2 , agregar una gota de fenolftaleína e NH_4OH libre de CO_2 hasta que cambie de color.

Se calienta la solución y se precipita con Cl_2Ba 2N, se enfría rápidamente, se filtra por papel con contenido conocido de cenizas, se lava con agua destilada, se seca y calcina.

c) Se elimina el CO_2 de la solución de WO_4Na_2 , se precipita con Cl_2Ba 0,1 N, tomando precauciones para evitar la absorción del CO_2 , sellar el vaso, dejar enfriar, filtrar, lavar con agua destilada, recibir el filtrado en vaso seco. Determinar el Ba en 50 ml del filtrado como SO_4Ba . Este método no es tan rápido como el anterior pero evita mejor la carbonatación.

d) Eliminar el CO_2 de 10 ml de muestra de WO_4Na_2 , hervir y añadir 50 ml de solución de Cl_2Ba , sellar el frasco, enfriar, filtrar, tomar 25 ml del filtrado, llevar a 100 ml, acidificar suavemente, agregar 2 a 3 g de acetato de sodio, hervir y precipitar el Ba por 50 ml de $Cr_2O_7K_2$ 0,1 N, enfriar, filtrar, tomar 75 ml del filtrado y determinar cromato con $S_2O_3Na_2$ 0,1 N.

Este método no es tan exacto como los otros dos anteriores.

A 4) Dosaje como WO_4Cd . (151)

A la solución de tungstato alcalino, se agrega un ligero exceso de NO_3H , se neutraliza con NH_3 , se agrega $(NO_3)_2Cd$ y se lleva a ebullición.

El precipitado se recoge sobre filtro, se seca, se calcina, se trata con ácido diluido, se calienta de nuevo y se pesa como WO_4Cd .

A 5) Precipitación con ácidos minerales. (31-32-32'-33-33'-34-35-36-37-124-145-146-148-151)

Se trata la solución de WO_4Na_2 tan concentrada como sea posible, por un volumen de HCl concentrado, se evapora a sequedad a baño maría y se calienta una hora en la estufa a $120^\circ C$, después se agrega un poco de HCl,

+ →

+ → + +

2°) La acción de diferentes ácidos a distintas temperaturas. así por ejemplo se ensayó HCl a 25° C y a 100° C, SO_4H_2 a 25° C y NO_3H a 25° C. El tamaño de las partículas obtenidas fué de un micrón, es independiente de la concentración del ácido y de la temperatura.

El precipitado obtenido en éste tratamiento con ácidos es una mezcla de $\text{WO}_4\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (amarillo) y WO_4H_2 (blanco). Se forma más ácido tungstico amarillo con SO_4H_2 que con NO_3H o HCl usados en la misma concentración. Con HCl y usando exceso, se consigue mejor depósito de precipitado y mejor filtración.

La velocidad de precipitación fué determinada en series agregando 15 cc de WO_4Na_2 0,25 N gota a gota y con agitación a 30 cc de solución ácida 0,25 N.

Para el WO_3 , ClO_4H y HCl la velocidad es semejante. Para el SO_4H_2 es de 6 a 7 veces menor (como con HCl 0,18 N) Con HCl 0,5 N es instantánea la reacción.

La velocidad de adición del WO_4Na_2 no tiene influencia en la determinación.

Si se añade el ácido sobre el WO_4Na_2 , la velocidad de adición del mismo tiene importancia.

Con una lenta adición de ácido, la velocidad de precipitación es grandemente retardada.

El retardo es debido a la acción protectora del exceso de WO_4Na_2 y WO_4 en las primeras partículas de WO_3 formadas. Las curvas determinan que el proceso es autocatalítico.

El precipitado formado no es de WO_3 simple debido a que durante la precipitación ocurren complicadas hidrataciones y deshidrataciones. La curva de absorción depende del grosor de las partículas.

Cuando la solución de WO_4Na_2 contiene sílice, se forman complejos en frío y que parte del WO_3 no queda insoluble. El complejo soluble formado puede ser destruido alcalinizando la solución y calentando durante algún tiempo.

La formación de complejos se impide mejor agregando rápidamente un gran exceso de NO_2H a la solución alcalina.

El método dado consigue resultados satisfactorios con 2 a 8 mg de WO_3 .

A 6) Transformación en W_2O_5 y calcinación. (38-39)

A una solución de WO_3 se agrega un exceso de Cl_2Sn (50 g Cl_2Sn en 200 cc de HCl concentrado) que debe ser agregado lentamente.

El precipitado de W_2O_5 se lava con agua caliente, se calcina y pesa como WO_3 . Debe de estar completamente libre de Sn.

La presencia de Fe no influye en la exactitud del proceso.

El autor B. Mdivani recomienda el método como superior al corriente ya que los resultados obtenidos son enteramente satisfactorios.

Determinación de W por reducción con Zn:

Verter la solución (volumen 50 cc) que contiene 0,1 a 0,25 g de WO_3 y 2 g de ClK en 50 cc de HCl 6 N (que da una acidez de 3 N que es la concentración óptima). Inmediatamente agregar 2 g de Zn en forma de pequeñas varillas (2 mm de diámetro y 5 mm de largo) dejar estar en baño de agua 20 minutos, filtrar, lavar dos o tres veces por decantación con HCl N hirviendo hasta eliminación del Zn (investigado con $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$) luego dos o tres veces con agua hirviendo, secar en el horno, calcinar y pesar. La reducción con SO_2HNa no da precipitado, luego: debe formarse un complejo entre el W reducido y el SO_2HNa . La reducción con SO_2Na_2 no es tan completa como con Zn (el opaco precipitado azul flocula difícilmente y es fácilmente reoxidado), luego: no sirve para la determinación cuantitativa del W.

La reducción puede ser hecha con Zn y SO_2Na_2 , 1,5 g de SO_2Na_2 se agregan cuando la reducción con Zn se ha iniciado. Al final de la reducción el estado no es el mismo que con Zn ya que el precipitado obtenido es verde.

En los dos casos (Zn solo o con SO_2Na_2) los resultados son 1,3% bajos pero el método es suficientemente exacto como para una determinación rápida de W.

A 7) Precipitación de ácido tungstico con cinconina. (40-42-43-44-45-46-150-153-154-158)



Cinconina

Principio del método:

El WO_3 es insoluble en medio ácido fuerte, pero una pequeña parte queda soluble al estado coloidal.

Se precipita la mayor parte del WO_3 con HCl diluido concentrado y se completa la precipitación añadiendo cinconina.

Si el precipitado es impuro como ocurre generalmente cuando se precipita a partir de una solución que proviene del tratamiento de un acero o de un mineral de W , que contiene Fe , Si , Cu , etc., se purifica por redisolución que puede hacerse:

- Con NH_3 caliente, pero en éste caso es lenta.
- Con piro-sulfato de K y luego exceso de $CO_3(NH_4)_2$. La SiO_2 y Al_2O_3 son insolubles.
- Por calentamiento con CO_3Na_2 fundido.

Reactivos a usar:

Solución de cinconina:

cinconina	125 g
HCl concentrado	500 cc
agua	500 cc

Solución diluida de cinconina: La anterior diluida al 3%.

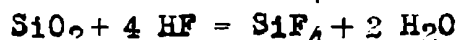
Fulpa de papel.

Técnica:

Colocar la muestra en medio clorhídrico o nítrico, calentar a $100^\circ C$. Para algunos decigramos de WO_3 , diluir a 150 cc y agregar 5 cc de la solución concentrada de cinconina, hervir, dejar media hora a $95^\circ C$, filtrar.

filtrar sobre filtro lento con pulpa de papel. Lavar con el reactivo al 3% caliente por decantación, secar y quemar el filtro a temperatura lo más baja posible. calentar a 750-850° C y pesar.

Cuando el precipitado contiene SiO_2 , para eliminarla se puede calcinar este en crisol de Pt y luego se trata con SO_4H_2 y HF



Si además hay otras impurezas, el WO_3 se funde con CO_3Na_2 con lo que el WO_3 pasa a WO_4Na_2 soluble y quedan insolubles las impurezas que se filtran, calcinan y pesan. El WO_3 puro se halla por diferencia.

Si hay Cr, V o Mo pasan a CrO_4 , VO_4 y MoO_4 y se determinan en el filtrado por métodos colorimétricos.

Cuando en la precipitación de WO_3 de una solución ácida, se agrega cinconina en presencia de ácido fosfórico, se producen resultados altos debido a la formación de fosfotungstato de cinconina que por calcinación da: $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24 \text{WO}_3$.

Determinación gravimétrica de W en aceros y aleaciones:

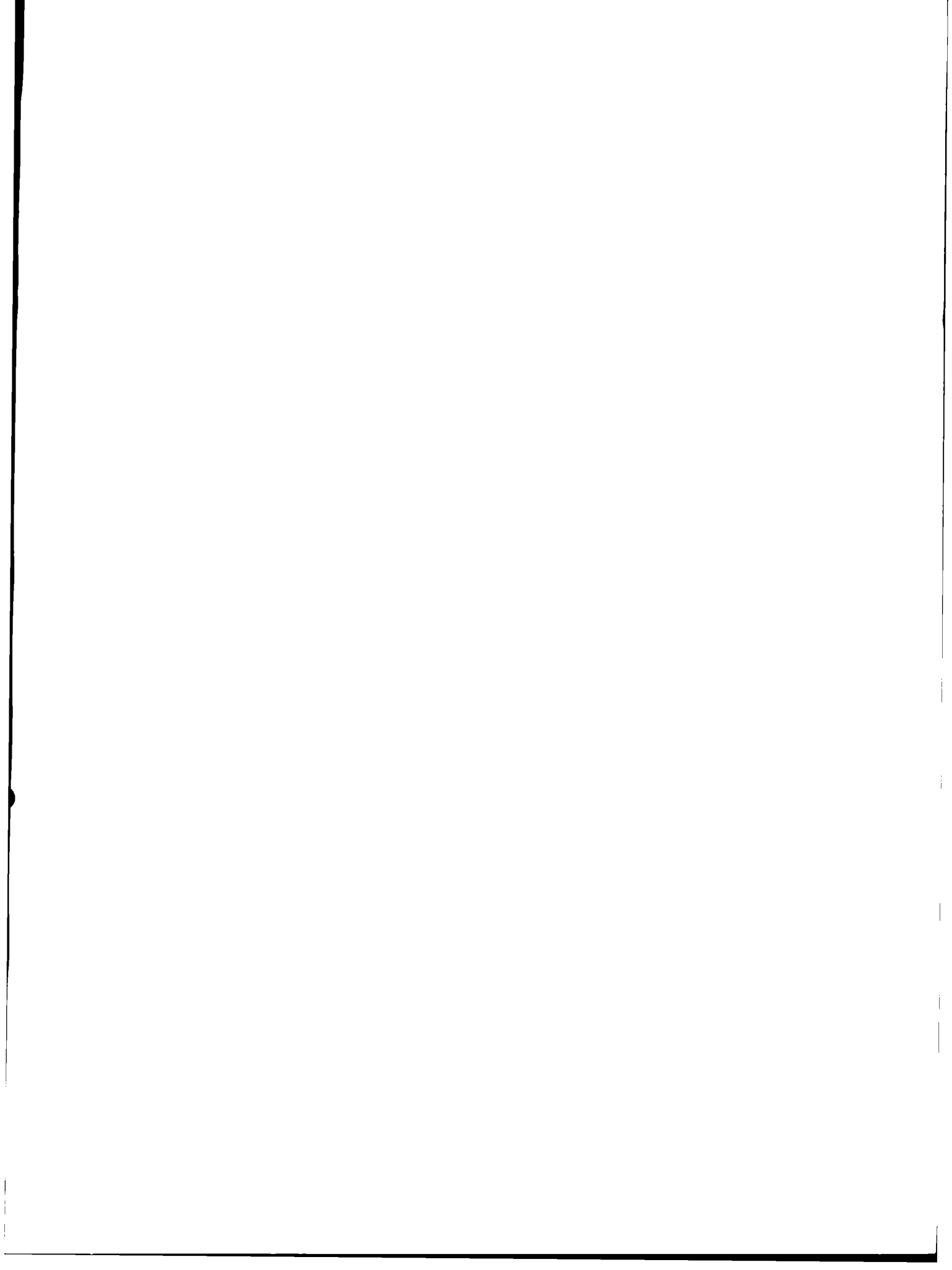
Las aleaciones deben ser descompuestas con HCl o SO_4H_2 con NO_3H .

Reactivo: Solución de cinconina (100 g de cinconina disueltos en HCl 1:3 hasta 1000 cc).

Solución de lavado: 30 cc de la solución anterior con 30cc de HCl concentrado, diluir hasta 1000 cc.

Procedimiento:

1°) Descomposición de la muestra: 2 g de aleación de alto contenido de W o 5 g de aleación de bajo W, se colocan en un vaso de 350 ml, se añaden 20 cc de HCl concentrado y se deja sobre baño de agua (la temperatura debe ser inferior al punto de ebullición del HCl para que este permanezca concentrado y produzca la descomposición). Mientras que la reacción es violenta se cubre el vaso con vidrio de reloj. Se agregan 10 cc de NO_3H por pequeñas porciones haciéndolo caer por las paredes del recipiente. La muestra es digerida, hasta que las partículas negras son disueltas y solamente queda el WO_3 amarillo verdoso. Se agitará el líquido durante la reacción para evitar la formación de terrones.



y la mezcla se agita y se deja estar hasta enfriarse. Si el líquido sobrenadante es turbio, se agita el precipitado y deja estar hasta que clarifique la solución. Agregando al líquido claro unas gotas más de reactivo, se ve si el W ha precipitado.

6°) La solución es filtrada y el residuo de W es lavado 3 a 4 veces con reactivo de cinconina diluido y una vez con 5 a 10 cc de agua.

Nota: El filtrado de 3, puede contener algo de W.

Si el filtrado tratado con cinconina se enturbia, se deja depositar y se filtra, el residuo es lavado con reactivo de cinconina como antes y el filtro y residuo es agregado al que contiene la mayor parte de W.

9°) Los filtros son calcinados en crisol tarado para destruir el carbón, luego se enfría y pesa como WO_3

$$WO_3 \times 0,7931 = W$$

Nota: El WO_3 fundido con SO_4HK y la mezcla fría extraída con $CO_3(NH_4)_2$ da una solución clara. Si la solución es turbia indica la presencia de SiO_2 , debe ser filtrada calcinada, pesada y restada del WO_3 obtenido antes. La fusión puede hacerse en crisol de Pt o porcelana.

El residuo impuro de 3 del procedimiento anterior es calcinado y pesado

El residuo es ahora fundido con SO_4HK (5 a 6 g). El calentamiento se continúa hasta que cesa la efervescencia y la masa de una solución clara. La masa es enfriada por rotación del crisol hasta que se extienda en una capa sobre los costados. Se disuelve agregando aproximadamente 100 cc de $CO_3(NH_4)_2$, solución al 10% y calentando a ebullición.

El Fe, Cr y SiO_2 quedan insolubles y el W en solución. El líquido es filtrado y lavado 4 a 5 veces con agua que contenga $CO_3(NH_4)_2$. El residuo es calcinado, enfriado y pesado. La diferencia de éste peso y el del residuo impuro da el WO_3 .

Nota: Si el extracto de carbonato es hervido acidificado y el reactivo de cinconina es agregado, el W precipita como complejo

Nota: El uso de SO_4H_2 en lugar de HCl en la descomposición de la muestra no ofrece ventajas en la descomposición.

En el tratamiento con SO_4H_2 el W está invariablemente presente en el filtrado (3) mientras que con HCl está raramente presente en cantidades apreciables. El HF se usa en la descomposición de aleaciones con alto Si.

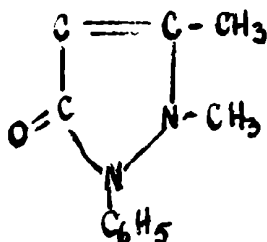
En caso de emplear grandes cantidades de HF, para evitar el ataque del vidrio del vaso por liberación de ácido silícico y fluorosilícico, se usa cápsula de Pt.

El WO_3 no se disuelve fácilmente en NH_3 después que ha sido calcinado.

El residuo de W precipitado por ácidos, es fácilmente soluble en NH_3 .

Si una cantidad apreciable del residuo permanece insoluble después de la extracción, se funde con SO_4HK , se extrae con una solución al 10 % de $CO_3(NH_4)_2$, el CO_2 es eliminado por ebullición y la solución amoniacal es filtrada de SiO_2 , Fe, etc. y el W precipitado y determinado según (6 a 9).

A 3) Precipitación con tanino-antipirina. (47)



Antipirina

La precipitación del W por tanino es incompleta pero con agregado de antipirina se hace completa.

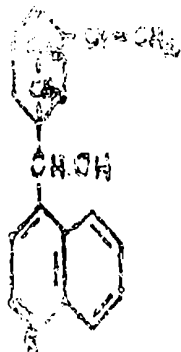
A 200 a 300 cc de solución que contiene 0,15 g de WO_3 o menos, agregar 2 a 3 cc de SO_4H_2 concentrado por cada 100 cc de solución, 5 a 8 gramos de $SO_4(NH_4)_2$ y calentar a ebullición. En la solución hirviente se introduce 3 a 4 veces la cantidad de tanino como WO_3 haya en forma de solución acuosa al 10 %, hervir suavemente por 10 minutos. Enfríar a temperatura ambiente y agregar agitando solución al 10 % de antipirina, usando 1 a 1,5 g de antipirina para no más de 0,2 g de WO_3 .

Filtrar, lavar con agua fría que contiene 5 cc de SO_4H_2 concentrado, 50

g de $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ y 2 g de antipirina por litro calcinar en crisol de porcelana y pesar como WO_3 . Este método da buen resultado en presencia de Fe, Al, Cr, Mn, Zn, Ni y Co.

La precipitación es a veces impura, especialmente con Fe y Cr y a efecto de purificación disolver el precipitado en solución de NH_4OH caliente y en exceso de SO_4H_2 , repetir la precipitación usando un poco más de $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ y tanino con antipirina como antes.

A 9) Precipitación con tanino-cinconina. (41)

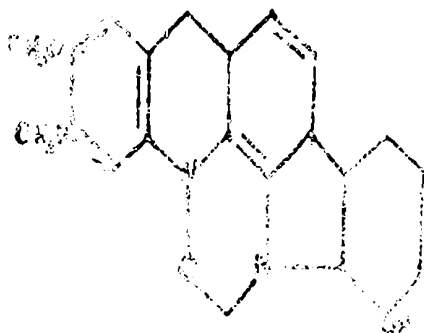


cinconina

Tratar la solución alcalina que contiene no más de 0,2 g de WO_3 a 60°C con 50 ml de solución al 20% de CIN_2 y tanino en solución reciente (no menos de 5 g y 10% del peso de WO_3 presente) acidificar con HCl 6 N agregado gota a gota mientras se agite vigorosamente. Agregar pulpa de papel de filtro y solución de cinconina, mientras se agita. Usar 5 ml hasta 0,1 g y 10 ml para 0,1 a 0,2 g de WO_3 .

Filtrar lavar calcinar y pesar el WO_3 . Los resultados son exactos

A 10) Precipitación con brucina. (46)



brucina

A 0,4 a 4 g de mineral agregar 100 a 200 ml de HCl concentrado. Digerir dos horas en baño de agua con agitación ocasional. Evaporar aproximada-

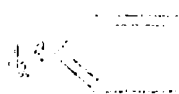
mente 40 ml, agregar 5 ml de NO_3H concentrado (o más si es necesario) y evaporar a sequedad. Tomar el residuo con 70 ml de HCl 2.5 N, digerir 30 minutos en baño de agua, diluir a 300 ml y agregar 5 ml de una solución preparada disolviendo 20 g de brucina en 200 ml de HCl 3 N. Dejar 30 minutos más en el baño de agua y luego 4 horas en reposo, filtrar y lavar con solución de brucina más HCl concentrado.

Disolver el WO_3 en NH_3 , evaporar a pequeño volumen agregar 20 ml de NO_3H concentrado y evaporar otra vez a sequedad.

Tratar como antes pero usando la mitad de la cantidad de HCl 2.5 N y 200 ml de agua.

Si hay Mo se hace la corrección correspondiente (método de Grimaldi y Wells).

A 11) Precipitación con bencidina y vinilliden bencidina. (49-149-150-139)



bencidina

Precipitación con bencidina:

A la solución neutra de WO_4Na_2 se trata con clorhidrato de bencidina agitando. Se obtiene un precipitado blanco floculoso de tungstato de bencidina completamente insoluble en agua, difícil de filtrar. Si se lava con agua pura pasa a través del filtro.

Reprecipitando en caliente, el precipitado es más compacto y filtra fácilmente después de enfriado se lava con agua que contiene bencidina.

Se coloca el filtro aún húmedo en crisol de Pt y se calcina finalmente a 800°C en mufla eléctrica y se pesa.

Se puede obtener en frío un precipitado que filtre bien, tratando antes de la precipitación con SO_4H_2 diluido o con sulfato alcalino. Se separa entonces un precipitado mezcla de sulfato de bencidina cristalino y tungstato de bencidina amorfo que filtra en aproximadamente 5 minutos.

Los dos procedimientos dan buen resultado

Cuando el producto proviene de una fusión alcalina se disuelve en su

1

2

3

10

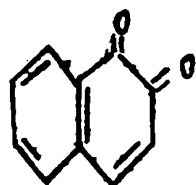
1

10

Jilek y A. Rysanek indican la siguiente técnica para la determinación de tungsteno por la oxina en un complejo y en medio oxálico.

A una solución de tungstato que contiene no más de 0,1 g de tungsteno, se agrega 5 g de ácido oxálico e igual peso de acetato de amonio. Diluir a 150-200 cc, neutralizar con NH_4OH al rojo de metilo, calentar a 60-80° C y agregar 2 cc de reactivo (20 g de oxina más 50 cc de ácido acético glacial). Después de una o dos horas filtrar, lavar con solución buffer de ácido oxálico-acetato de amonio. Calcinar a 800° C y pesar WO_3 .

A 14) Precipitación con β nafto quinona. (57)



β nafto quinona

En la precipitación de WO_4H_2 la β nafto quinona puede reemplazar a la cincozina pero no presenta con respecto a ésta ninguna innovación.

A 15) Precipitación con aminas aromáticas. (58-59)

Una serie de experiencias demuestran que la precipitación de WO_3 con cumidina: tetrametil-p-diamino fenil metano y tetrametil diamino benzofenona tiene una gran similitud con la precipitación con bencidina, dianisidina y α naftilamina.

La rosanilina - HCl da un precipitado rojo violeta pero no es cuantitativo. Debido a la descomposición por el agua del precipitado cumidina no da los resultados seguros que podrían ser obtenidos con éstos compuestos.

El análisis del precipitado con el segundo reactivo señalado, está aproximadamente conforme con la relación 1 WO_3 = 1 $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2$. El precipitado con el tercer reactivo 2 WO_3 . 3 $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$. Trabajando con reactivos purificados y WO_4Na_2 cristalizado, el método da excelentes resultados.

La α naftilamina precipita de una solución de WO_4Na_2 la substancia

2 (C₁₀H₅N)₅ WO₇. 3 H₂O .

Agregar el tungstato en solución lentamente y a temperatura ordinaria a la solución de la amina ligeramente acidificada con HCl.

Dejar reposar 3 horas, filtrar, lavar con solución diluida de amina y colar en un papel de filtro blanco.

▲ 16) Precipitación con clorhidrato de fenil hidrazina. (60)

C₁₀H₅NH NH₂. HCl Clorhidrato de fenil hidrazina

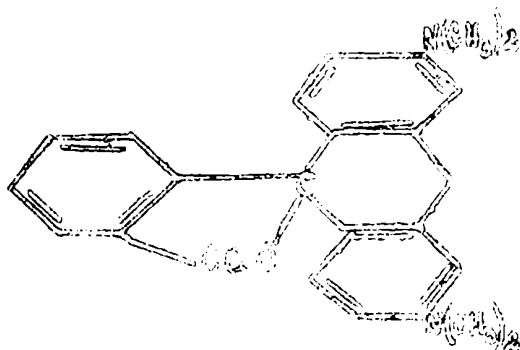
La solución de tungstato de valera así: 50 cc de esta solución se mezclan con 50 cc de HCl 8 N que contiene 1 g de Pb-NH-NH₂.HCl.

El precipitado florece inmediatamente y se vuelve verde después de 45 minutos en el baño de agua. Se lava con una solución que contiene 1 % de Pb-NH-NH₂.HCl y 5% de HCl y con agua corriente.

Se filtra y el precipitado es colado y pesado como 80%.

Los resultados son correctos.

▲ 17) Precipitación con rodamina B. (51-52)



rodamina B

La rodamina B sustituye a la cinchonina en los análisis de rutina del W. En un vaso de 250 ml, se humedece con solución de tungstato pulpa de papel, se agregan 50 ml de HCl concentrado, se mantiene caliente por 5 horas agitando de vez en cuando y se evapora a 25 ml. Se saca del baño y agrega 10 ml de HCl concentrado y se evapora a 3 ml.

Se agrega agua hirviendo, se agita y se mantiene en el baño por algunos minutos.

Se agrega la rodamina B con constante agitación. Se hierve para obtener la coagulación del precipitado y se filtra lavando dos veces con rodami-

mina B y luego con solución de HCl al 2%.

Volver el papel de filtro al vaso original y agregar 20 ml de agua mas 7 ml de NH₄OH. Macerar el papel y lavar el vaso con solución de NH₄OH caliente.

Colocar la tase y calentar 5 o 10 minutos con agitación ocasional. Volver a filtrar y lavar con solución acuosa de NH₄OH caliente, evaporar con cuidado hasta aproximadamente 100 ml y agregar el reactivo.

Dejar estar, agregando mientras gota a gota, HCl concentrado hasta que la precipitación sea total y los gotos más. Agregar pulpa de papel de filtro, agitar bien y llevar a ebullición.

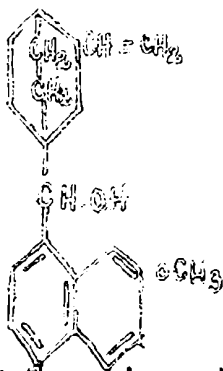
Después de un breve reposo, filtrar y lavar. Se calcina el precipitado en un crisol de porcelana a baja temperatura, se enfría y pasa el residuo a un crisol de Pt tarado, se calcina a 750° C por 5 minutos.

Enfriar, agregar una gota de agua y 1 ml de HF evaporar a sequedad, volver a calcinar, enfriar y pesar el WO₃.

Estudios comparativos de la precipitación del WO₃ con cinconina y rodamina B en cantidad 0,01-0,2 g de W muestran que los resultados obtenidos con cinconina son algo inferiores a los obtenidos con rodamina B.

▲ 19) Precipitación por totaquina. (63)

Totaquina: mezcla de los alcaloides de la quina con no menos de 14% de quinina.



quinina

Para determinar W en tungstatos alcalinos neutralizar la solución acuosa con acético agregando 5 ml en exceso. Agregar de 5 a 10 ml de reactivo preparado disolviendo 25 g de totaquina en 300 ml de acético al 30%, filtrar y agregar agua hasta un litro. El reactivo puede ser agregado a la solución caliente calentando hasta que el precipitado coagule bien

o puede ser agregado a la solución fría, en cuyo caso ésta debe ser agitada por 5 minutos y dejar estar por 6 horas. Cuando se hace en caliente, la filtración puede efectuarse después de 10 minutos.

Lavar el precipitado con solución preparada con 25 ml de reactivo, 25 ml de ácido acético y agua hasta completar un litro.

Calcinar el precipitado a 750° C y pesar el WO₃.

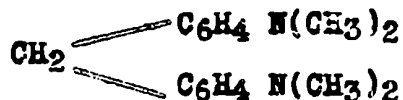
Se obtienen mejores resultados de soluciones que contienen NO₃⁻ y Cl⁻ que de las que contienen SO₄²⁻ que causa posible error. Los resultados son altos si hay Mo presente.

A 19) Precipitación con prontosil. (54)

El W es precipitado cuantitativamente de una solución hirviente de tungstato en presencia de 10 ml de una solución al 0,1% de prontosil en agua y 10 ml de NO₂H 3 N.

El precipitado es filtrado y calcinado a WO₃.

A 20) Precipitación con tetrametil diamino difenil metano. (65-123)



Para la determinación del W con tetrametil diamino difenil metano en acético a pH : 3,5 , se recomienda eliminar el exceso de sales de amonio. El precipitado es secado a 110° C y calcinado a óxido.

Método por volatilización en corriente de Cl₂C. (66)

El W puede ser separado de las bases por destilación de sus compuestos de Cl que se forman por calentamiento de los compuestos de W, en la mayor parte de los casos a calor rojo, en una mezcla de Cl₂C y CO₂. Los productos volatilizados son recogidos en solución diluida de NO₂H donde el W se separa cuantitativamente como un precipitado amarillo de WO₃ que puede ser calcinado y pesado como tal.

Las sales de Na⁺ y NH₄⁺ requieren un calentamiento de aproximadamente una hora, las de Ca requieren ser mezcladas con CH₃ antes del calentamiento para facilitar la volatilización de los cloruros de W de la masa fundida de Cl₂C.

En análisis de WO_4Pb , lana de vidrio colocada al final del tubo evita el pasaje de Cl_2Pb al receptor. Este método puede ser usado para scheelita y wolframita.

Métodos volumétricos.

B 1) Por reducción previa con amalgamas líquidas. (67-68-69-70-71-150)

a) Con amalgama de Pb:

Principio. Por calentamiento del Zn, Pb o Bi con Hg y enfriamiento se obtiene finalmente una mezcla de amalgama sólida y líquida. Por medio de un embudo separador, la amalgama líquida se separa de la sólida. La porción líquida se coloca en el reductor de Jones. La amalgama de Pb en medio clorhídrico y en caliente, reduce el W^{VI} a W^{III} . Se hace reaccionar éste último con Fe^{+++} y se titula el Fe^{+++} formado con $Cr_2O_7K_2$.

Reactivos: a) Amalgama de Pb: 70 gramos de Pb en granos se tratan con HCl concentrado durante 10 minutos, se lava y seca a $100^\circ C$.

Añadir 600 g de Hg y calentar una hora a baño maría agitando, enfriar, separar la parte líquida, lavar con agua.

b) Solución férrica: 10 g de alumbre férrico más 25 cc de ácido fosfórico concentrado más 100 cc de agua.

c) Difenil amina sulfonada, 0,5% en agua.

d) $Cr_2O_7K_2$ N/10 titulado.

e) CO_2 libre de O_2 .

Colocar en el aparato la solución con HCl concentrado a $75-80^\circ C$, purgar el aparato con CO_2 , agregar la amalgama, calentar el aparato, agitar la solución: se hace azul, violeta, roja-amarilla y amarilla intensa, agitar durante 5 minutos para reducir totalmente. Se separa la amalgama, se diluye y se agrega alumbre férrico, luego 40 cc de PO_4H_3 , unas gotas de difenil amina sulfonada y se titula el Fe^{+++} formado con $Cr_2O_7K_2$.

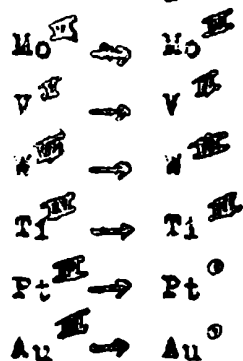
Otro método: Kinichi ha demostrado que el W puede ser reducido por la

amalgama de Pt o de Bi en presencia de HCl o SO_4H_2 a W^{6+} y luego oxidado por MnO_4K . También el SO_4Cu 0.1 N puede ser usado en lugar de KNO_3 obteniéndose un débil color amarillo al final de la reacción.

Técnica: Acidificar la solución con SO_4H_2 y añadir 5 a 10 ml en exceso (el volumen total de la solución debe de ser aproximadamente 100 ml) se lenter de 80 a 90° C pasar e través del reductor de Jones llevarlo con 50 a 150 ml de SO_4H_2 2-3 N y titular enseguida con MnO_4K 0.1 N.

También puede agregarse a la solución de WO_2 un exceso medido de MnO_4K y titular el exceso del mismo con SO_4Fe , o bien agregar a la solución de WO_2 una solución de $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2$ y el Fe^{2+} formado, titularlo con MnO_4K .

b) Con amalgama de Sn: (72)



Se efectúa cuantitativamente.

La reducción se realiza a 60-70° C en SO_4H_2 2-3 N o HCl 1-2 N. Es completa a los 5 a 10 minutos.

c) Con amalgama de Cd. (73)

La amalgama de Cd reduce el $\text{W}^{6+} \rightarrow \text{W}^{4+}$ en solución de HCl 4-6 N. Por oxidación del W^{4+} con solución standard de alumbre férrico, se puede determinar el W.

d) Con amalgama de Zn: (74)

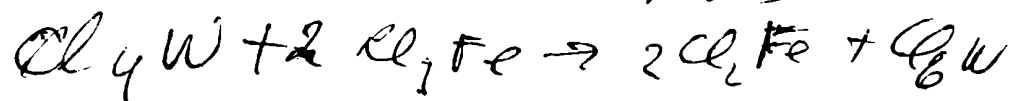
Se reduce el líquido con amalgama de Zn y el W y V reducidos se titulan con sal órica: $(\text{SO}_4)_3\text{Ce}_2$.

B 2) Reducción con Zn y HCl y titulación con sales férricas. (157-75-76)

Fundamento: El WO_4H_2 en solución fuertemente clorhídrica es reducido por el Zn a Cl_2W de color azul oscuro.

Una cantidad $\leq 0,1$ de W se
acidifica fuertemente con HCl
se reduce con Zn en atmósfera
de CO_2 (o N_2) color azul \rightarrow fondo
oscuro: señal de reducción total:

Se reduce en solución $0,1N$ de
 Cl_2Fe o cuanto fénico hasta de
superficie del color azul. (con
 $CONK$ hasta coloración $4/5/7$)



Este se puede oxidar con una solución 0,1 N de cloruro o alumbre férrico.



El punto final se conoce por la desaparición del color azul o aparición de color rojo de $(SCN)_2Fe$ si se agrega SCNK como indicador.

La valoración debe realizarse en atmósfera de CO_2 porque el Cl_4W se oxida fácilmente con el aire.

El método se usa para W en aceros ya que no interfiere el Fe.

Fráctica: Una cantidad de sal de W correspondiente a 0,1 g de W, se hace fuertemente ácida con HCl y luego se reduce con Zn en atmósfera de CO_2 : primero aparece color azul, luego pardo oscuro, señal de reducción completa. Se valora con solución 0,1 N de Cl_2Fe o alumbre férrico hasta desaparición del color azul o se coloca SCNK y se valora hasta color rojo. Ambos procedimientos dan igual resultado.

B 3) Titulación con sales de Pb con uso de nuevos indicadores. (77-78-79)

Un nuevo método para determinación de W se basa en la formación de un precipitado de WO_4Pb con suficiente superficie de adsorción como para fijar el indicador: diamine light red fast 6 B S, también diamine fast scarlet y diamine azo scarlet e indicar el punto final de la titulación.

Los resultados son buenos en soluciones neutras o débilmente ácidas. Calentar la solución de WO_4Na_2 a ebullición, agregar 5 a 6 gotas de solución al 1% (acuosa) de indicador y lentamente por gotas el $(NO_3)_2Pb$ (o acetato de Pb) mientras se agita constantemente la solución.

Hacia el punto final se calienta la solución otra vez y se finaliza la titulación. El error no excede del 0,1%.

Soluciones neutras de $ClNa$, ClK , NO_3Na y NO_3K no afectan la titulación, pero acetatos de NH_4 , Na, K interfieren. La titulación es imposible en presencia de NO_3NH_4 o $ClNH_4$.

Experiencias con HCl, NO_3H y ácido acético, indican que éste método no puede aplicarse a soluciones ácidas.

B 4) Titulación por volumetría. (80)

A la solución de tungstato alcalino neutro a la fenolftaleína agregar $\text{SnO}_2 \cdot \text{Ba} \cdot \text{H}_2\text{O}$ y agitar bien. precipita WO_4Ba .

Una molécula de SnO_2 pasa a solución por cada átomo de W.

Agregar igual volumen de alcohol etílico para precipitar todo el Ba, filtrar y titular el SnO_2 con solución de I_2 .

B 5) Agregado de exceso medido de sal de Pb y titulación de ésta con $\text{MoO}_4(\text{NH}_4)_2$. (81)

A la solución de tungstato alcalino (que no contiene exceso de sales alcalinas) agregar 5 cc de NH_4OH concentrado, para WO_4H_2 hidratado como se hace generalmente en los análisis, agregar 20 cc de agua y de 8 a 10 cc de NH_4OH concentrado y calentar suavemente hasta que el WO_4H_2 se haya disuelto. Llevar a 200cc aproximadamente y acidificar suavemente con ácido acético, neutralizar exactamente con NH_4OH hasta que el papel de tornasol vire hacia el azul y agregar luego dos gotas de exceso, hervir por unos pocos minutos hasta que el papel de tornasol haya virado al rojo vivo.

A la solución hervida agregar mediante una bureta un exceso medido de una solución ligeramente ácida de acetato de Pb, mezclando continuamente. Hervir de nuevo hasta que el precipitado al principio flocoulento y voluminoso se haga cristalino. Entonces determinar en la solución, sin filtración, el exceso de Pb por medio de una solución titulada de molibdato de amonio. Al molibdato es agregado hasta que una gota de líquido no de coloración amarilla colocada en contacto con una solución fresca de 0,10 g de tanino puro en 10 cc de agua. Hacer un testigo en blanco con 200 cc de agua. En caso de haber agregado exceso de solución de molibdato agregar entonces un exceso medido de solución de Pb y volver a titular con molibdato.

B 6) Titulación del precipitado de tungstato de bencidina. (82-83)



tungstato de bencidina

Es un método rápido volumétrico cuya exactitud, 0,1%, se basa en la hidrólisis de las sales de bencidina que permite titular el ácido como si estuviera libre. El método es como sigue: A la solución caliente de sal tungstica, agregar un exceso de solución incolora de clorhidrato de bencidina; recolectando el precipitado obtenido en un filtro y lavando con pequeña cantidad de agua. Se pasa el precipitado con el filtro a un erlenmeyer, agregar agua y luego calentar la mezcla a 60° C, titular con NaOH 0,1 N usando fenolftaleína como indicador, aumentando la temperatura a 100° C al final de la titulación.

Con este método han sido analizadas muchas sales: tungstatos y cromotungstatos.

En solución caliente conteniendo paratungstatos y sales de Cr trivalente, todo el ácido paratungstico no puede ser liberado por la acción de ácidos minerales y como consecuencia no se puede determinar cuantitativamente por este método porque parte del W está como Cr W ácido.

B 7) Precipitación con oxina y titulación del exceso de ésta. (84)

Una solución neutra de tungstato se coloca en un frasco de medida y se precipita por adición de solución de oxina 0,4 N gota a gota. Se coloca en un baño de agua a 80° C por 30 minutos. La solución se filtra y el exceso de oxina se determina. Los resultados están de acuerdo dentro del 0,2% con los valores obtenidos pesando: $WO_2(C_9H_6ON)_2$.

Titulaciones potenciométricas y conductimétricas: (85-86-87-88-89)

Se estudia la titulación de WO_4Na_2 con $(HC_3)_2Pb$, se analiza el efecto de la temperatura, pH, tiempo de ebullición y ferrosilicato sobre la titulación potenciométrica. Se ha estudiado el contenido en W de aceros especiales, los resultados obtenidos en tres horas son comparables en exactitud a los del método gravimétrico.

A la solución que contiene 50 a 200 mg de W como $WO_4(NH_4)_2$ se agrega rápidamente 40 a 50 ml de HCl concentrado se mezcla, se introduce CO_2 por 10 minutos, se calienta de 70 a 90° C y se titula electrométrica-

Los reactivos empleados para los ensayos colorimétricos fueron fenol, α y β naftol, ácido R, ácido G, etc. Las lecturas se hacen con un colorímetro de Hellige.

La misma técnica se sigue con o-dianisidina, sólo que la solución madre es de 0,6467 g / 100 cc.

Los resultados de los ensayos están tabulados en 7 tablas. Los mejores resultados se obtienen usando fenol como agente colorante.

C 2) Por reducción con Cl_2Sn . (93-94-95-145-150)

Hay métodos colorimétricos basados en la reducción por Cl_2Sn que producen W_2O_5 coloidal de color azul oscuro. Otros se basan en la producción del complejo tiocianico que se forma en medio alcalino y de color amarillo.

Pertenece al primer tipo el siguiente método:

Se funde el mineral con Na_2O_2 hasta que la descomposición sea completa, se desintegra con pequeña cantidad de agua caliente. Una vez frío se añaden 5 a 7 cc de una solución que contiene 10,3 g de Cl_2Sn , 2,1 g de Cl_4Sn en 100 cc de ácido acético diluido y 40 cc de PO_4H_3 . Se agrega además 3 a 4 cc de SO_4H_2 , se mezcla y a los 3 a 4 minutos se lee al colorímetro comparándolo con un testigo de W trado en igual forma.

En hierros y aceros se disuelve primero la muestra en SO_4H_2 y HCl , se lleva a sequedad, se funde con Na_2O_2 y se prosigue como antes.

Al segundo tipo pertenece el método de Feigl:

Este método puede ser usado desde 10 a 100 $\%$ de W con 3% de exactitud. A 2 cc de una solución de WO_4Na_2 debilmente alcalina (0,05 a 0,5 N en NaOH o KOH) agregar 5 gotas de SCNK al 25% y diluir a 5 cc con una solución recién preparada de Cl_2Sn . Aparece un color amarillo que alcanza el máximo de intensidad a los 30 minutos. Después de 30 a 45 minutos, se lee el colorímetro comparando con un standard de WO_4Na_2 de concentración conocida.

El Mo no interfiere y las sales de Fe tampoco hasta 0,3%. Los fosfatos no molestan hasta 0,25% en PO_4H_3 .

2

1000

Hasta 10 cc de HCl N en 100 cc de solución, no causa apreciable cambio de color. Con mayor cantidad, disminuye la intensidad del color hasta que con 50 cc de HCl N por 100 cc, el color es completamente eliminado.

Si se parte de una solución de WO_4Na_2 , por ejemplo, con un volumen de 60 cc, neutralizar exactamente con HCl, agregar 2 a 4 cc de NO_2H y un ligero exceso de Cl_3Ti .

Con soluciones que contienen 1 mg de W por cc, se obtiene una coloración azul que permanece constante durante 30 minutos; con alta concentración de W la floculación del óxido coloidal se produce muy rápido. La reacción no es aplicable en presencia de P, V y Mo que deben ser previamente eliminados.

Otro procedimiento que puede utilizarse es la modificación del método de Feigl: Se trata 0,1 g de muestra con 1 cc de FH y 1 a 2 gotas de SO_4H_2 1:1, fundir con CO_3Na_2 , disolver con agua caliente, filtrar, lavar, evaporar a sequedad, disolver en 2 a 3 cc de agua, agregar 10 gotas de SCNK al 25%, diluir a 5 cc con agua y a 10 cc con HCl concentrado, agregar unas gotas de solución de Cl_3Ti (0,5 cc de Cl_3Ti al 5% con 1 cc de HCl concentrado hervido para eliminar trazas de SH_2 , diluido con HCl al 50% a 10 cc). Comparar el color con solución standard.

Para minerales con cantidad menor de 0,02% de W, disolver la fusión alcalina en un gran volumen de agua, acidificar el filtrado con HCl al metil orange, agregar 0,01% de Fe (solución de Cl_3Fe) y añadir NH_3 . El precipitado de $(OH)_3Fe$ arrastra el W, filtrar, fundir el precipitado con 0,5 g de CO_3Na_2 y proceder como antes.

C 5) Reducción con H Cl, PO_4H_3 y polvo de Pb. (102)

El método se basa en la formación de un color rosado o rojo por tratamiento de una solución que contenga 0,001 a 0,002 mg de W por cc, en presencia de HCl y PO_4H_3 con 3 a 5 g de polvo de Pb.

El W es reducido al estado tetravalente. El Ti y Mo interfieren.

1

2

3

4

5

6

DETERMINACION CUANTITATIVA DEL TUNGSTENO POR PRECIPITACION

CON AZUL DE METILENO

Fundamento del método.

El método consiste en precipitar el tungsteno de una solución de tungstato en medio ligeramente ácido por el azul de metileno y calcinar el complejo de WO_4^{2-} -azul de metileno para transformarlo completamente en WO_3 y pesarlo como tal.

Con el objeto de estudiar el nuevo método comenzaremos por determinar las condiciones óptimas de precipitación utilizando una solución pura de $WO_4Na_2 \cdot 2 H_2O$ que se habrá valorado previamente con los métodos clásicos de tanino-antipirina y cinconina. Luego se estudiará la interferencia de cationes y aniones de mayor interés práctico.

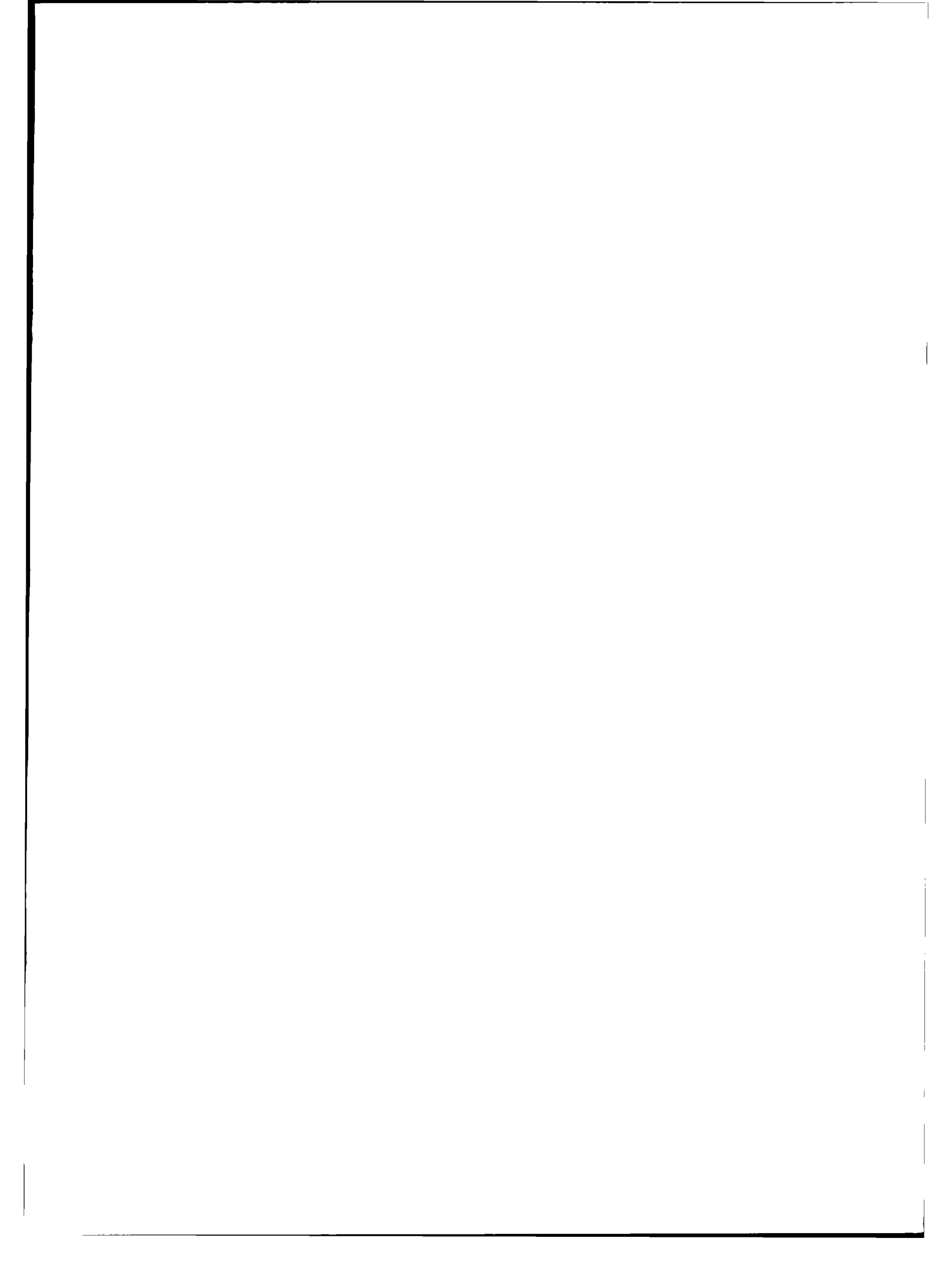
Plan de trabajo.

- 1) Preparación de la solución de tungstato y su valoración por los métodos clásicos de tanino-antipirina y cinconina.
- 2) Valoración de la misma solución con azul de metileno y comparación de resultados con los de los métodos anteriores.
- 3) Estudio de la influencia de los diferentes factores en los resultados obtenidos. Condiciones óptimas de precipitación.
- 4) Estudio de la interferencia de los cationes más comunes.
- 5) Estudio de la interferencia de los aniones más importantes.

1) Preparación de la solución de tungstato y valoración por los métodos clásicos de tanino-antipirina y cinconina.

a) Preparación de la solución:

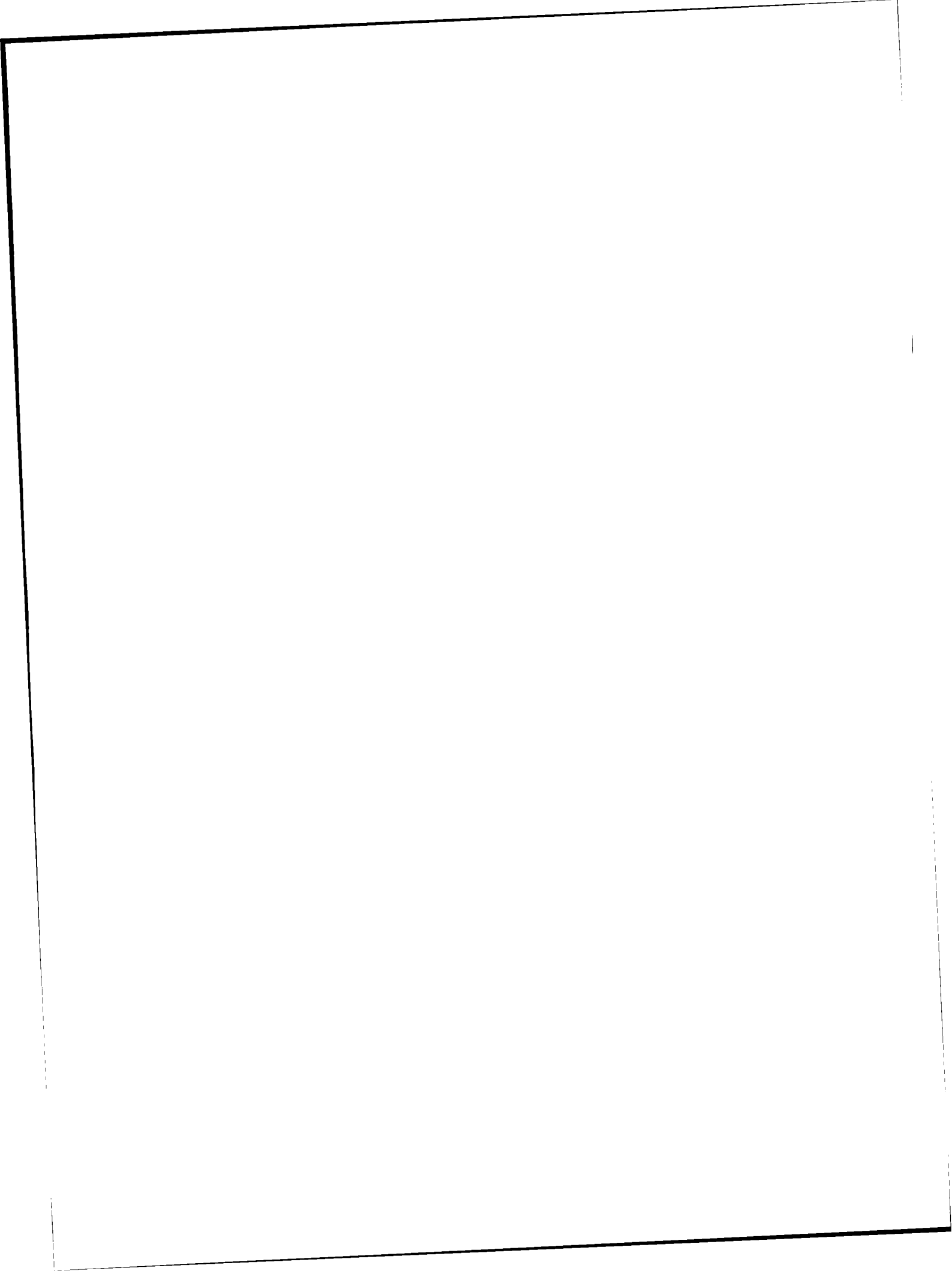
Se preparó una solución de tungstato de sodio ($WO_4Na_2 \cdot 2 H_2O$) de una



ta con antipirina. El complejo obtenido de ácido tungstico-tanino-antipirina se filtra, lava y calcina a WO_3 .

Técnica:

Se mide la solución de tungstato de sodio con la pipeta calibrada y secada previamente por fuera con papel de filtro. Se introduce el líquido en un vaso de 250 ml convenientemente limpio y enjuagado con agua destilada. Se lleve a un volumen de aproximadamente 200 ml con agua destilada, evitando salpicaduras, se añaden una o dos gotas de heliantina y con pipeta, por la pared del vaso, SO_4H_2 concentrado mientras se agita con la varilla (ésta agitación tiene por objeto evitar una concentración local del ácido) hasta obtener el viraje del indicador al rojo, luego se agregan 6 ml en exceso. Agregar entonces 8 g de $SO_4(NH_4)_2$ (pesados en balanza común sobre vidrio de reloj). Se coloca el vidrio de reloj sobre el vaso y se hace caer lentamente el $SO_4(NH_4)_2$ dentro del líquido evitando que salpique; las últimas porciones pueden arrastrarse con un chorro de piseta empleando la menor cantidad posible de agua destilada. El vaso con la varilla se tapa con vidrio de reloj y se calienta suavemente sobre tela metálica. Se saca cuando se producen las primeras burbujas de la ebullición. Se lava el vidrio de reloj y las paredes del vaso con un chorro de piseta. Se agrega por la pared del vaso y agitando 5 ml de solución de ácido tánico al 10% recién preparada. Se enfría en baño de agua o mejor en baño de agua con hielo. Una vez fría la solución se añade pulpa de papel y 10 ml de solución de antipirina al 10% agitando vigorosamente con la varilla; se continúa la agitación por 5 minutos más con el objeto de que el precipitado forme grumos grandes y el líquido quede completamente límpido, en éstas condiciones, la filtración es rápida. Se deja depositar el precipitado y se hace pasar casi todo el líquido sobrenadante por un filtro rápido (banda negra) haciéndolo caer por la varilla colocada verticalmente sobre el embudo. Se lava por decantación tres veces, el precipitado, con solución de lavado, esto tiene por objeto eliminar bien el ácido. Se filtra y se lava el precipi-



Nota: La pesada del crisol se efectúa a la media hora de calcinado con el objeto de obtener pesadas constantes, en igual forma se procede al calcinar los crisoles vacíos. Conviene pesar el crisol vacío y con precipitado el mismo día a fin de evitar errores debidos a la diferencia de humedad ambiente. Se encontró que pesando los crisoles vacíos sin controlar el tiempo que transcurría desde la calcinación hasta la pesada, los pesos de los mismo variaban en varias décimas de miligramo. En cambio, calcinando y pesando a la media hora, los pesos eran constantes.

Ejemplo:

Crisol	1ª pesada (g)	2ª pesada (g)
1	6,8469	6,8469
2	7,1327	7,1327
3	11,5007	11,5005
4	9,0122	9,0121

Balanza:

La balanza utilizada para las pesadas fué del tipo Nemetz y con amortiguadores de aire que tiene la misma sensibilidad que las comunes (0,1mg). Su ventaja no estriba en su mayor exactitud o sensibilidad sino simplemente en que se puede efectuar la pesada con mucha mayor rapidez.

Teniendo en cuenta que el WO_3 es ligeramente higroscópico cuando está puro, conviene hacer la pesada rápidamente. Como se conoce con aproximación el peso de los crisoles, se colocan las pesas y luego el crisol, se cierra la balanza y se lee.

Resultados obtenidos con la técnica indicada.

Solución I: 0,00712 g / ml de $WO_4Na_2 \cdot 2 H_2O$

Promedio hallado para 10 ml de solución: 0,0496 g.

Determinación	Volumen empleado (ml)	Peso obtenido (g)	Peso teórico (g) según promedio de 10ml	Error absoluto (g)	Error %
a	5,00	0,0250	0,0248	+0,0002	0,82
b	5,00	0,0250	0,0248	+0,0002	0,82
c	9,98	0,0491	0,0490	+0,0001	0,20
d	9,98	0,0490	0,0490	±0,0000	0,00
e	24,84	0,1234	0,1232	+0,0002	0,16
f	24,84	0,1230	0,1232	-0,0002	0,16
g	2,43	0,0122	0,0120	+0,0002	1,60
h	0,982	0,0045	0,0043	-0,0002	5,24
i	0,982	0,0045	0,0043	-0,0002	6,24
j	0,982	0,0049	0,0043	+0,0006	2,1
k	2,43	0,0121	0,0120	+0,0001	0,83
l	0,39	0,0025	0,0019	+0,0006	31,5
m	0,20	0,0016	0,0010	+0,0006	60,0
n	0,000	0,0002	0,0000	+0,0002	-
o	0,39	0,0020	0,0019	+0,0001	5,2
p	0,39	0,0020	0,0019	+0,0001	5,2

En los ensayos a y b se usó la pipeta 1,

en c y d la pipeta 205,

En e y f la pipeta A.

En los ensayos g y h se emplearon 24,84 ml de una solución que resultó de diluir 24,84 ml de la solución I a 250 ml.

En los ensayos k, l se emplearon 9,98 ml de una solución que resultó de diluir 24,84 ml de la solución I a 250 ml.

En los ensayos m y n se emplearon 10,06 ml de una solución que resultó de diluir 9,98 ml de la solución I a 250 ml. En el ensayo m se agregaron 5 ml de la solución anterior.

El ensayo n se efectuó agregando todas las reactivas menos la solución de tungstato y diluyendo la solución indicada. Para ensayo en blanco el valor de las cenizas debe descontarse de uno de los pesos de WO_3 obtenidos para 10,06 ml de peso real de WO_3 libre de cenizas.

Nota: en todos los cálculos indicados en el ensayo ya se ha descontado el peso de las cenizas.

Solución II: 0,00912 g / ml de $WO_4Na_2 \cdot 2 H_2O$.

Determinación	Vol. empleado (ml)	Peso obtenido (g)
	10,06	0,0512
	10,06	0,0512
	10,06	0,0510
	10,06	0,0514

Promedio para 10,06 ml. 0,0512 g.

Promedio para 10,06 ml. 0,0509 g.

En los datos anteriores ya se ha descontado el ensayo en blanco.

Solución III: 0,00911 g / ml de $WO_4Na_2 \cdot 2 H_2O$.

Determinación	Vol. empleado (ml)	Peso obtenido (g)
	10,06	0,0505

12

Nota: En los detalles de técnica, se tendrán en cuenta todas las precauciones que se indicaron para el método de tanino-antipirina.

Resultados experimentales.

Solución: $1:0,00712$ g / ml de $WO_4Na_2 \cdot 2 H_2O$.

Promedio hallado para 10 ml de solución: 0,0494 g.

Determinación	Volumen empleado (ml)	Peso obtenido (g)	Peso teórico (g) según promedio de 10ml.	Error absoluto (g)	Error %
a	10,06	0,0499	0,0497	+0,0002	0,46
b	10,06	0,0498	0,0497	+0,0001	0,20
c	10,06	0,0495	0,0497	-0,0002	0,20
d	2,43	0,0117	0,0119	-0,0002	1,67
e	1,00	0,0010	0,0049	-0,0039	79,5
f	1,00	0,0045	0,0049	-0,0004	8,1
g	1,00	0,0045	0,0049	-0,0004	8,1
h	0,20	0,0003	0,0010	-0,0007	70,0

La determinación e es un valor muy bajo, en ella se le empleó la misma técnica que se describe antes.

Las determinaciones f y g dan valores mucho más concordantes con el teórico aunque ligeramente bajos, en estas dos determinaciones se empleó la misma técnica indicada pero llevando la solución a 100 ml en lugar de 200 ml, usando 2,5 ml de HCl y 5 ml de solución de cinconina.

De esto se deduce que cuando las cantidades de tungstato de la muestra son pequeñas, conviene reducir el volumen de la solución con el objeto de obtener buenos datos, en caso contrario, los valores obtenidos son muy bajos.

Para cantidades mayores de tungstato se ve que los resultados son muy concordantes con los del método de tanino-antipirina.

Si bien el método de cinconina da resultados muy buenos en la determinación de tungsteno, presenta el inconveniente de la dificultad en conseguir la droga, y su alto precio.

Además resulta ser muy largo, ya que no puede filtrarse el mismo día de la precipitación, sino que requiere un depósito del precipitado de un día para el otro.

Recuperación de la cinconina:

Se guardan todos los filtrados en los cuales se ha usado cinconina y se los trata en la forma siguiente:

A cada 2 litros de solución se le añaden 50 g de ácido tartárico, se espera a que se disuelva y se alcaliniza con NH_4OH .

Se filtra la cinconina precipitada por un embudo buchner y se lava bien con agua caliente.

El precipitado de cinconina debe ser bien blando, en caso contrario, se debe redissolver y reprecipitar.

Se agrega al precipitado un litro de agua y se disuelve con unas gotas de HCl , se agregan 25 g de ácido tartárico y se reprecipita con NH_3 .

Se filtra y se lava bien con agua caliente. Se saca la cinconina del filtro y se seca en lugar caliente, aunque no mucho porque se quema fácilmente. Cuando está seca puede ser utilizada nuevamente.

Con este método se ahorra una cantidad apreciable de droga.

Por el inconveniente mencionado (falta de droga), solamente se pudo valorar por este método la solución I, pero ya que los datos son muy concordantes con los de tanino-antipirina, se utilizó solamente este último para valorar las soluciones II y III.

2) Valoración de la solución con azul de metileno.

Ya hemos visto anteriormente el fundamento del método, veremos ahora la técnica empleada en un principio.

El Dr. C. Heinrich en su tesis "Contribución al estudio del W", estudió cualitativamente la precipitación del W con azul de metileno indicando una reacción capaz de investigar muy pequeñas cantidades de W por este método. Asimismo, realiza algunos ensayos de carácter cuantitativo con buenos resultados.

Para ello emplea la siguiente técnica:

Se diluye la solución que contiene WO_4Na_2 en cantidad suficiente como para dar un precipitado de aproximadamente 125 mg de WO_3 a unos 100 ml se agrega SO_4H_2 5 N hasta viraje a la heliantina y 90 ml de azul de metileno al 0,2% usando un exceso (el filtrado debe tener el color del azul de metileno), se agrega pulpa de papel se hierve, se filtra por filtro de velocidad media, se limpia el vaso con pulpa de papel hasta dejarlo incoloro, se lava el precipitado con agua acidulada con SO_4H_2 unas 10 veces, se calcina y pesa el WO_3 .

En nuestro trabajo hemos empleado una técnica semejante con algunas variaciones:

Una vez llevada la muestra a 100 ml con agua destilada, se añaden 5 g de $SO_4(NH_4)_2$, 1 a 2 gotas de heliantina, y SO_4H_2 5 N hasta que vire al rojo.

El $SO_4(NH_4)_2$ tiene por objeto disminuir la adsorción de los iones Na^+ y K^+ por parte del precipitado en caso de que haya presente un exceso de álcali durante la precipitación, ya que el NH_4^+ sustituye al Na^+ y K^+ con la ventaja de que se elimina durante la calcinación evitando que se produzca error por exceso.

Luego, se agregan 20 ml de azul de metileno al 1%, pulpa de papel, 2 a 4 ml de acetato de etilo y se agita 2 minutos con la varilla.

El acetato de etilo se añade con el objeto de favorecer la floculación del precipitado evitando que pase en forma coloidal a través del filtro, este agregado es imprescindible en el caso de que la cantidad de WO_3 presente en la muestra sea baja, de lo contrario no tiene tanta importancia, pero lo añadiremos siempre con el objeto de standardizar el método.

todo.

Finalizada la agitación, se calienta a ebullición suave durante 1 minuto.

Se deja enfriar ligeramente y se filtra por filtro lento (banda azul) haciendo pasar primero el líquido sobrenadante.

El precipitado que queda se lava una vez por decantación con 50 ml de solución de lavado.

Se pasa al filtro el líquido juntamente con la mayor parte del precipitado. El resto se arrastra con 4 a 5 ml de solución de lavado.

El vaso, así como la varilla se limpian con pulpa de papel utilizándose la varilla con goma. Con pequeñas cantidades de solución de lavado, pulpa y precipitado se van pasando al filtro hasta que el vaso quede incoloro.

No conviene usar mucha pulpa de papel durante estas operaciones porque luego dificulta los lavados en el filtro.

Se lava 6 a 7 veces el precipitado con la piseta tratando de hacer caer el líquido suavemente porque el precipitado asciende fácilmente por las paredes pudiendo salir fuera del papel. Si esto ocurre, se limpia el embudo una vez hechos los lavados, con un trocito de papel de filtro que se agregará al precipitado.

Finalmente, se dobla el papel, se coloca en crisol tarado y se calcina con las mismas precauciones que se tienen en los métodos anteriores.

Se pesa el WO_3 .

Soluciones a emplear:

Solución de azul de metileno al 1%.

Solución de SO_4H_2 5 N.

Solución de lavado: solución al 5% de $SO_4(NH_4)_2$ con 2 a 3 gotas de he-liantina llevada a acidez con SO_4H_2 5 N.

Fulpa de papel de filtro:

Se prepara cortando papel de filtro preferiblemente de banda negra (se deshace más fácilmente) en pequeños trozos e hirviéndolo con HCl al 20%

durante unos minutos.

No conviene que se deshaga demasiado porque puede tapar los poros del papel de filtro, siendo además difícil de manejar en la limpieza del vaso, varilla, etc.

Se filtra y se lava con agua destilada hasta eliminar el HCl.

Investigación cualitativa de W.

En todas las determinaciones se investigó cualitativamente W presente en el filtrado:

Se recoge en tubo de ensayo delgado 5 ml del filtrado. Como el medio ya es ácido y contiene exceso de azul de metileno, se agrega solamente 2 ml de acetato de etilo y se agita fuertemente.

Se deja reposar y se observa la superficie de interfase de ambos líquidos: si hay W se producen unos reflejos de color rojo.

La observación se hace colocando detrás del tubo una superficie oscura e iluminando como se indica en la figura:



Se hace un ensayo en blanco colocando igual volumen de agua destilada, SO_4H_2 , azul de metileno y acetato de etilo y otros tubos que contengan cantidades conocidas de W, por ejemplo: 20, 50, 100, etc.

Se levantan y se bajan delante del cartón los dos tubos que se comparan y si hay W, en un momento dado, se verá aparecer el color rojo en la interfase.

Mediante éstas comparaciones se llegó a la conclusión de que los filtrados nunca contenían más de 50 de W por cada 5 ml de filtrado.

Suponiendo que el filtrado más los líquidos de lavado ocuparan un volu-

men de aproximadamente 200 ml, se tendrá una pérdida total de W de 200 a ses 0,2 mg de W.

Resultados obtenidos

Se usó la técnica indicada

Solución I
Pesos de W_0 obtenidos
para 10 ml.

0,0494 g

0,0495 g

0,0494 g

0,0494 g

0,0492 g

0,0495 g

0,0493 g

0,0493 g

Promedio: 0,0494 g

Determinación	Volumen empleado (ml)	Peso obtenido (g)	Peso teórico (g) según promedio de 10 ml.	Error absoluto (g)	Error %
a	10,06	0,0497	0,0497	±0,0000	0,0
b	10,06	0,0498	0,0497	+0,0001	0,2
c	10,06	0,0497	0,0497	±0,0000	0,0
d	10,06	0,0497	0,0497	±0,0000	0,0
e	10,06	0,0495	0,0497	-0,0002	0,4
f	10,06	0,0498	0,0497	+0,0001	0,2
g	10,06	0,0496	0,0497	-0,0001	0,2
h	10,06	0,0496	0,0497	-0,0001	0,2
i	5,00	0,0240	0,0247	-0,0007	2,8
j	5,00	0,0243	0,0247	-0,0004	1,6

k	5,00	0,0243	0,0247	- 0,0004	1,6
l	5,00	0,0245	0,0247	- 0,0002	0,6
m	5,00	0,0245	0,0247	- 0,0002	0,8
n	5,00	0,0247	0,0247	± 0,0000	0,0
o	0,20	0,0010	0,0010	± 0,0000	0,0
p	20,12	0,0996	0,0994	+ 0,0002	0,2

l m y n se hicieron con solo 5 lavados en lugar de 7 observándose que los resultados son más correctos que en los tres anteriores (con 7 lavados).

Del cuadro se deduce que las proporciones se mantienen bastante bien dentro de los errores experimentales.

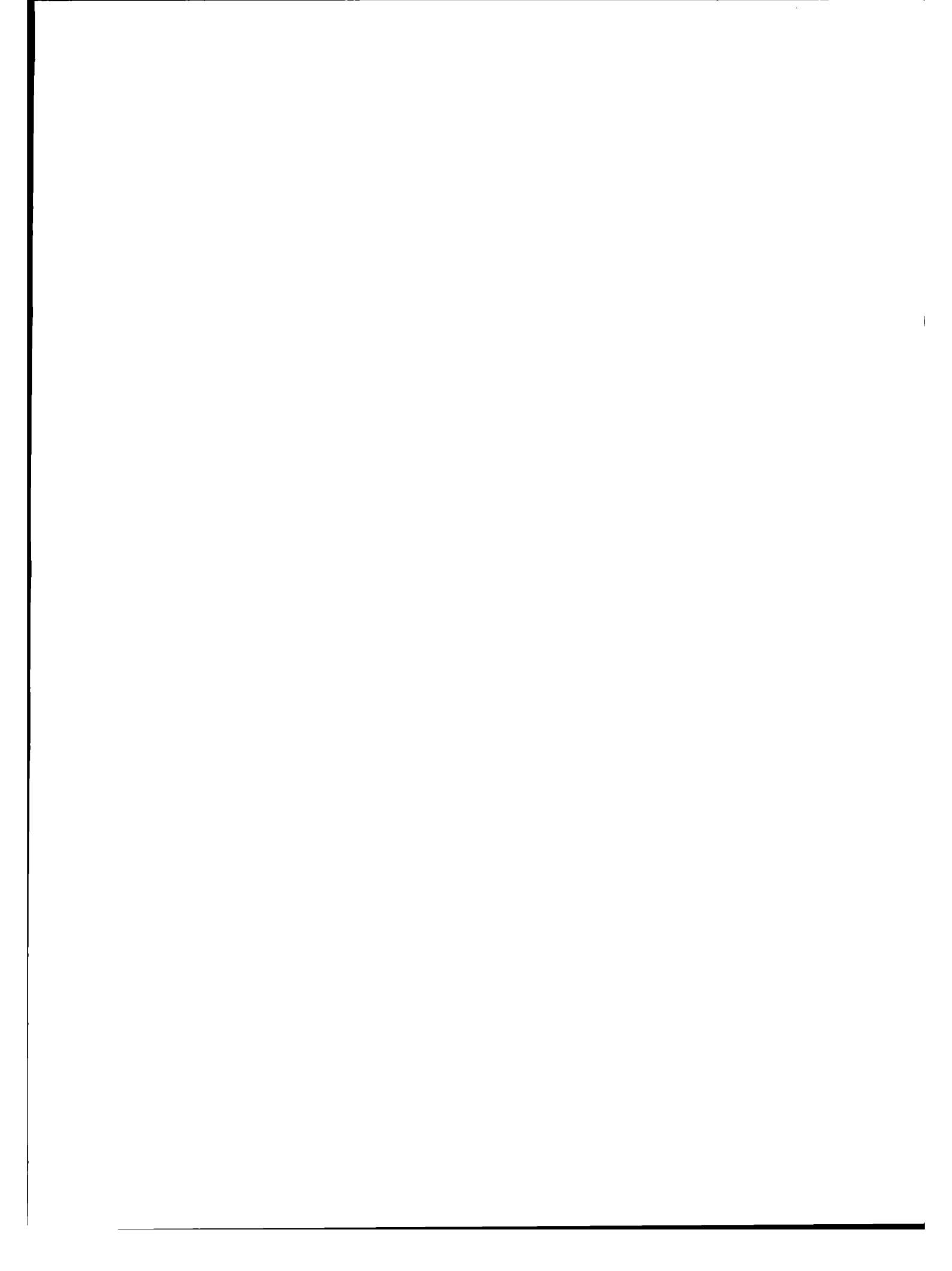
Nota: En todos los casos se ha descontado del peso obtenido el valor dado por el ensayo en blanco: 0,0002 g.

Solución II

Determinación	Volumen (ml)	Valor obtenido (g)
a	10,06	0,0511
b	10,06	0,0509
c	10,06	0,0511
d	10,06	0,0513

Promedio: 0,0511 g
(10,06 ml)

Nota: Ya ha sido descontado el valor dado por el ensayo en blanco: 0,0002 g.



0,0005 g

0,0004 g

0,0005 g

0,0006 g

Promedio: 0,0005 g.

Los valores son más altos por haberse usado un azul de metileno más impuro.

Luego:

Peso de WO_3 + cenizas: 0,0509 g (promedio)

Peso cenizas : 0,0005 g (promedio)

Peso de WO_3 : 0,0504 g (promedio)

10,06 ml ----- 0,0505 g

10,00 ml ----- 0,0501 g

concordante con el dato de tanino-antipirina queda: 0,0503 g para 10,06 ml y 0,0500 g para 10 ml.

Comparación de los valores obtenidos por los tres métodos.

Solución 10 ml.	Tanino-antipirina	Cinconina	Azul de metileno
I	0,0496 g	0,0494 g	0,0494 g
II	0,0509 g	-----	0,0508 g
III	0,0500 g	-----	0,0501 g

Nota: Los datos de tanino-antipirina son en general ligeramente más altos que los de cinconina y azul de metileno.

3) Estudio de la influencia de diferentes factores sobre los resultados obtenidos.

- a) Exceso de acidez
 - acidez sulfúrica.
 - acidez clorhídrica.
- b) Cantidad de reactivo (azul de metileno) empleado.

c) Tiempo de contacto entre los reactivos.

d) Temperatura de filtración.

e) Número de lavados en el filtro.

Cantidad de líquido que se usa en los lavados.

f) Influencia del azul de metileno en la solución de lavado.

g) Influencia de las sales de amonio.

h) Influencia del exceso de acidez.

Acidez sulfúrica: Se aplica la misma técnica descripta pero agregando distintas cantidades de SO_4H_2 5 N después del viraje al rojo de la he-
liantina.

Volumen de SO_4H_2 5 N en exceso	Volumen de sol. II o III (ml)	Valor obtenido sin exceso de ácido	Valor obtenido con exceso de ácido	Error absoluto (g)	Error %
10 ml	10,06	0,0511 g	0,0498 g	-0,0013	2,5
10 ml	10,06	0,0511 g	0,0498 g	-0,0013	2,5
5 ml	10,06	0,0511 g	0,0500 g	-0,0011	2,1
5 ml	10,06	0,0511 g	0,0501 g	-0,0010	1,9
5 ml	5,00	0,0254 g	0,0249 g	-0,0005	1,9
5 ml	5,00	0,0254 g	0,0249 g	-0,0005	1,9
5 ml	5,00	0,0254 g	0,0250 g	-0,0004	1,5
4 ml	10,06	0,0504 g	0,0495 g	-0,0009	1,7
4 ml	10,06	0,0504 g	0,0496 g	-0,0008	1,5
4 ml	10,06	0,0504 g	0,0497 g	-0,0007	1,3
3 ml	10,06	0,0511 g	0,0511 g	$\pm 0,0000$	0,0
3 ml	10,06	0,0511 g	0,0510 g	-0,0001	0,19

3 ml	10.06	0.0511 g	0.0510 g	-0.0001	0.19
3 ml	10.06	0.0511 g	0.0509 g	-0.0002	0.39

Según el cuadro: para más de 3 ml de SO_4H_2 5 N los datos son bajos.

Luego:

Se tolerará una acidez sulfúrica hasta 3 ml de SO_4H_2 5 N en aproximadamente 120 ml de solución o sea 0.12 N en SO_4H_2 .

Acidez clorhídrica: Se usa la técnica indicada pero llevando a acidez con HCl 4 N.

La solución de levado también se acidifica con HCl.

Vol. solución III (ml)	Valor teórico (g)	Valor obtenido (g)	Error absoluto (g)	Error %
10.06	0.0504	0.0491	-0.0013	2.5
10.06	0.0504	0.0482	-0.0022	4.3
10.06	0.0504	0.0490	-0.0014	2.7

Los datos son bajos e irregulares.

Análisis empleando ClNH_4 en lugar de $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ y acidificando con HCl 4 N

Vol. solución III (ml)	Valor teórico (g)	Valor obtenido (g)	Error absoluto (g)	Error %
10.06	0.0504	0.0490	-0.0014	2.7
10.06	0.0504	0.0500	-0.0004	0.79
10.06	0.0504	0.0492	-0.0012	2.3

Para comparar se hizo simultaneamente la determinación con SO_4H_2 y con $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$:

Vol. solución III (ml)	Valor teórico (g)	Valor obtenido (g)	Error absoluto (g)	Error %
10.06	0.0504	0.0502	-0.0002	0.39

Para confirmar se realizaron las siguientes experiencias comparativas entre el SO_4H_2 y el HCl .

I) Colocando en el vaso de precipitados primero la solución de tungstato luego una cantidad de HCl 4 N suficiente como para obtener 5 g de ClNH_4 (aproximadamente 23 ml), se añade una gota de heliantina y se neutraliza con NH_3 concentrado (aproximadamente 6,5 ml) hasta viraje del indicador se lleva luego a acidez con HCl 2 N.

Vol. solución III (ml)	Valor teórico (g)	Valor obtenido (g)	Error absoluto (g)	Error %
10.06	0.0504	0.0498	-0.0006	1.1

II) Como en el caso anterior, se coloca primero la solución de tungstato pero luego el NH_3 concentrado (aproximadamente 6,5 ml), se agrega la heliantina, se neutraliza con HCl 4 N hasta acidez, se lleva de nuevo a la alcalinidad con una gota de NH_3 y nuevamente a la acidez con HCl 2 N.

Vol. solución III (ml)	Valor teórico (g)	Valor obtenido (g)	Error absoluto (g)	Error %
10.06	0.0504	0.0492	-0.0012	2.3

III) Igual que I pero llevando a acidez final con SO_4H_2 5 N en lugar de HCl 2 N.

Vol. solución III (ml)	Valor teórico (g)	Valor obtenido (g)	Error absoluto (g)	Error %
10,06	0,0504	0,0504	+0,0000	0,0

IV) Igual que II pero acidificando al final con SO_4H_2 5 N.

Vol. solución III (ml)	Valor teórico (g)	Valor obtenido (g)	Error absoluto (g)	Error %
10,06	0,0504	0,0503	-0,0001	0,19

V) Se prepara la mezcla de HCl y NH_3 en las cantidades indicadas y se acidifica con SO_4H_2 .

Vol. solución III (ml)	Valor teórico (g)	Valor obtenido (g)	Error absoluto (g)	Error %
10,06	0,0504	0,0503	-0,0001	0,19

VI) Igual que V pero acidificando con HCl 5 N.

Vol. solución III (ml)	Valor teórico (g)	Valor obtenido (g)	Error absoluto (g)	Error %
10,06	0,0504	0,0494	-0,0010	1,9

VII) Usando ClNH_4 sólido o preparado por neutralización de HCl y NH_3 , llevando a acidez con HCl 0,5 N apenas virada la heliointina (ligeramente anaranjado).

Vol. solución III (ml)	Valor teórico (g)	Valor obtenido (g)	Error absoluto (g)	Error %
10,06	0,0504	0,0502	-0,0002	0,39

-

-

-

+

+

Tubo	Vol. solución II (ml)	SO ₄ H ₂ 5 N	Azul de metileno al 1%	Acetato de etilo
1	2	1 gota	1 gota	2 cc
2	2	1 gota	2 gotas	2 cc
3	2	1 gota	3 gotas	2 cc
4	2	1 gota	4 gotas	2 cc
5	2	1 gota	5 gotas	2 cc
6	2	1 gota	6 gotas	2 cc
7	2	1 gota	7 gotas	2 cc
8	2	1 gota	8 gotas	2 cc
9	2	1 gota	1 cc	2 cc
10	2	1 gota	1 cc	2 cc
11	2	1 gota	2 cc	2 cc
12	1	1 gota	2 cc	2 cc

Una vez centrados fueron filtrados y en el filtrado se buscó Pb^{2+} según el método cualitativo.

Los filtrados de 10, 11 y 12 no contenían Pb^{2+} , en cambio, los de 1 a 9 dan reacción positiva.

Luego, la cantidad necesaria de azul de metileno estará entre 0,5 y 1 cc se preparó otra serie de tubos en la siguiente forma:

Tubo	Vol. solución II (ml)	SO ₄ H ₂ 5 N	Azul de metileno al 1%	Acetato de etilo
1	3	1 gota	0,9 ml	2 cc

2	2	1 gota	0,8 ml	2 cc
3	2	1 gota	0,7 ml	2 cc
4	2	1 gota	0,6 ml	2 cc

Los tubos 1 y 2 dan filtrado azul y no contienen W.

El tubo 3 azul claro y contiene W.

El tubo 4 incoloro y contiene W.

Luego: la precipitación es cuantitativa con 0,8 ml por cada 2 ml de solución II de WO_4Na_2 .

Si consideramos que aproximadamente 1 ml de azul de metileno al 1% precipitan completamente a 2 ml de solución de tungstato, para 10 ml se necesitarán 5 ml de solución de azul de metileno.

Ensayo cuantitativo:

Se aplicó la técnica de siempre sólo que en lugar de 20 ml que se emplearon desde un principio, se usaron 5 ml de solución al 1% de azul de metileno.

Vol. solución (ml)	valor teórico (g)	valor obtenido (g)	Error absoluto (g)	Error %
10,06	0,0504	0,0498	-0,0006	1,1
10,06	0,0504	0,0479	-0,0025	4,9
10,06	0,0504	0,0500	-0,0004	0,79
10,06	0,0504	0,0486	-0,0016	3,1
10,06	0,0504	0,0490	-0,0014	2,7
5,00	0,0252	0,0249	-0,0003	1,1
5,00	0,0252	0,0250	-0,0002	0,79

Los resultados obtenidos son bajos para 10 ml de solución de WO_4Na_2 pero casi normales para 5 ml de la misma solución.

Luego que la precipitación sea cuantitativa se necesita un gran exceso de reactivo.

Se hicieron nuevos ensayos empleando:

10 ml de azul de metileno al 1% para 10 ml de solución de WO_4Na_2

5 ml " " " " " " " " " " " " " " " "

Vol. solución (ml)	Valor teórico (g)	Valor obtenido (g)	Error absoluto (g)	Error %
10.06	0.0504	0.0506	+0.0002	0.39
10.06	0.0504	0.0504	±0.0000	0.00
5.1	0.0255	0.0258	+0.0003	1.1
5.1	0.0255	0.0255	±0.0000	0.00

c) Tiempo de contacto entre los reactivos.

I) Usando la técnica corriente pero dejando pasar dos horas antes de hervir.

Durante esas dos horas se agitó con la varilla cada media hora, dos minutos.

Finalmente se sometió a ebullición continuando igual que siempre.

Vol. solución (ml)	Valor teórico (g)	Valor obtenido (g)	Error absoluto (g)	Error %
10.06	0.0504	0.0502	-0.0002	0.39
10.06	0.0504	0.0504	±0.0000	0.00

II) Agregando el azul de metileno y dejándolo en contacto con la solución de tungstato durante tres días.

Finalmente se agitó durante dos minutos y se continuó como siempre.

Vol. solución (ml)	Valor teórico (g)	Valor obtenido (g)	Error absoluto (g)	Error %
10,06	0,0504	0,0507	+0,0003	0,59
10,06	0,0504	0,0505	+0,0001	0,19

III) Para la misma cantidad de solución se probó según la técnica corriente pero suprimiendo la agitación de dos minutos después del agregado de azul de metileno.

En este caso los resultados obtenidos son normales, sin embargo no conviene suprimir la agitación con el acetato de etilo cuando las cantidades de W en la muestra son pequeñas puesto que existe el peligro que pase en forma coloidal a través del filtro.

El acetato de etilo favorece la floculación del precipitado.

Vol. solución (ml)	Valor teórico (g)	Valor obtenido (g)	Error absoluto (g)	Error %
10,06	0,0504	0,0505	+0,0001	0,19
10,06	0,0504	0,0503	-0,0001	0,19

1) Temperatura de filtración

I) Los siguientes ensayos se hicieron filtrando en frío, es decir, después de 1 minuto de ebullición se colocan los vasos de precipitado en un baño de agua enfriándose hasta temperatura ambiente. A continuación se filtró. El resto del método permaneció invariable.

Vol. solución (ml)	Valor teórico (g)	Valor obtenido (g)	Error absoluto (g)	Error %
10,06	0,0497	0,0513	+0,00016	3,2

+

+

+

+

+

+

+

+

111

+

+

+

+

+

Con la misma técnica pero con 10 lavados en el filtro el dato obtenido fué correcto.

Vol. solución (ml)	Valor teórico (g)	Valor obtenido (g)	Error absoluto (g)	Error %
10 06	0.0497	0 0498	+0 0001	0,2

e) Número de lavados en el filtro.

El número de lavados que debe efectuarse es indicado en la técnica general (6 a 7 lavados) con pequeñas cantidades de líquido cada vez.

Se ha comprobado en numerosas ocasiones que si se lava excesivamente (10 lavados o más) o con mucho líquido el peso del WO_3 es menor. Por otra parte, cuando se lava menos se obtienen datos altos.

Por lo tanto: es necesario regular la cantidad de líquido de lavado si se quieren hallar datos concordantes.

Por otra parte, si la pulpa de papel se halla muy desmenuzada se necesita mayor cantidad de líquido para arrastrarla, si en cambio los trozos son de mayor tamaño se limpia vaso y varilla con más facilidad requiriéndose menos líquido de lavado.

Si los trozos de papel resultan ser demasiado grandes (pulpa poco disgregada) éstos cubren el precipitado dificultando su lavado y los resultados son algo altos como puede apreciarse en el cuadro:

Vol. solución (ml)	Valor teórico (g)	Valor obtenido (g)	Error absoluto (g)	Error %
10 06	0,0497	0,0504	+0,0007	1,4
10 08	0.0497	0,0502	+0,0005	1

Conviene entonces, emplear pulpa medianamente desmenuzada procediendo a hacer: además del lavado por decantación con 50 ml, 3 a 4 agregados más de líquido para arrastrar el precipitado con la pulpa y finalmente

6 a 7 lavados en el filtro de manera que éste se llene cada vez hasta la mitad, dejando escurrir antes del siguiente lavado.

f) Influencia del azul de metileno en la solución de lavado.

Como se ha observado cuando las cantidades de W que se precipitan son suficientemente bajas como para producir precipitados de WO_3 menores que 30 mg y hasta 4 a 5 mg los pesos obtenidos son ligeramente bajos (hasta 3 a 4 décimas de mg) se intentó corregir este defecto usando una solución de lavado igual que la corriente pero que contenía además 2 ml de azul de metileno al 1% por litro de solución.

Los resultados fueron los siguientes:

Vol. solución (ml)	Valor teórico (g)	Valor obtenido (g)	Error absoluto (g)	Error %
10,06	0,0504	0,0506	+0,0002	0,39
10,06	0,0504	0,0504	±0,0000	0,00
5,09	0,0255	0,0253	-0,0002	0,78
5,09	0,0255	0,0255	±0,0000	0,00

Luego: el empleo de azul de metileno en la solución de lavado es indiferente.

g) Influencia de las sales de amonio.

Cuando se hace la precipitación partiendo de una solución pura de WO_4Na_2 la cantidad de álcali presente en la misma es mínima de modo que los fenómenos de adsorción del Na^+ por parte del precipitado no son notables; es por eso que en este caso, los datos obtenidos con $SO_4(NH_4)_2$ y sin él son coincidentes. Pero cuando hay mucho álcali presente es necesario el agregado de $SO_4(NH_4)_2$.

Estando presente en la solución el Na^+ y el NH_4^+ este último se adsorbe con mayor facilidad quedando el Na^+ en solución. El NH_4^+ adsorbido es eliminado durante la calcinación.

En cuanto al tipo de sal de NH_4 que debe agregarse se ha observado que es indiferente el uso de ClNH_4 o de $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ de acuerdo a lo que se ha visto durante el estudio de la influencia de la acidez donde los resultados obtenidos eran los mismos en ambos casos siempre que se acidificara con SO_4H_2 .

En numerosas ocasiones fué necesario reemplazar el $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ por ClNH_4 por falta de droga y los valores han sido siempre correctos. Por otra parte, el NO_3NH_4 tampoco molesta y puede ser utilizado en lugar de los anteriores.

Usando 5 g de NO_3NH_4 los datos obtenidos fueron:

Vol. solución (ml)	Valor teórico (g)	Valor obtenido (g)	Error absoluto (g)	Error %
10,06	0,0511	0,0512	+0,0001	0,19
10,05	0,0511	0,0513	+0,0002	0,39
10,06	0,0511	0,0511	±0,0000	0,00

Las sales de NH_4 también facilitan la coagulación del precipitado evitando que pueda quedar al estado coloidal sobre todo cuando hay pequeñas cantidades de W.

De acuerdo a los resultados encontrados se concluye: las condiciones óptimas de operación son las indicadas en la técnica descrita al principio. En cuanto a la solución de lavado puede llevar o no alcohol de metileno ya que los datos en uno y otro caso son concordantes.

4) Interferencias de los cationes más comunes.

Los cationes más importantes que pueden hallarse habitualmente presentes en la muestra de tungstato se estudiarán en el siguiente orden:

- a) Interferencia de Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Li^+ (5° grupo de cationes).
- b) Interferencia de Ca^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} (4° grupo de cationes).
- c) Interferencia de Fe^{++} , Al^{+++} , Cr^{+++} , Zn^{++} , Mn^{++} , Ni^{++} , Co^+ (3° grupo de cationes).

nes).

d) Interferencia de Cu^{++} , Zn^{++} , Sr^{+++} (algunos cationes del 2° grupo).

e) Interferencia de Ag^+ , Pb^{++} , Hg_2^{++} (1° grupo de cationes).

Discusión:

El Na^+ y el K^+ se hallan habitualmente presentes en la muestra y en grandes cantidades en el caso de que la solución de tungstato provenga de una disolución alcalina con una mezcla de CO_2Na_2 y CO_2K_2 o con Na_2O_2 . Al acidificar la solución con SO_4H_2 con el objeto de llevar al pH necesario para efectuar la precipitación con azul de metileno, los carbonatos alcalinos se descomponen dando CO_2 (que se desprende) y SO_4Na_2 y SO_4K_2 . En caso de acidificar con HCl se obtendrá igualmente CO_2 y además $ClNa$ y ClK . Si se usa HCl se tendrá en cuenta que una vez virada la heliantina al rojo se volverá a alcalinidad con NH_3 y luego a acidez final con SO_4H_2 5 N si se quieren obtener buenos datos.

Sodio:

A la solución pura de WO_4Na_2 , además de agregarle como siempre el $SO_4(NH_4)_2$, se le añaden 5 g de SO_4Na_2 (un gran exceso) que corresponden a 1,62 g de Na^+ y se sigue la técnica corriente. En este caso, se lavó 10 veces en el filtro para eliminar el exceso de álcali presente.

Resultados obtenidos:

Vol. solución (ml)	Valor teórico (g)	Valor obtenido (g)	Error absoluto (g)	Error %
10,06	0,0497	0,0500	+0,0003	0,6
10,06	0,0497	0,0500	+0,0003	0,6
10,06	0,0497	0,0499	+0,0002	0,4
10,06	0,0497	0,0498	+0,0001	0,2

El color de los precipitados es amarillo, pero algo más pardo que los provenientes de la solución pura.

1

2

+

+

3

4

-

-

5

6

7

8

9

10

11

Magnesio:

Para estudiar la interferencia del Mg. se agregan a la solución 5 g de $Cl_2Mg \cdot 6 H_2O$ que corresponden a 0.09 g de Mg.

Vol. solución (ml)	Valor teórico (g)	Valor obtenido (g)	Error absoluto (g)	Error %
10.06	0.0511	0.0516	+0.0005	0.97
10.06	0.0511	0.0515	+0.0004	0.78
10.06	0.0511	0.0514	+0.0003	0.58
10.06	0.0511	0.0515	+0.0004	0.78

Los datos obtenidos son ligeramente altos pero hay que tener en cuenta el gran exceso de sal de Mg presente que se adsorbe (aunque sea en pequeña proporción) sobre el precipitado.

El color que presentan los precipitados es semejante al que se obtiene con sales alcalinas.

4° grupo:

Calcio:

Para estudiar la interferencia del Ca, se reemplaza el $SO_4(NH_4)_2$ por $ClNH_4$ por ser el SO_4Ca lo bastante insoluble como para molestar en la determinación, pero pueden usarse para acidificar dos o tres gotas del SO_4H_2 5 N sin que precipite el SO_4Ca . Si fuera necesario una mayor cantidad de ácido para neutralizar, conviene acidificar con HCl, volver a alcalinidad con NH_3 y luego llevar a acidez final con SO_4H_2 5 N.

Se añaden a la solución, 3 g de Cl_2Ca que corresponden a 1.08 g de Ca. El resto de la técnica queda invariable. En esas condiciones los resultados obtenidos son los siguientes:

Vol. solución (ml)	Valor teórico (g)	Valor obtenido (g)	Error absoluto (g)	Error %
10,06	0,0504	0,0503	-0,0001	0,19
10,06	0,0504	0,0502	-0,0002	0,39

Empleando 2 g de Cl_2Ca que corresponden a 0,72 g de Ca, los resultados son similares:

Vol. solución (ml)	Valor teórico (g)	Valor obtenido (g)	Error absoluto (g)	Error %
10,06	0,0504	0,0503	-0,0001	0,19
10,06	0,0504	0,0502	-0,0002	0,39

Empleando 3 g de Cl_2Ca y ClNH_4 en lugar de $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ como en los casos anteriores pero acidificando con HCl en lugar de SO_4H_2 los datos son bajos e irregulares como puede observarse a continuación:

Vol. solución (ml)	Valor teórico (g)	Valor obtenido (g)	Error absoluto (g)	Error %
10,06	0,0504	0,0496	-0,0008	1,5
10,06	0,0504	0,0499	-0,0005	0,99
10,06	0,0504	0,0494	-0,0010	1,9
10,06	0,0504	0,0492	-0,0012	2,3

Los resultados bajos se deben al ácido clorhídrico y no al efecto del Ca. Los precipitados obtenidos son de color amarillo verdoso.

astroncio:

El Sr se comporta de manera semejante al Ca, así, cuando se precipita en

presencia de ClNH_4 y SO_4H_2 (dos o tres gotas) los datos son normales, en cambio, en presencia de ClNH_4 y acidificando con HCl se obtienen errores por defecto (no muy pronunciados).

Vol. solución (ml)	Valor teórico (g)	Valor obtenido (g)	Error absoluto (g)	Error %
10,06	0,0504	0,0504	$\pm 0,0000$	0,00
10,06	0,0504	0,0503	-0,0001	0,19
10,06	0,0504	0,0500	-0,0004	0,79
10,06	0,0504	0,0499	-0,0005	0,99

En las dos primeras determinaciones se utilizó SO_4H_2 para acidificar y en las dos últimas HCl . Se agregó sal de Sr en forma de $\text{Cl}_2\text{Sr} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

En la 1ª determinación 0,1 g (0,032 g de Sr^{++}).

En la 2ª determinación 0,2 g (0,064 g de Sr^{++}).

En la 3ª y 4ª determinaciones 0,5 g (0,160 g de Sr^{++}).

Bario:

En el estudio de la interferencia del Ba, se presenta el problema de que si se usa SO_4H_2 para acidificar, precipita SO_4Ba por ser muy insoluble (se observa que al acidificar con SO_4H_2 estando presente el Cl_2Ba la solución se enturbia) y los datos obtenidos son muy altos; si en cambio se acidifica con HCl los valores son irregulares y generalmente bajos por la acción propia del mismo.

Usando 3 g de $\text{Cl}_2\text{Ba} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (que corresponden a 1,68 g de Ba^{++}) y HCl se obtiene:

Vol. solución (ml)	Valor teórico (g)	Valor obtenido (g)	Error absoluto (g)	Error %
10,06	0,0504	0,0501	-0,0003	0,59

017

8

11
12

13
14

15

16

17

18

19

20

21

22

23

24

25

26

01-0

Cl_3Fe (g)	Fe (g)	Volumen solución (ml)	Valor teórico (%)	Valor obtenido (%)	Error absoluto (%)	Error *
5,000	1,71	10,06	0,0511	0,1052	+0,1241	281,9
5,000	1,71	10,06	0,0511	0,1302	+0,1292	252,8
1,000	0,34	10,06	0,0511	0,1558	+0,1047	204,6
1,000	0,34	10,06	0,0511	0,2284	+0,1872	346,5
0,100	0,034	10,06	0,0504	0,0547	+0,0143	28,3
0,200	0,068	10,06	0,0504	0,0957	+0,0453	89,8
0,010	0,0034	10,06	0,0504	0,0500	+0,0004	0,79
0,005	0,0017	10,06	0,0504	0,0507	+0,0003	0,59
0,003	0,001	10,06	0,0504	0,0504	$\pm 0,0000$	0,00
0,002	0,0003	10,06	0,0504	0,0503	-0,0001	0,19

Por lo que se observa en el cuadro puede apreciarse que el Fe interfiere fuertemente aún en cantidades pequeñas ya que recién con 2 ó 3 mg de Cl_3Fe se obtienen datos correctos.

Los precipitados son rojos y presentan el aspecto del Fe_2O_3 .

Los que provienen de soluciones de tungstato con pequeña cantidad de Fe son de color amarillo apenas rojizo.

Aluminio:

El Al es fácil hallarlo presente en muestras de minerales de W por ser muy abundante en la naturaleza.

Lo mismo que para el Fe, se ensayó con distintas cantidades de Al como $(\text{SO}_4)_2\text{Al}_2$ hasta obtener resultados correctos:

$(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2$ (g)	Al (g)	Volumen solución (ml)	Valor teórico (g)	Valor obtenido (g)	Error absoluto (g)	Error %
5.00	0.79	10.06	0.0511	0.0719	+0.0208	40.7
5.00	0.79	10.06	0.0511	0.0716	+0.0205	40.1
0.50	0.079	10.06	0.0504	0.0510	+0.0006	1.1
0.20	0.032	10.06	0.0504	0.0507	+0.0003	0.59

Los precipitados son blancos en los dos primeros casos en que la cantidad de Al presente es grande y de color amarillo (normal) en los dos últimos.

De esto se deduce que cantidades menores que 200 mg de $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2$ presentes en aproximadamente 100 ml de solución no molestan. Luego, el Al interfiere en proporción mucho menor que el Fe.

Cromo:

Se usaron distintas cantidades de Cr como $(\text{SO}_4)_3\text{Cr}_2 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ utilizando la técnica corriente. Los resultados obtenidos son los que siguen:

$(\text{SO}_4)_3\text{Cr}_2 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ (g)	Cr (g)	Volumen solución (ml)	Valor teórico (g)	Valor obtenido (g)	Error absoluto (g)	Error %
2.00	0.255	10.06	0.0504	0.0151	-0.0353	70
2.00	0.255	10.06	0.0504	0.0296	-0.0208	41.3
0.2	0.025	10.06	0.0504	0.0466	-0.0038	7.5
0.1	0.012	10.06	0.0504	0.0460	-0.0064	12.6

Los precipitados presentan un aspecto esponjoso y son de color pardo, mezclados con partículas de WO_3 de aspecto normal.

En las dos primeras determinaciones la proporción de WO_3 con respecto al resto del precipitados es pequeña, mientras que en la tercera y cuarta es mucho mayor.

Se hicieron ensayos colocando solución de sal de Cr en un tubo con una gota de SO_4H_2 5 N, al agregar el azul de metileno al 1%, se observó la formación de un abundante precipitado que se adhiere a las paredes del tubo. Por consiguiente los resultados que puedan obtenerse serán siempre erróneos ya que el Cr precipita independientemente con el azul de metileno y este precipitado se suma al de tungstato de azul de metileno. Además se forman complejos entre el Cr y el W lo que impide que este último precipite cuantitativamente. Es por esto que los resultados obtenidos aún con pequeñas cantidades de Cr son muy bajos.

Zinc:

Se usaron diferentes cantidades de sal de zinc: $Cl_2Zn \cdot 2 H_2O$

$Cl_2Zn \cdot 2H_2O$ (g)	Zn (g)	Volumen solución (ml)	Valor teórico (g)	Valor obtenido (g)	Error absoluto (g)	Error %
2.00	0.758	10.06	0.0504	0.0544	+0.0040	7.9
2.00	0.758	10.06	0.0504	0.0546	+0.0042	8.3
0.5	0.190	10.06	0.0504	0.0510	+0.0006	1.1
0.2	0.0758	10.06	0.0504	0.0504	±0.0000	0.0

Se observa que cantidades menores de 0.2 g de $Cl_2Zn \cdot 2 H_2O$ dan valores normales.

El aspecto de los precipitados es semejante al del WO_3 puro

Manganeso:

Se usó como sal de Mn el Cl_2Mn

Cl_2Mn (g)	Mn (g)	Volumen solución (ml)	Valor teórico (g)	Valor obtenido (g)	Error absoluto (g)	Error %
3,00	0,853	10,06	0,0511	0,0518	+0,0007	1,3
3,00	0,853	10,06	0,0511	0,0519	+0,0008	1,5
2,00	0,555	10,06	0,0511	0,0511	±0,0000	0,0
2,00	0,555	10,06	0,0511	0,0515	+0,0004	0,78

Los resultados son ligeramente altos, pero teniendo en cuenta la cantidad de Mn agregada, debe suponerse que el exceso observado se debe a adsorción de la sal presente por parte del precipitado.

Los precipitados son amarillos pero algo más pardos que los normales.

Níquel:

La sal empleada fué: $\text{SO}_4\text{Ni} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$.

$\text{SO}_4\text{Ni} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (g)	Ni (g)	Volumen solución (ml)	Valor teórico (g)	Valor obtenido (g)	Error absoluto (g)	Error %
2,00	0,418	10,06	0,0511	0,0517	+0,0006	1,1
2,00	0,418	10,06	0,0511	0,0515	+0,0004	0,78
2,00	0,418	10,06	0,0511	0,0518	+0,0007	1,3
2,00	0,418	10,06	0,0511	0,0518	+0,0007	1,3

Los resultados son análogos a los del Mn.

Cobalto:

Se empleó como sal de Co el $\text{Cl}_2\text{Co} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

$\text{Cl}_2\text{Co} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)	Co (g)	Volumen solución (ml)	Valor teórico (g)	Valor obtenido (g)	Error absoluto (g)	Error %
2.00	0.495	10.06	0.0511	0.0517	+0.0006	1.1
2.00	0.495	10.06	0.0511	0.0519	+0.0008	1.5
2.00	0.495	10.06	0.0511	0.0514	+0.0003	0.58
2.00	0.495	10.06	0.0511	0.0514	+0.0003	0.58

Los valores son también ligeramente altos (debido a la adsorción por el gran exceso de sal presente).

2° grupo:

Cobre:

Se hicieron ensayos añadiendo a la solución de tungstato diferentes cantidades de $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

$\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (g)	Cu (g)	Volumen solución (ml)	Valor teórico (g)	Valor obtenido (g)	Error absoluto (g)	Error %
1.00	0.257	10.06	0.0504	0.0520	+0.0016	3.1
0.50	0.128	10.06	0.0504	0.0512	+0.0008	1.5
0.50	0.128	10.06	0.0504	0.0510	+0.0006	1.1
0.20	0.051	10.06	0.0504	0.0505	+0.0001	0.19

Los resultados, algo altos, que se observan, son debidos a adsorción.

Estaño:

Puede encontrarse como Sn^+ y Sn^{+++} .

El Sn^+ produce la reducción de W a valencias menores.

El Sn^{+++} es un precipitado con la solución de tungstato y $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ al pH.

+

+

+

++

++

+++

+++

+++

++

	A ⁺	
5° <u>gradi</u>	A ⁺	no interferen
	B ⁺	
	C ⁺	
	D ⁺	
4° <u>gradi</u>	E ⁺	interferen
	F ⁺	
	G ⁺	
	H ⁺	
3° <u>gradi</u>	I ⁺	no interfer
	J ⁺	
	K ⁺	
	L ⁺	
2° <u>gradi</u>	M ⁺	no interfer
	N ⁺	
	O ⁺	
1° <u>gradi</u>	P ⁺	
	Q ⁺	

Nota: Del 1° gr A⁺ B⁺ C⁺ D⁺ E⁺ F⁺ G⁺ H⁺ I⁺ J⁺ K⁺ L⁺ M⁺ N⁺ O⁺ P⁺ Q⁺ R⁺ S⁺ T⁺ U⁺ V⁺ W⁺ X⁺ Y⁺ Z⁺

a) Interferenza in un sistema di fenditure

Se $d \sin \theta = m \lambda$ allora: $\sin \theta = \frac{m \lambda}{d}$

se

$d \sin \theta = m \lambda$

se θ

si ottiene

-

-

+

+

-

+

+

+

+

+

-

-

-

-

1071

8

9

10

0.000

+

+

0.000

0

De los valores obtenidos se deduce que los boratos no interfieren.

Silicatos:

Los silicatos se hallan comunmente en los muestras que provienen de minerales de tungsteno ya que la sílice acompaña siempre a los minerales en la naturaleza.

Se preparó SiO_2Na_2 a partir de SiO_2 precipitada (0.4 g de SiO_2) fundiendola con una mezcla de 2 g de CO_2Na_2 y 2 g de CO_2K_2 anhidros.

La fusión se llevó a cabo en crisol de Pt utilizando soplete y se continuó hasta obtener una mezcla fundida completamente límpida. Se dejó enfriar.

Finalmente se trató el contenido del crisol con agua caliente calentando suavemente en vaso de precipitados.

La operación se continuó hasta disolución.

Se pasó la solución obtenida a un matraz aforado de 100 ml. se lavó bien vaso, varilla etc y se llevaron los líquidos de lavado al matraz.

La solución, una vez fría, se diluyó a 100 ml. De ella se tomaron 4 porciones de 25 ml cada una correspondientes a 0.1 g de SiO_2 .

La solución de tungstato conteniendo los 25 ml de solución de SiO_2Na_2 se llevó a aproximadamente 100 ml.

Al agregar el $SO_4(NH_4)_2$ por indicarlo la técnica, se observó que en esas condiciones se produce la precipitación de la SiO_2 , por influencia de la sal de amonio. La SiO_2 precipitada se filtró, lavándola varias veces con agua destilada caliente. En el filtrado se continuó con el método.

Los resultados obtenidos fueron un poco altos lo que indica que algo de SiO_2 quedó en solución cuando se precipitaba de WO_3 .

Vol. solución (ml)	Valor teórico (g)	Valor obtenido (g)	Error absoluto (g)	Error %
10.06	0.0504	0.0514	+0.0010	1.9
10.06	0.0504	0.0518	+0.0014	2.7

+ 0

+

3.0

1.0

=

1

S

1

1.0

=

A

1.0 1.0 1.0

1.0
(1.0)

V

1.0 1.0 1.0

1.0
1.0
1.0

1.0

1.0

1.0

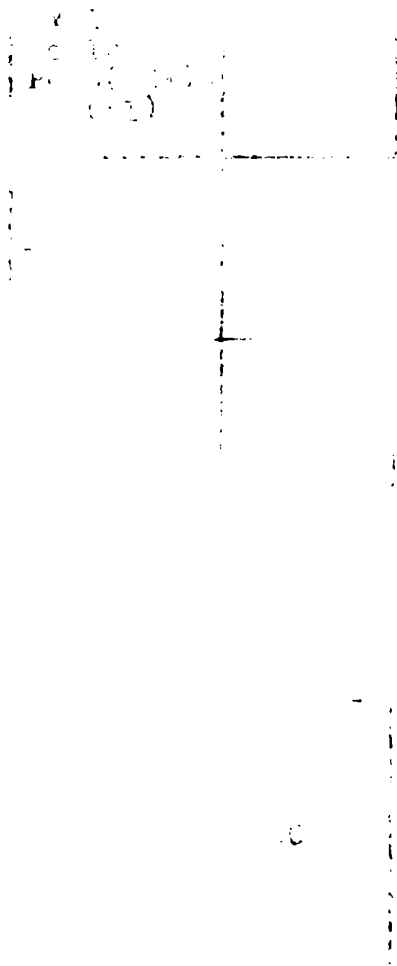
+ 1.0

+ 1.0

+ 1.0

+ 1.0

101



+
+
+0

+
+ 0.001
+ 0.001
+ 0.001
+
+

5	50	10,06	0,0504	0,0533	+0,0029	5,7
2	20	10,06	0,0504	0,0517	+0,0013	4,5
2	20	10,06	0,0504	0,0528	+0,0024	4,9
2	20	10,06	0,0504	0,0530	+0,0026	5,1
2	20	10,06	0,0504	0,0530	+0,0026	5,1
1	10	10,06	0,0504	0,0525	+0,0021	4,1
1	10	10,06	0,0504	0,0524	+0,0020	3,9
0,1	1	10,06	0,0504	0,0509	+0,0005	0,99
0,1	1	10,06	0,0504	0,0511	+0,0007	1,3
0,05	0,5	10,06	0,0504	0,0505	+0,0002	0,39
0,05	0,5	10,06	0,0504	0,0504	±0,0000	0,00
0,01	0,1	10,06	0,0504	0,0504	±0,0000	0,00
0,01	0,1	10,06	0,0504	0,0503	-0,0001	0,19

Se observa que aún con cantidades muy pequeñas de fosfato los datos son altos.

Los precipitados obtenidos son de color verde tanto más oscuro cuanto mayor es la proporción de P_2O_5 .

Para menor cantidad de P_2O_5 el precipitado es amarillo apenas verdoso.

Se intentó eliminar la interferencia del fosfato por diferentes métodos:

- a) Por redisolución del precipitado con H_2O y reprecipitación.
- b) Por redisolución del precipitado con $CaCl_2$ y reprecipitación.
- c) Por acidificación previa de la solución de tungstato con 3 ml en exceso de SO_4H_2 .5 N (cantidad de ácido que tolera el método).

a) Técnica de redisolución con NH_3 .

Se aplica la técnica de siempre a la solución de tungstato a la que se le agregado una determinada cantidad de fosfato. Una vez filtrado el precipitado se vuelve este al vaso agitando el arrastre del mismo con chorros de agua caliente dirigidos hacia el filtro.

Se finaliza la operación cuando se ha eliminado casi completamente el precipitado. Si se efectúa la operación inmediatamente después de filtrar el desarenamiento resulta ser fácil, de lo contrario el trabajo requiere mayor tiempo.

Esta técnica debe realizarse con gran cuidado, para evitar pérdidas.

El papel con pequeña cantidad de precipitado adherido se quema para eliminarla suerte y pasarla como WO_3 puro considerando que la cantidad de P_2O_5 retenido es despreciable.

El precipitado vuelto al vaso se trata con 10 ml de NH_3 concentrado. Se calienta luego suavemente para conseguir la total disolución del mismo y se hierve 1 minuto. Se deja enfriar y se neutraliza con SO_4H_2 5 N.

Ante se ha hecho un ensayo para calcular aproximadamente la cantidad de SO_4H_2 5 N necesaria para neutralizar los 10 ml de NH_3 concentrado usando heliantina como indicador.

Se añade un poco menos del volumen calculado y se suca con una varilla fina una gota del líquido del vaso, colocándose sobre un pequeño trozo de papel de filtro sobre el que se ha depositado previamente una gota de heliantina 0.1% diluida 1:5. Hecho la prueba se lleva el papel al vaso. Si el líquido es alcalino se continúa agregando ácido gota a gota hasta conseguir acidificar probando la acidez cada dos o tres gotas por el mismo método.

Si el líquido fuera ácido se añade NH_3 hasta alcalinizar y luego ácido hasta viraje del indicador.

Se lleva la solución a aproximadamente 100 ml se añade el $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$, 2 ml de azul de metileno si hace falta pulpa de papel y el acetato de esta. lo continuándose el método como siempre.

Al peso de WO_3 obtenido se suma el proveniente del papel calcinado aparte, nota. También puede procederse así: se calcina el papel con algo de precipitado adherido en alcohol terado, y sin pesarlo se calcina en el mismo el precipitado que ha sufrido la redisolución. Al final se pesa la suma de los dos.

Los resultados obtenidos por la técnica antes descrita son los siguientes:

Volumen solución $PCl_4H(NH_4)_2$ (ml)	Peso de P_2O_5 (mg)	Volumen solución WO_4Na_2 (ml)	Promedio valor obtenido sin redisolver (g)	Valor obtenido redisolviendo (g)	Error absoluto (g)	Error %
2	20	10,06	0,0529	0,0528	-0,0001	0,18
2	20	10,06	0,0529	0,0525	-0,0004	0,75
1	10	10,06	0,0525	0,0513	-0,0012	2,2
1	10	10,06	0,0525	0,0512	-0,0007	1,3

Se observa que el método de redisolución por NH_3 no es efectivo ya que los valores si bien más bajos, son debidos muy probablemente a pérdidas mecánicas.

A esta conclusión contribuyeron no sólo las determinaciones citadas, sino también las que a continuación se indican:

Empleando 30 ml de NH_3 diluido 1:1 en lugar de 10 ml del concentrado (se consideró que un mayor volumen era más eficiente para cubrir todo el precipitado):

Volumen solución $PCl_4H(NH_4)_2$ (ml)	Peso de P_2O_5 (mg)	Volumen solución WO_4Na_2 (ml)	Promedio valor obtenido sin redisolver (g)	Valor obtenido redisolviendo (g)	Error absoluto (g)	Error %
2	10	10,06	0,0529	0,0523	-0,0006	1,1

2	20	10,06	0,0528	0,0528	-0,0001	0,18
1	10	10,06	0,0525	0,0524	-0,0001	0,19

Los resultados son similares a los anteriores.

También se practicó el método haciendo dos redisoluciones con NH_3 en lugar de una:

Volumen solución $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$ (ml)	Peso de P_2O_5 (mg)	Volumen solución WO_4Na_2 (ml)	Promedio valor obtenido sin redisolverse (g)	Valor obtenido redisolviendo (g)	Error absoluto (g)	Error %
2	20	10,06	0,0529	0,0525	-0,0004	0,75
2	20	10,06	0,0529	0,0523	-0,0006	1,1
2	20	10,06	0,0529	0,0520	-0,0009	1,7

De los resultados obtenidos se deduce que la técnica de dos redisoluciones con NH_3 tampoco ha permitido eliminar la interferencia.

b) Técnicas de redisolución con CO_3Na_2 .

También en este caso se determina aparte que volumen de SO_4H_2 5 N se necesita para neutralizar el CO_3Na_2 .

Al agregar el SO_4H_2 calculado debe tenerse la precaución de evitar salpicaduras por efecto del CO_2 que se desprende.

Una vez regulada la acidez se continúa con el método.

Volumen solución $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$ (ml)	Peso de P_2O_5 (mg)	Volumen solución WO_4Na_2 (ml)	Promedio valor obtenido sin redisolverse (g)	Valor obtenido redisolviendo (g)	Error absoluto (g)	Error %
2	20	10,06	0,0529	0,0529	$\pm 0,0000$	0,00
2	20	10,06	0,0529	0,0527	-0,0002	0,37

Los datos experimentales indican que la redisolución con CO_2Na_2 tampoco es efectiva para eliminar la interferencia de fosfatos.

c) Acidificación previa de la solución de tungstato con 3 ml en exceso de SO_4H_2 5 N.

Cuando se estudió la influencia de la acidez sulfúrica, se llegó a la conclusión de que se toleraban hasta 3 ml en exceso de SO_4H_2 5 N para aproximadamente 100 ml de solución.

Se pensó entonces que haciendo la precipitación de tungstato en presencia de fosfatos, en un medio con dicha acidez máxima podría ser probable que se obtuvieran datos más correctos.

Los resultados experimentales fueron los siguientes:

Volumen solución de fosfato (ml)	Peso de P_2O_5 (mg)	Volumen solución de tungstato	Promedio valores obtenidos sin exceso de ácido (g)	Valor obtenido con 3 ml de ácido en exceso (g)	Error absoluto (g)	Error %
1	10	10,06	0,0525	0,0522	-0,0003	0,57
1	10	10,06	0,0525	0,0521	-0,0004	0,76
2	20	10,06	0,0529	0,0522	-0,0007	1,3
2	20	10,06	0,0529	0,0520	-0,0009	1,7
0,1	1	10,06	0,0510	0,0507	-0,0003	0,58
0,1	1	10,06	0,0510	0,0508	-0,0002	0,39

Se observa que si bien los resultados son más bajos, no resuelven el problema de la interferencia de los fosfatos.

En los tres casos (a, b y c) el color del WO_3 es variable que indica la impurificación con P_2O_5 . El color es tanto más oscuro cuanto mayor es la proporción de fosfato agregado a la solución de tungstato.

Tratamiento de la solución de tungstato con el producto

de la fusión: CO_2 diaz CO_2K_2 CNK .

Se pesan 2.5 g de CO_2K_2

CO_2 .

2.5 g de CNK

Se coloca en crisol de porcelana grande o mejor en cápsula de porcelana empleando mortero o molero con lixa fuerte hasta que la masa finisca.

Después de la fusión se deja enfriar hasta temperatura ambiente. El producto de la fusión se va disolviendo por el agregado de pequeñas porciones de agua destilado y calentamiento suave.

Cada una de las porciones se va haciendo pasar a un matraz aforado de 250 ml con ayuda de varilla y embudo.

Finalizada la disolución se lava bien cápsula, varilla, embudo con agua destilado. Se deja enfriar y se lleva a volumen.

De esta solución se toman distintas cantidades y se agregan la solución de tungstato llevando en cada caso a reacción débil con SO_2H_2 5 N. Se continúa la técnica como siempre.

Resultados obtenidos

Volúmen solución producto fusión (ml)	Volúmen solución de tungstato (ml)	Valor teórico (g)	Valor obtenido (g)	Error absoluto (g)	Error %
30	10.06	0.0504	0.0501	-0.0003	0.59
20	10.06	0.0504	0.0502	-0.0002	0.39
30	10.06	0.0504	0.0506	+0.0002	0.79
50	10.06	0.0504	0.0507	+0.0003	0.59
50	10.06	0.0504	0.0506	+0.0002	0.39

Los valores son normales lo cual significa que si el mineral de tungsteno fuera sometido a una fusión con CO_2Na_2 - CO_2K_2 - CNK no se alterarían los resultados.

Tratamiento del tungstato con SO_4H_2 y HF
y posterior fusión con CO_2Na_2

Muy a menudo, los minerales de W que contienen como impureza a la sílice, deben sufrir un tratamiento con SO_4H_2 y HF, con el objeto de eliminarla, y luego una fusión alcalina para pasar el ácido tungstico precipitado a tungstato de sodio.

Conviene entonces saber si durante este tratamiento el tungstato puede sufrir alteraciones que impidan luego su precipitación cuantitativa por el método del azul de metileno.

La experiencia se realiza colocando en un crisol de Pt un volumen conocido de la solución de tungstato de sodio. Se evapora muy suavemente sobre baño hasta casi sequedad. Se añaden 5 ml de SO_4H_2 (1:1) y 5 ml de HF. se evapora sobre baño de arena hasta vapores sulfúricos, se deja enfriar y se agregan otros dos o tres ml de SO_4H_2 calentando nuevamente sobre baño de arena hasta densos vapores de SO_3 . Se repite este último tratamiento. En esas condiciones todo el HF ha sido eliminado. La última vez se evapora a sequedad observándose que queda el ácido tungstico amarillo en el fondo del crisol.

el residuo seco se funde con aproximadamente 4 g de CO_2Na_2 anhidro hasta obtener un producto de fusión completamente limpio. Se deja enfriar y una vez frío se disuelve agregando pequeñas cantidades de agua destilada y calentando cada vez. Cada una de estas porciones se van pasando con ayuda de una varilla a un pequeño vaso de precipitados.

Una vez disuelto todo, se lava varias veces el crisol con agua destilada caliente.

Los líquidos de lavado se agregan al contenido del vaso.

Se filtra a través de filtro rápido con el objeto de eliminar el pequeño depósito de óxido férrico presente (debido a impurezas de los reactivos)

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

±

-

+

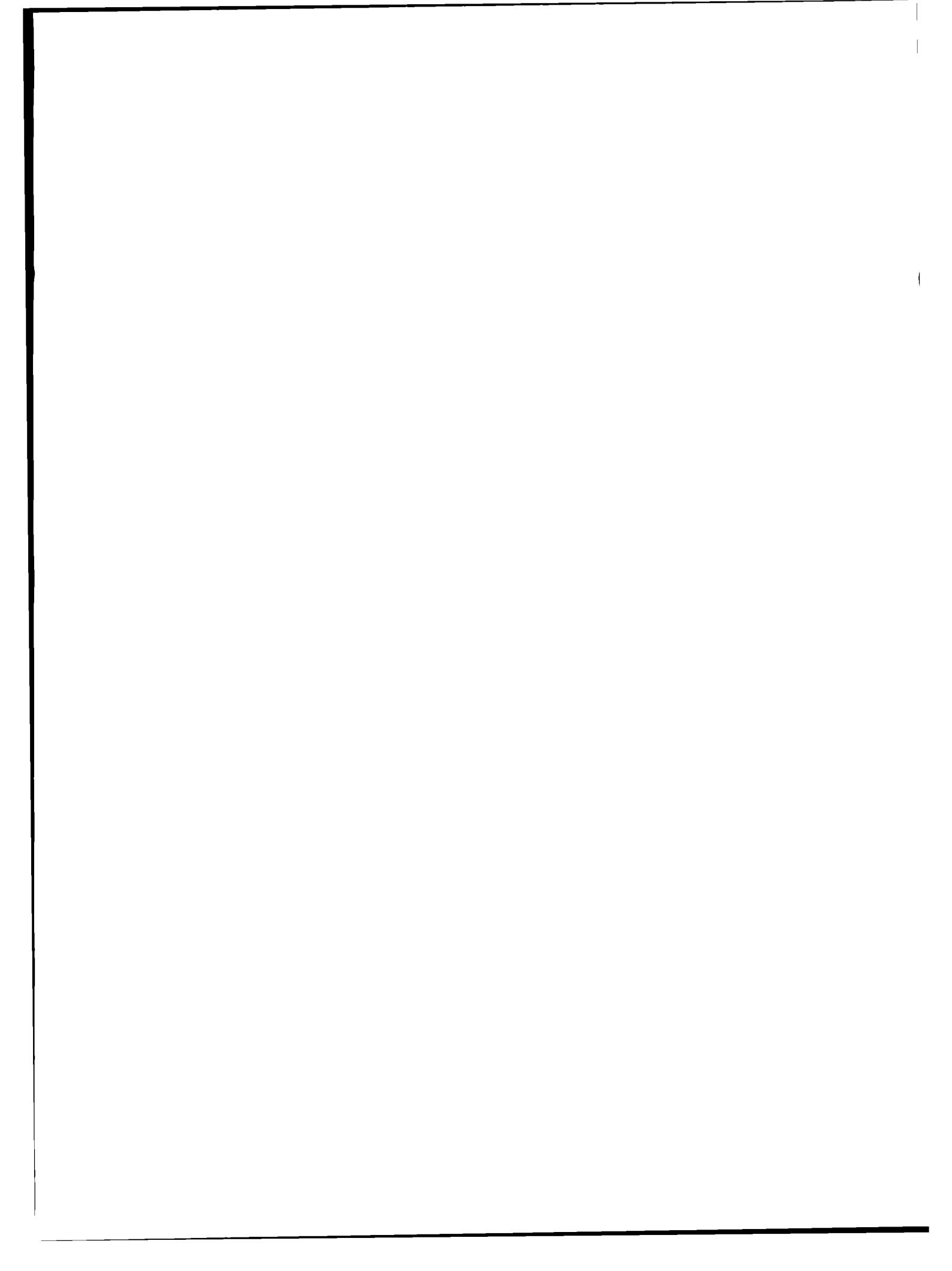
-

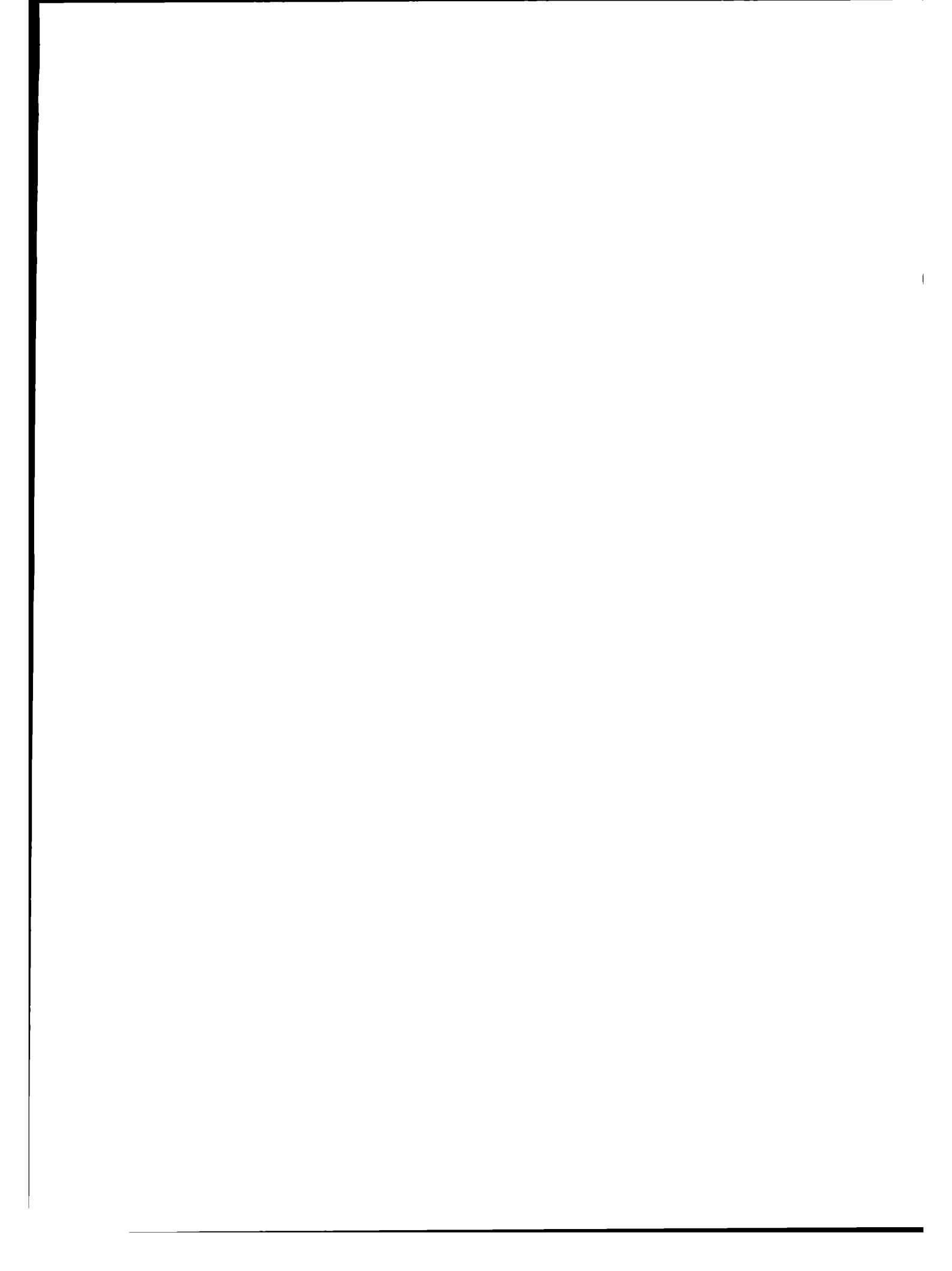
+

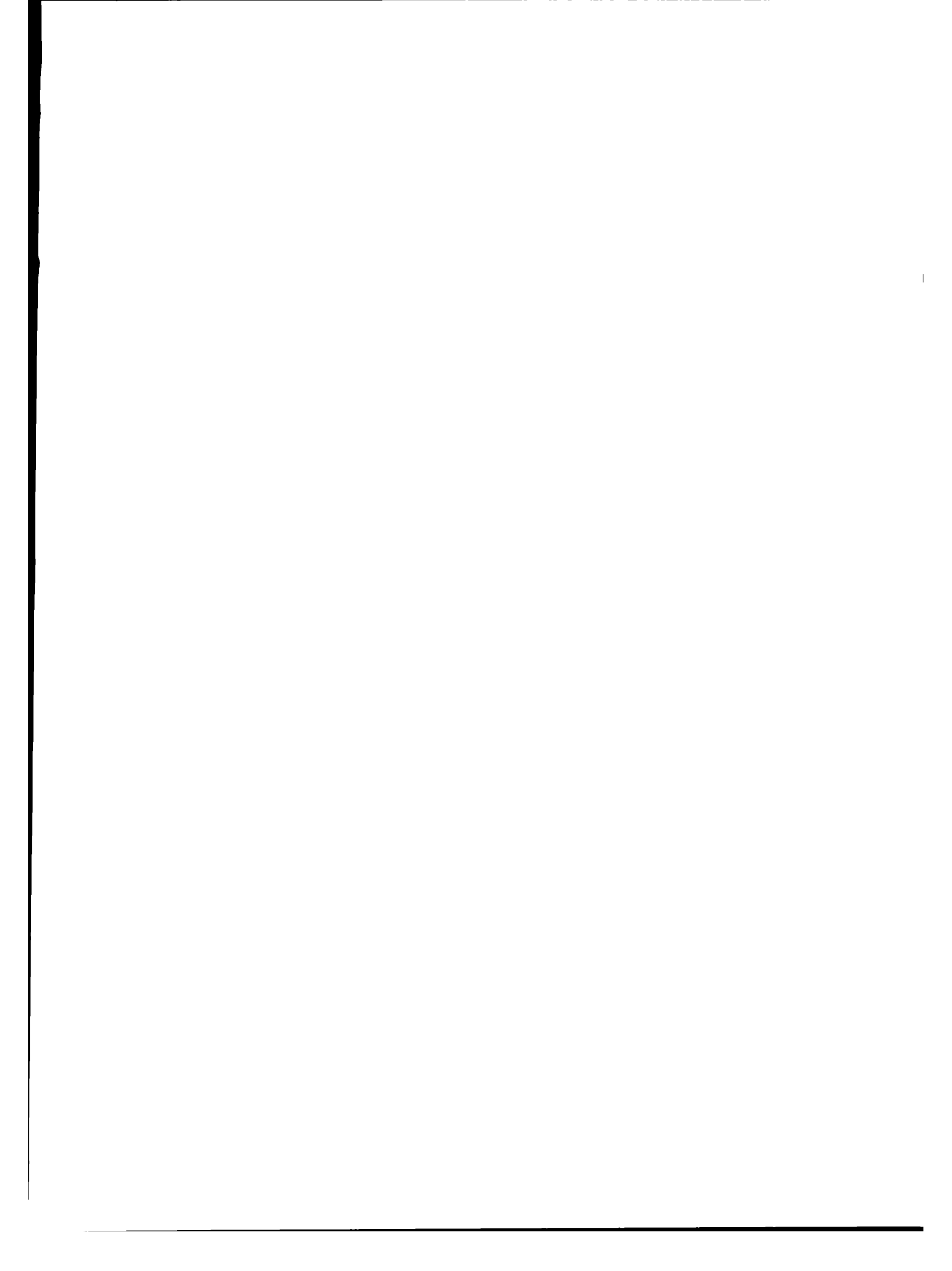
-

-

-







++
+++ +++ +++
++++

++

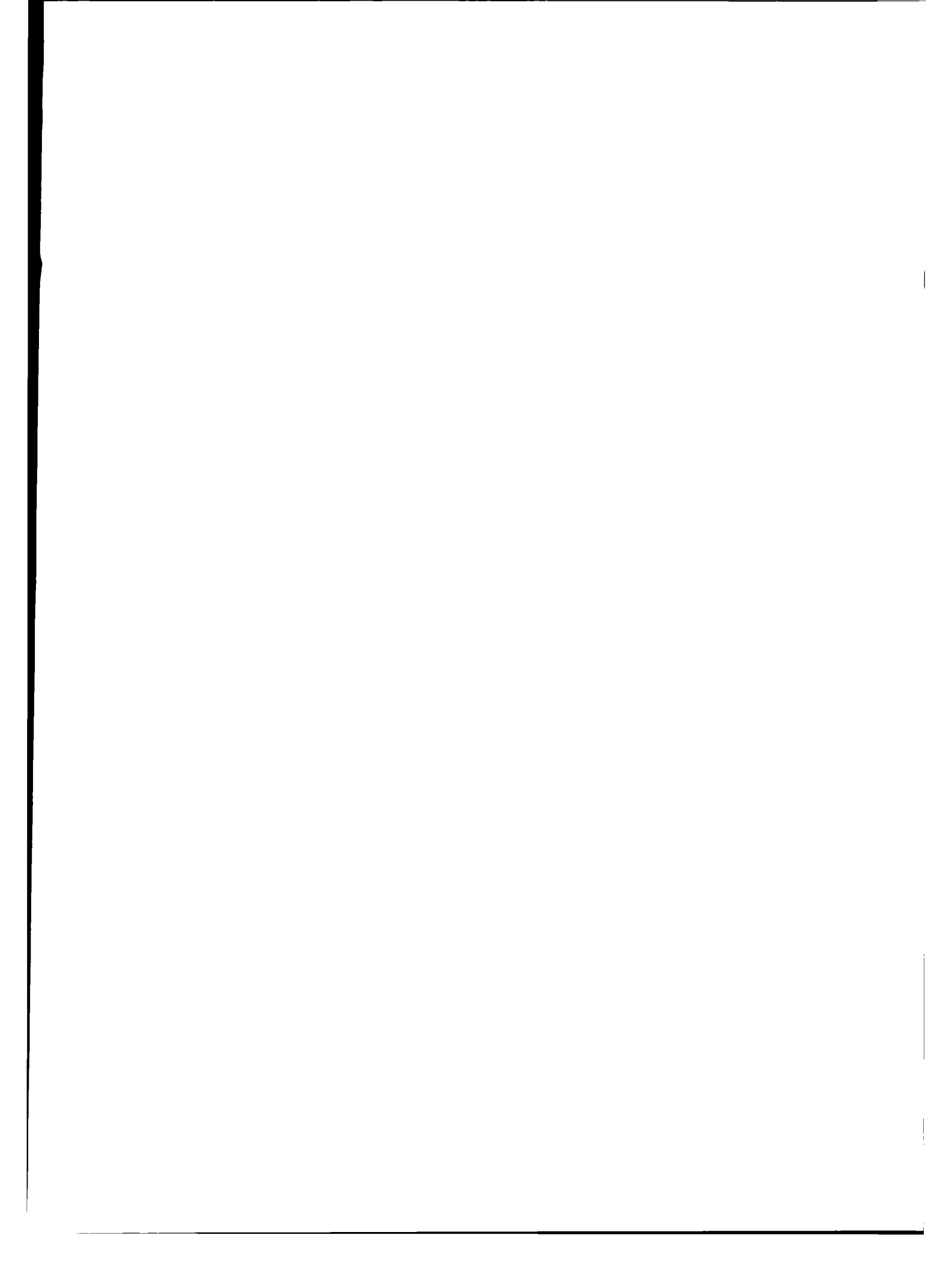
++ ++ ++

-

- - -

0.1

.....



1

2

3

4

5

- (28) Yukito Yosida. Determinación de elementos precipitados como compuestos de mercurio. Hid. 130-2.
- (29) F. Buscarons Ubeda, A. Herrera, E. Lorente Gonzalez. Determinación de tungsteno por precipitación como tungstato de bario. Anales fis y quim. (Madrid) 42 1139-46 (1946).
- (30) M. C. de Witte. Determinación de tungsteno como tungstato de bario. Rec. trav. chim. 62 134-6 (1943).
- (31) Hugo Hermann. Estimación cuantitativa de ácido tungstico y silícico. Z. anal. Chem., 52 557-68.
- (32) J. A. M. Van Liempt. Precipitación de ácido tungstico. Z. Anorg. Allgem. Chem. 127 215-20 (1923).
- (32') J. A. M. Van Liempt. La precipitación de ácido tungstico. Rec. trav. chim. 43 30-4 (1924).
- (33) H. W. Hutchin. Determinación de tungsteno. Mining Mag. 1917 Ang; Mining Sci. Press. 115, 398 (1917).
- (33') H. W. Hutchin. Análisis del concentrado de Wolframita. Analyst 36 398-403.
- (34) F. W. Foote y R. S. Ranson. Método rápido de determinación de tungsteno. Eng. Mining J. 105 936 (1916).
- (35) E. Dittler y A. Von Graffenried. Determinación de tungsteno y su separación del estaño. Chem. Ztg. 40, 681-2 (1916), J. Soc. Chem. Ind. 35, 968.
- (36) E. J. Sheda. Determinación de tungsteno. Eng. Mining J. 101, 1076 (1916).
- (37) V. A. Robinson. Determinación de ácido tungstico. West. Chim. Met., 2, 244-5 (IX).
- (38) B. Mäivani. La estimación del tungsteno. Laboratorio de química analítica. Univers. de Liege Bull. soc. chim [4] 2, 122-4 Bull. soc. chim. Belg. 25, 41-2.
- (39) Georges Dotreppe. Investigaciones sobre la determinación volumétrica y gravimétrica de tungsteno. Chimie e Industrie Special n°

173- (1931).

(40) D. A. Lambie. Estudios en la química analítica del tungsteno. III precipitación del tungsteno con tanino. *Analyst* 70 124-6 (1945). *Analyst* 64 481-90 (1939).

(41) D. A. Lambie. Estudios en la química analítica del tungsteno. Separación del ácido tungstico y fosfórico. *Analyst* 58 74-7 (1943)

(42) Stephens G. Simpson, Walter C. Schumb y Mitchell A. Sieminski. Efecto del fosfato en la determinación del tungsteno. *Ind. Eng. Chem Anal. ed.* 10 243-5 (1938).

(43) Gastone Fiorestino. Análisis de tungsteno. *Giorn. Chim. ind. applicata.* 3 56-58 (1921).

(44) F. A. Rapp. Método rápido para determinar ácido tungstico. *Mining Sci. Press.* 118, 432 (1919).

(45) G. E. Hornam. Determinación de tungsteno y molibdeno. *Chem Trade J.* 64, 298 (1919).

(46) Frank G. Rohm. Método rápido de determinación de tungsteno. *Chem Met. Eng.* 25, 1060 (1922).

(47) Ludwig Moser y Wilhem Blaugstein. Precipitación de tungsteno con tanino y antipirina, su separación de los metales bivalentes y tetravalentes, de estaño y ácido silícico. *Ibid.* 351-64.

(48) F. S. Grimaldi y Norman Davinson. Determinación gravimétrica de tungsteno con brucina. *U. S. Geol. Survey, Bull* nº 950, 135-8 (1946).

(49) M. Hovorka. Determinación de tungsteno por medio de la vainilla con bencidina. *Collection Czechoslov. Chem. Commun* 10, 518-26 (1938).

(50) A. Gutbier y G. L. Weise. Separación y determinación de ácido tungstico. Un nuevo uso del nitrón. *Z. Anal. Chem.* 53, 426-30.

(51) Saburo Ishimaru. Determinación de metales por medio de los métodos de la oxina, cloroxina y bromoxina. *Ibid.* 201-12.

(52) Z. S. Mukhina. Determinación de tungsteno por medio de la 8-hidroxiquinoleína. *Zavodskaya Lab.* 7, 407-9 (1937).

(53) E. Otero y R. Montegui. Determinación de tungsteno por medio de la 8-hi-

1. The first part of the document is a list of names and addresses of the members of the committee.

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

(79) Bz. Raikhinshteyn y N. Korobov. Nuevos indicadores para la titulación directa de tungstatos con nitrato de plomo. *L. Anal. Chem.* 104, 192-8 (1936).

(80) M. Santos Romero. Un nuevo método de determinación volumétrica de tungsteno por yodometría. *Anales fis. y quim. Madrid* 42, 985-92 (1946).

(81) Gastone Fiorentino. Análisis de tungsteno. *Giorn. Chim. ind. applicata* 3, 56-58 (1921).

(82) B. G. Mokeev. Determinación volumétrica de tungsteno. *Uchemie Zapiski Kazan Gezularsk Univ. (Sci. Rept. State Univ. - Kazan)* 40, 1922-4 (1930).

(83) V. K. Kanchey. Examen crítico de los compuestos tungsticos y paratungsticos. *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* 46, 729-42 (1914).

(84) J. A. Merz. La determinación volumétrica de tungsteno por medio de la 8-hidroxiquinoleína. *Svenk. Kem. Tid.* 53, 400-4 (1941).

(85) A. K. Babko. Determinación potenciométrica de tungsteno. *Univ. štet. Kiev. Bull. sci., Rec. chim.* 1 n° 4 147-53 (1935).

(86) R. Flatt y F. Sommer. Titulación con soluciones de cromo. Determinación cromométrica de tungsteno y uranio. *Helv. Chim. Acta* 27, 1518-22 (1944).

(87) Itiroku Noda. Un nuevo método volumétrico de estimación de tungsteno. *J. Electrochem. Assoc. Japan* 8, 184-8 (1940).

(88) W. D. Treadwell y R. Nieriku. Titulaciones potenciométricas de compuestos de tungsteno, molibdeno, vanadio y hierro. *Helv. Chim. Acta* 24, 1098-1105 (1941).

(89) Erich Buchholz. Titulación conductimétrica y potenciométrica de ácido tungstico, peroxitungstico y manitoltungstico. *Z. anorg. allgem. Chem.* 244, 166-83 (1940).

(90) F. Buscarons Ubeds, A. Herrera y E. Lorente González. Un nuevo método para la determinación colorimétrica de tungsteno. *Pubs. inst. quim. Alonso Barta (Madrid)* 1, 265-80 *Anales fis. y quim. (Madrid)* 43

979-94 (1947).

(91) N. S. Poluoktov. Determinación colorimétrica de tungsteno. Zavodskaya Lab. 10, 92-3 (1941).

(92) Victor North y F. S. Grimaldi. Tes para la investigación y estimación de tungsteno. U S Geol. Survey Bull. n° 590 129-31 (1946).

(93) F. Feigl y P. Krumholz. Determinación colorimétrica de pequeñas cantidades de tungsteno. Angew Chim. 45, 674-5 (1932).

(94) G. Stanley Smith. Determinación colorimétrica de tungsteno. Ind. Chemist. 21, 250-4 (1945).

(95) Roy F. Heath. Estimación de tungsteno. Chem. Trade J. 66, 629 (1920).

(96) G. Heine. Determinación colorimétrica de tungsteno. Z. Angew. Chem. 44, 237-8 (1931).

(97) Ludwig Pincussen y Bruno Minz. La determinación microquímica de tungsteno. Biochem. L. 234, 19-24 (1931).

(98) W. Singleton. Investigación y estimación de pequeñas cantidades de tungsteno y molibdeno. Ind. Chemist. 21, 454-7 (1926).

(99) Travers. Determinación colorimétrica de tungsteno. Compt. Rend. 166, 416 (1918).

(100) F. A. Fer'yanchich. Determinación colorimétrica de tungsteno y molibdeno. Zavodskaya Lab. 6, 289-92 (1937).

(101) F. A. Fer'yanchich. Determinación colorimétrica de tungsteno. Zavodskaya Lab. 3, 301-3 (1934).

(102) A. Petrovskii. Determinación colorimétrica de pequeñas cantidades de tungsteno. J. Chem. Ind. (Moscow) 7, 905-7 (1930).

(103) F. M. Schemyakin, A. V. Veselova y M. I. Vladimirova. Determinación colorimétrica de tungsteno y cerio. Zavodskaya Lab. 5, 231-2 (1936).

(104) K. M. Popov y N. M. Dorokhova. Determinación fotocolorimétrica de tungsteno y molibdeno. Zavodskaya Lab. 9, 1315-17 (1940).

(105) Yasusnitu Uzunasa y Isao Kayama. Determinación centrífuga vo-

Junétrica de retales como oxinatos. J. Chem. Soc. Japan 60, 839-44 (1939).

(106) F. Bourion. Determinación de ácido tungstico y su separación de otros compuestos por una mezcla de cloro y cloruro de azufre. Compt. rend. 146, 1102-4.

(107) Joseph Erlich. Nuevo método de determinación de tungsteno. Ann. chim., anal., chim., appl. 2, 102-3 (1920)

(108) W. O. Treadwell. Separación electrólítica de estaño y tungsteno. Elektrochem. 19, 381-4.

(109) P. Baumann. Utilidad del cátodo de mercurio, para la separación electroanalítica de metales. Z. anorg. Chem. 74, 315-50.

(110) F. Buscarons Ubeda, E. Lorient González y Herrera de la Sota. Métodos nuevos para la determinación de tungsteno y un estudio crítico de los métodos volumétricos y gravimétricos existentes. Anales fis. y quim. (Madrid) 41, 498-529 (1945).

(111) Hugo Hermann y Teplitz Schonen. Determinación cuantitativa de ácido tungstico y silícico. Z. Anal. Chem. 51, 736-48.

(112) F. A. Fer' Yanchich y D. N. Jordanskii. El uso de imitaciones del color del standard en la determinación colorimétrica de tungsteno y molibdeno. Zavodskaya Lab. 7, 866-7 (1938).

(113) V. A. Sysoev. Comparación de varios métodos colorimétricos para la determinación de tungsteno.

(114) Trudy Moskovskogo. Technol. Inst. Legkoi. Prom. im. L. M. Kagenovicha 1941 n° 3 169-79.

(115) Hugo Freund. Análisis colorimétricos de algunos metales. Zentr. Hütt. Walzwerke 30, 79-80 (1926); J. Int. Metals 37, 557.

(116) E. Rother y G. Yander. Determinación volumétrica de ciertos metales raros por medio de la "visual conductivity titration".

(117) Ludwig Moser y Karl Schmidt. Determinación y separación de metales raros de otros metales. VII Determinación de compuestos de tungsteno y de tungsteno metálico por destilación en una corriente de tetra-

214

-

(*)

(1911), 6

Feizi 100

(128) Nitrato mercurioso saturado con ácido clorhídrico concentrado: E. Kacze Z. anal. Chem. 51 482 (1912); C. B. 1912. II 282, C. A. 1912 2725

(129) Cloruro de titanio. A. Monnier Ann. chim. anal. 20 2 (1912); C. B. 1916. 557, C. A. 1916 268, A. Travers Compt. rend 166 416 (1913); C. B. 1918 II 149, C. A. 1918 1153.

(130) Estañio y ácido clorhídrico concentrado: M. L. Hartmann Chem. News 114 27 y 35 (1913), C. B. 1916. II 1191, C. A. 1916 2878.

(131) Zinc y ácido clorhídrico concentrado: Th. Döring Chem. Ztg. 41, 652 (1917); C. B. 1917. II 566.

(132) Sulfato de cobre: R. F. Heath Eng. Mining J. 106 27 (1918); C. B. 1919 II 546, C. A. 1918 1743.

(133) Tiocianato de potasio: N. A. Tananaeff y G. A. Pantschenko. Zhur. Russ. Fis. Khim. Obschestve 61 1051 (1929), Ukrain. Khim. Zhur. 4 121 (1929); C. B. 1930. I 412, C. A. 1930 567.

(134) Rodamina B: E. Eegriwe Z. anal. Chem. 70, 403 (1927); C. B. 1927. I 2580, C. A. 1927. 1779 G. Heyne. Z. Angew. Chem. 44 237 (1931); C. B. 1931. I 3148, C. A. 1931. 2661.

(135) Cloruro de berio: J. C. Bago Graf. Anal. Asoc. chim. argentina 37. 70 (1942), Rev. col. farm. nacionales (Rosario) 9. 136 (1942); C. A. 38. 528 (1944).

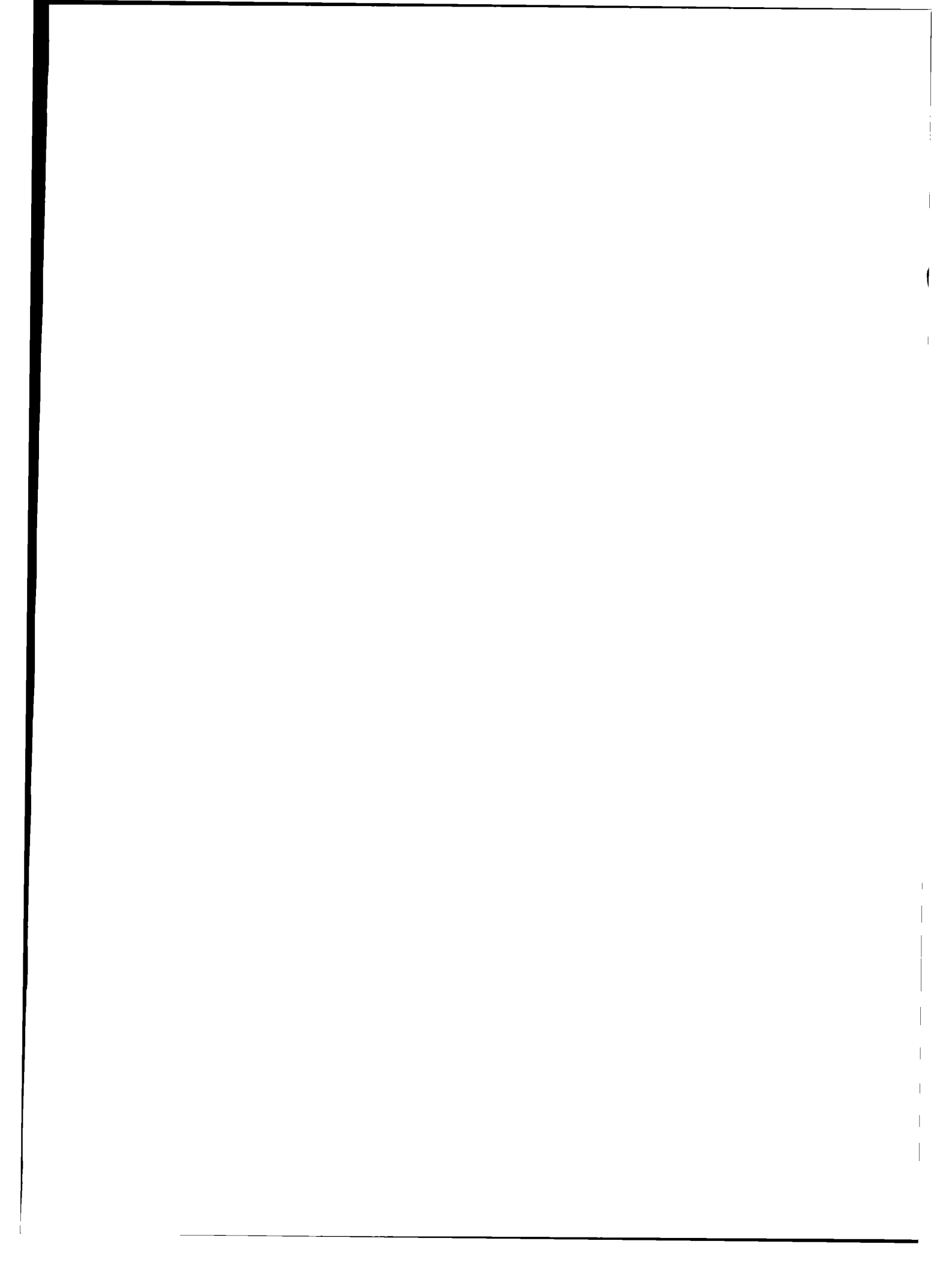
(136) Molibdato de amonio y cloruro estannoso: Curt F. J. Heinrich. Anales asoc. quim. argentina. 23 30 (1945); C. A. 40. 810 (1945).

(137) Ditiol: C. C. Miller Analyst. 69. 109 (1944); J. Chem. Soc. 72 (1943), C. A. 37. 3690 (1943), J. Hubert - Hamence. Analyst. 65. 180 (1940); C. C. Miller. A. J. Lowe J. Chem. Soc. 1258 (1940).

(138) Sulfonato de sodio: P. Philipp Annals asoc. quim. Brazil 4 59 (1945)

(139) Benzidina: F. Feigl Rec. trav. chim. Pays Bas. 58. 471 (1939); C. B. II 2121 (1939).

(140) Verde de malaquita y cloruro de titanio: E. B. Sandell Ind.



187

1

173

(186) Bellog and Monty 186

186

(187) Eugenio and April

187

187

187

187

187

187

R. Tamm

Judith C. Gesselt
Nelly G. Gyauzabal

I N D I C E

	Pags.
Parte teórica:	
Obtención y propiedades del tungsteno	1
Reacciones cualitativas del tungsteno	2
Apreciación semicuantitativa del tungsteno	10
Determinación cuantitativa del tungsteno	11
Métodos gravimétricos	12
Métodos volumétricos	32
Métodos colorimétricos	37
Método estereovolumétrico	41
Parte experimental:	
Fundamento del método del azul de metileno	42
Preparación de la solución de tungstato	42
Valoración de la solución de tungstato por el método de tanino-antipirina	43
Valoración de la solución de tungstato por el método de cinconina	49
Valoración de la solución de tungstato por el método del azul de metileno	51
Técnica del método del azul de metileno	52
Investigación de tungsteno en los filtrados por la técnica cualitativa del azul de metileno	54
Comparación de los resultados obtenidos por los tres métodos	58
Estudio de la influencia de diferentes factores sobre los resultados obtenidos	58
Influencia del exceso de acidez	59
Influencia de la cantidad de reactivo empleado	63
Tiempo de contacto entre los reactivos	66

	Page
Temperatura de filtración	67
Numero de lavados en el filtro	70
Influencia del azul de metileno en la solución de lavado	71
Influencia de la sales de amonio	71
Interferencia de los cationes más comunes	72
" del sodio	73
" " potasio	74
" " amonio	74
" " magnesio	75
" " calcio	75
" " estroncio	76
" " bario	77
" " hierro	78
" " aluminio	79
" " cromo	80
" " cinc	81
" " manganeso	81
" " níquel	82
" " cobalto	82
" " cobre	83
" " estaño	83
" de la plata	84
" del plomo	84
Resumen de la interferencia de cationes	84
Interferencia de los aniones más importantes	85
" del cloruro	85
" " nitrate	86
" " fluoruro	87
" " borato	88



Interferencia del silicato	89
" " molibdato	90
" " fosfato	91
Tratamiento de la solución de tungstato con el producto de la fusión: CO_3Na_2 - CO_3K_2 -CNK	97
Tratamiento del tungstato por SO_4H_2 y FH y posterior fusión con CO_3Na_2	98
Modificación del método de azul de metileno	100
Conclusiones	103
Bibliografía	105
