

Tesis de Posgrado

Determinación cualitativa y cuantitativa de wolframio por ensayos directos

Larumbe, Fernando Héctor

1955

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias
Químicas 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:

Larumbe, Fernando Héctor. (1955). Determinación cualitativa y cuantitativa de wolframio por ensayos directos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0824_Larumbe.pdf

Cita tipo Chicago:

Larumbe, Fernando Héctor. "Determinación cualitativa y cuantitativa de wolframio por ensayos directos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1955. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0824_Larumbe.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

MINISTERIO DE EDUCACION
UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

RESUMEN

DEL

Trabajo de Tesis presentado por Fernando Héctor Larumbe
para optar el título de Doctor en Ciencias Químicas

DETERMINACIÓN CUALITATIVA Y CUANTITATIVA

DE WOLFRAMIO POR ENSAYOS DIRECTOS

Rec de Tesis: 824

BUENOS AIRES

- 1955 -

FOENBA.

18 Estudio del análisis para wolframio, consistente en la extracción mediante acetato de etilo, del producto de complejamiento del wolframio con tiocianato de amonio 6M en presencia de cloruro estannoso como reductor.

Las etapas son las siguientes:

- a) Eliminación de elementos volátiles por acción de varios ácidos (Destilación o evaporación en tubo de ensayo).
- b) Extracción del complejo wolframio tiocianato, formado en medio alcalino, con acetato de etilo, acidificando.
- c) Evaporación y ataque oxidante del extracto de tiocianatos tratamiento alcalino con plomo metálico.
- d) Identificación y confirmación con tiocianato y cloruro estannoso.

28 Posibilidad de usar el método mencionado con fines cuantitativos.

38 Posibilidad de valoración de wolframio con ferrocianuro de potasio, eliminando interferencias que puedan dar reacción coloreada. Aplicación a la colorimetría.

48 Ensayo de combinación del método de extracción con tiocianato y acetato de etilo y reacción coloreada de ferrocianuro. Eliminación de interferencias.

58 Valoración de wolframio por intensidad de color en medio fuertemente ácido y reductor por el agregado de zinc, plomo, aluminio, etc.

Posibilidad de aplicación a la colorimetría.

-o-o-o-o-o-o-

Arnoldo Kerpuni

Francisco Kerpuni

MINISTERIO DE EDUCACION
UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DETERMINACION CUALITATIVA Y CUANTITATIVA
DE WOLFRAMIO POR ENSAYOS DIRECTOS

Trabajo de tesis presentado por Fernando Héctor Larambe
para optar el título de Doctor en Ciencias Químicas

Tesis N.º 824

Buenos Aires

- 1955 -

FCFBA.

Al someter este trabajo a la consideración de los Señores Profesores hago constar mi especial agradecimiento al Dr. Ariel Guerrero , bajo cuya guía directa fué encaminado y llevado a su fin .-

A MIS PADRES

I N D I C E

<u>I N T R O D U C I O N</u> :	Pág. N°
Reseña general	4
Generalidades sobre colorimetría	8
Plan de trabajo	12
 <u>PARTE EXPERIMENTAL</u> :	
Reconocimiento de wolframio	15
Estudio de valoración con sulfocianuro	15
Preparación de solución tipo	15
Análisis de muestra desconocida	25
Uso de ferrocianuro de potasio (Estudio cuantitativo)	31
Combinación de métodos con tiocianato y ferrocianuro	37
Colorimetría de wolframio en medio ácido y reductor	44
Colorimetría de wolframio en medio <u>fuertemente</u> ácido y reductor	46
Trabajo con plomo metálico	47

////

DISCUSION DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES : Pág. N°

Método con tiocianato	53
Método con plomo metálico	55
Método con ferrocianuro	57
Combinación de métodos : tiocia nato y ferrocianuro	57
Método recomendado	59

BIBLIOGRAFIA : 61

TABLAS Y GRAFICOS :

Tabla I	18
" II	24
" III	33
" IV	35
" V	39
" VI	40
" VII	43
" VIII	44
" IX	50
Gráfico N° 1	19
" N° 2	34

-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-

I N T R O D U C C I O N

Reseña General ;

En las cercanías del año 1870 fueron realizadas las primeras experiencias sobre microanálisis químico general por Behrens , considerado uno de los creadores , aunque hay antecedentes . Desde entonces y hasta la fecha , los métodos y las técnicas de trabajo han ido evolucionando en forma tal , que en nuestra época se habla naturalmente de las microtécnicas en cualquier laboratorio organizado .

Al elegir estudiar los procesos microanalíticos para wolframio , no sólo he tenido en cuenta al factor económico en lo que respecta a la cantidad de muestra a usar y por consiguiente de reactivos , sino también al tiempo . No es lo mismo evaporar o destilar uno o dos mililitros de solución (como se verá en el desarrollo del trabajo) que concentrar 200 ml. de solución ácida después de precipitar por el método común . Así ha podido efectuarse en pocos minutos una cantidad de determinaciones sobre una misma muestra . Ello ha hecho posible conseguir una serie de datos comparativos que redundan en eficiencia .

Cabe destacar además , la semejanza de datos obtenidos en los distintos métodos usados en la realización de este trabajo , teniendo en cuenta las pequeñas discrepancias que resultan del error experimental y la diversidad de caminos seguidos .

La determinación de wolframio , ha consistido en la casi totalidad de los casos mencionados en bibliografía , un pre -

////

ceso gravimétrico en el cual la precipitación se efectúa con productos orgánicos tales como , cinchonina , tanino , antipirina , clorhidrato de bencidina , "totaquina" , etc. De todos ellos es la cinchonina el más usado en los procesos comunes de la actualidad . También se menciona la precipitación como wolframato de mercurio y calcinación . De importancia secundaria y casi sin utilidad práctica alguna , han sido considerados los métodos volumétricos cuyo basamento ha sido la reducción con Zn metálico a W^{4+} con Pb metálico a W^{3+} y ulterior titulación con permanganato de potasio .

En este estudio , se encara la posibilidad de valorar wolframio en escala microquímica , aún en presencia de elementos interferentes . Los métodos colorimétricos , que constituyen la esencia del presente trabajo , han sido también considerados de menor importancia que los anteriores . Ellos han consistido en la valoración por la intensidad del color azul que da el wolframio cuando es tratado en medio ácido , con reductores . La solución coloreada así obtenida , comienza a coagular y desaparece la proporcionalidad constante entre el color y la concentración de wolframio .

La razón de usar métodos colorimétricos reside en el hecho de poder valorar pequeñas cantidades de wolframio , por ejemplo en minerales que poseen este elemento en cantidad escasa , y conocer cuál es la porción de wolframio que permanece en solución aún después de haberse precipitado con alguna base orgánica (espe -

cialmente tenino , antipirina , cinconina y otros) .

Antes de detallar los procesos que constituyen este estudio , haremos mención de los distintos procedimientos colorimétricos utilizados actualmente , cuya finalidad es valorar wolframio .

Los reductores usados son ,

- a) Zn metálico en medio ácido .
- b) Cloruro estannoso en medio ácido .
- c) Reductores orgánicos varios (ej. ácido ascórbico) .

a) El método consiste simplemente en la adición de un volumen de ácido clorhídrico concentrado a igual volumen de solución que contiene algún wolframato soluble y luego unas granallas de zinc . Aparece , poco después de ser atacado el zinc por el clorhídrico y como consecuencia del medio fuertemente reductor , una coloración cuya intensidad va en aumento y resulta aproximadamente proporcional a la cantidad de wolframio existente en la muestra . En este caso , si se desea un simple ensayo de orientación , basta con la aparición del color azul , cuya presencia es índice de la existencia de wolframio , pero si se requiere su valoración aproximada se hace necesaria una regulación del poder reductor del medio , agregando el zinc en pequeñas cantidades y no agregando más porciones hasta la completa desaparición de la primera .

Sin ello , no se conseguirá una estabilidad de coloración , pues de azul pasará a un color pardo y luego se producirá una rápida precipitación . Deberán además , prepararse los patrones colorimétricos

métricos .

Si en lugar de usar un medio clorhídrico diluido aproximadamente al medio , se evapora previamente hasta casi sequedad la muestra en un tubo de ensayo y luego se agregan varios mililitros de ácido clorhídrico concentrado y se repite el agregado de zinc en granallas ; a la rápida aparición de color azul le seguirá un color rojo , parecido a una solución diluida de permanganato de potasio , durante pocos segundos , que también se presta al reconocimiento de wolframio pero no a su valoración por lo fugaz de su existencia . Sin embargo si se trabaja rápido puede ser aislado volcando el contenido del primer tubo a otro tubo limpio .

Esta aislación permite conservarlo por espacio de varios minutos . Con esta técnica resulta imposible la aplicación como método cuantitativo .

b) Si se agrega cloruro estannoso puede decirse lo mismo que sobre el método anterior .

c) El agregado de reactivos constituidos por reductores orgánicos , a una solución que contenga un wolframato soluble , luego de ajustar el medio a las condiciones de pH necesarias , también produce una coloración de iguales características .

ooo000ooo

Generalidades sobre colorimetría - Caso del wolframio .-

La determinación de la concentración de una sustancia en una solución , depende de la capacidad de esa sustancia en dar reacciones coloreadas que constituyen una solución verdadera ó una suspensión , midiendo en cada caso la intensidad de luz transmitida ó difundida por las mismas . Ello constituye el análisis químico fotométrico .

Este comprende ,

- a) colorimetría
- b) espectrofotometría
- c) nefelometría
- d) turbidimetría

Los dos primeros casos son los más generalizados .

Cuando se aplica la colorimetría directa , puede usarse la luz blanca , natural o artificial , como fuente luminosa , en cambio , en la espectrofotometría se requiere esencialmente el uso de una fuente luminosa de un determinado margen de longitud de onda . Se requiere en estos casos un instrumental más complicado que el anterior .

El uso de fuentes luminosas de determinada longitud de onda , puede solucionarse interponiendo filtros coloreados cuya misión reside en la transformación de la luz blanca en luz de un determinado color , es decir estrechan las bandas de longitudes de onda .

////

Las ventajas fundamentales de los métodos analíticos basados en la colorimetría y espectrofotometría, son dos ;

- 1º) Valoración de muy pequeñas cantidades de sustancias (del orden de mg. y menos) que en algunos casos están fuera de la sensibilidad de los procedimientos volumétricos o gravimétricos comunes o bien serían determinadas con errores grandes por métodos no colorimétricos .
- 2º) Más rápidas y sencillas que los métodos analíticos comunes .

Las bases teóricas de la colorimetría y espectrofotometría se basan en que la intensidad de la luz monocromática transmitida (I_t) por una solución que contenga la sustancia coloreada, resulta logarítmicamente proporcional a la intensidad de la luz incidente (I_0) e inversamente proporcional al espesor de la cuba o capa líquida atravesada (l) y a la concentración de la sustancia disuelta (c) ;

$$\text{es } \log I_t = - \log I_0 - Kcl \qquad I_t/I_0 = e^{-Kcl}$$

K es un factor de proporcionalidad llamado coeficiente de extinción (ley de Lambert y Beer) .

De lo anterior se deduce ;

$$\log \frac{I_t}{I_0} = - K c l .$$

La relación $I_t/I_0 = T$, se llama transmitancia.

$\log T = - K c l$, expresión sólo válida para luz monocromática

Si se emplea un espectrofotómetro , dará directamente el valor de (T) .

Para fines analíticos corrientes se puede calibrar el instrumento construyendo una curva en un sistema en el cual en las abscisas se dan las concentraciones y en las ordenadas las lecturas , obteniéndose así una recta , siempre que se cumpla la ley de Lambert - Beer . Este gráfico permite calcular la concentración de soluciones sabiendo el valor de T que nos proporciona el instrumento . Ello requiere que en todas las experiencias nos mantengamos dentro de los límites de concentración del calibrado .

Las zonas de concentración que comúnmente cumplen en la práctica la ley de Beer son las que corresponden a soluciones diluidas , es decir , que diluciones grandes se acercan más a la representación rectilínea .

Algunas veces el gráfico no es una recta perfecta , adquiriendo cierta curvatura que no llega a producir inconvenientes en las lecturas gráficas . Es necesario tener en cuenta que a veces la turbidez produce una desviación de la ley de Beer . Pero mientras $\Delta \log. T$ sea apreciable para pequeñas Δc , y la curva continua , no importa la falta de coincidencia de la ley de Beer , pues se trabaja contra curvas tipo .

Otro método , aparte del método gráfico para el cálculo de concentraciones , consiste en el empleo de los coeficientes de extinción específica , calculados para un espesor unitario .

Dicho método también ha sido empleado en la realización de este trabajo , como se describe más adelante .

Por lo tanto la concentración ha de ser :

$$c = A_1 \cdot \frac{1}{a} \quad ; \quad A_1 = - \frac{\log T}{l} \quad ; \quad c = - \frac{\log T}{l \cdot a}$$

c = concentración

A_1 = extinción (se obtiene dividiendo la lectura dada por el instrumento ($A_{0.8}$) , por el espesor de la cubeta ocupada por la solución coloreada en nuestro caso 0,3 cm.

a = coeficiente de extinción específico (se obtiene con soluciones tipo , dividiendo A_1 por la cantidad de sustancia empleada para obtener la reacción coloreada .

En el presente estudio , para la determinación colorimétrica del wolframio se usó un fotocolorímetro eléctrico , doble celda - Modelo Crudo Casmaño N° 48 - provisto de filtros coloreados para seleccionar la banda de longitudes de onda con que se desea operar . Se trata de un aparato de sencillo manejo (24) .

Para realizar este trabajo fué necesario introducir una modificación sustituyendo las cubas de 1,5 cm. de espesor , por pequeños tubos de diámetro uniforme y capacidad aproximada de 3 ml. ;

dicha sustitución , motivada por el volumen excesivo de las cubas destinadas a reacciones comunes ya que en estas no podían desarrollarse las coloraciones requeridas con las pequeñas cantidades absolutas de sustancia con que se trabajó . Para ello fué necesario construir un dispositivo de cartón negro que mantuviera en su posición al tubo entre la ventana que permite el paso de la luz y la célula fotosensible .

Lo realizado se puede esquematizar así :

1º) Un estudio del trabajo para análisis de wolframio , publicado por Vanossi (28) . Dicho método consiste en la extracción mediante acetato de etilo , del producto de complejamiento del wolframio con tiocianato de amonio 6 M en presencia de cloruro estannoso como reductor .

El método en cuestión presenta varias etapas consistentes en ,

- a) Eliminación de elementos volátiles por acción de varios ácidos - (Destilación ó evaporación en tubo de ensayo) .
- b) Extracción del complejo wolframio - tiocianato , formado en medio alcalino , con acetato de etilo , acidificando .
- c) Evaporación y ataque oxidante enérgico del extracto de tiocianatos y purificación por tratamiento alcalino y plomo metálico .
- d) Identificación con tiocianato y cloruro estannoso . Configuración por el agregado de fluoruro .

////

- 2°) Se estudió la posibilidad de usar el método anterior para determinación cuantitativa de wolframio .
- 3°) Se han realizado ensayos para determinar la posibilidad de valoración de wolframio en base a la reacción coloreada con ferrocianuro de potasio . Para ello fué necesario estudiar la forma de eliminar todos los cationes que puedan dar reacciones coloreadas con ferrocianuro de potasio . Se efectuaron ensayos con testigos de concentración conocida y se trató de ver su comportamiento con el fotocolorímetro . Se construyeron gráficos y se determinó la posibilidad de usar el método para valoración colorimétrica . Se determinó también el límite de sensibilidad .
- 4°) Fué también ensayada una combinación del método de extracción con acetato de etilo y una ulterior valoración en base a la reacción coloreada del ferrocianuro de potasio . Se estudió la forma más práctica de eliminar el hierro como principal interferencia frente al ferrocianuro . Se determinaron también los límites de sensibilidad .
- 5°) Otro de los ensayos consiste en valorar pequeñas cantidades de wolframio por intensidad de color de las reacciones en medio fuertemente ácido y reductor provocado por el agregado de metales tales como zinc , plomo , aluminio , etc. Se puede así aplicar colorimetría .

P A R T E E X P E R I M E N T A L

Reconocimiento de wolframio - Posibilidad de valoración :

Esta parte del trabajo , consiste en un estudio de aplicación del método estudiado por Venossi (23) .

El método en cuestión , cuyas etapas ya fueron mencionadas en forma general , se encuentra perfectamente detallado en la citada publicación y fué seguido en el presente trabajo , salvo por pequeñas modificaciones .

Preparación de una solución tipo de wolframio a partir de $WO_3 \cdot H_2O$ p.p. de E. Merck (1 mg. W/ml) .

Por exacta pesada de 0,1789 g. de la droga y llevando a 100 ml. con agua en matraz aforado , se tuvo una solución que contenía casi exactamente 1 mg. de wolframio por mililitro . De esta solución , por diluciones convenientes se pudieron obtener otras , de las cuales se pudo conseguir por medición de volúmenes exactos , 5 , 10 , 20 , 30 , 40 , etc. hasta 100 μ de wolframio en el tubo de reacción .

-o-o-o-o-o-o-o-o-o-

Como tubos de reacción se usaron pequeños tubos de ensayos Pyrex de 100 mm. de longitud , por 12 mm. de ϕ adaptables a una centrífuga manual común .

Se preparó conjuntos de 5 tubos cada uno , de cada dilu -

////

ción y formando una serie cuyas concentraciones estaban entre 5 y 100 $\%$ escalonados con 10 $\%$ de diferencia entre cada uno .

Se efectuaron diluciones de la solución tipo , en forma tal que cada mililitro de la nueva dilución equivaliere a 5 , 10 , 20 , etc. gramos de wolframio , y poder usar sólo 1 ml. de dilución . Se agregó a cada tubo 2 ml. de solución saturada de tiocianato de amonio , luego 2 ó 3 centigramos de cloruro estannoso y por último 1 ml. de ácido clorhídrico puro y concentrado . Después de agitar fuertemente por espacio de un minuto aproximadamente , se agregó 2 ml. de acetato de etilo , y se agitó por espacio de un minuto aproximadamente , luego se centrifugó hasta perfecta separación de la capa de ester en la parte superior . El ester extraído con una pipeta larga y fina , preparada al efecto con un tubo estirado y una perita de goma , se pasó a los tubos de colorimetría . La extracción se repitió una vez más con un mililitro de ester en las mismas condiciones anteriores . Los extractos de acetato de etilo que contienen el complejo formado por el wolframio y el tiocianato fueron pasados a los tubos de colorimetría .

Como tubos de colorimetría y efectos de evitar diluciones con el excesivo volumen de las cubas del colorímetro , teniendo en cuenta la pequeña cantidad de wolframio , se usaron pequeños tubos de ensayos Pyrex de 80 mm. de largo por 8 mm. de ϕ . Se eligió los tubos que presentaron mayor uniformidad de diámetro , medidos con un calibre .

////

Con ello se consiguió mayor concentración de color en un pequeño volumen de solución .

Para sostener estos pequeños tubos dentro del colorímetro fué también necesario preparar una pequeña pantalla y soporte de cartón negro con una ventana que redujera el haz de luz monocromática a las necesidades del diámetro del tubo . Este sistema se colocó , como las cubas , es decir , entre el haz de luz y el mecanismo fotosensible .

Con la preparación mencionada se efectuaron las lecturas en el colorímetro con los resultados que se expresan en la siguiente tabla ,

////

Concentraciones	5 λ	10 λ	20 λ	30 λ	40 λ	50 λ	60 λ	70 λ	80 λ	90 λ	100 λ
L e c t u r a s	0.070	0.298	0.430	0.540	0.607	0.677	0.743	0.805	0.853	0.905	0.935
	0.075	0.305	0.425	0.551	0.605	0.673	0.741	0.800	0.851	0.898	0.928
	0.065	0.298	0.423	0.545	0.603	0.679	0.739	0.801	0.848	0.901	0.931
	0.080	0.302	0.425	0.541	0.608	0.671	0.738	0.800	0.849	0.898	0.927
F o r m e a c i o n e s	0.070	0.297	0.422	0.543	0.602	0.675	0.739	0.799	0.849	0.901	0.928
	0.072	0.300	0.425	0.544	0.605	0.675	0.740	0.801	0.850	0.900	0.928
$A_1 = \frac{A_{0.8}}{0.8}$	0.090	0.375	0.531	0.680	0.756	0.844	0.925	1.001	1.063	1.125	1.160
$a = \frac{A_1}{c}$	18.000	37.500	26.550	22.666	18.900	16.800	15.416	14.300	13.287	12.500	11.600

Tabla I

(filtro 420 m μ)

Cuadro de valores para: A_{0.8}; A₁ y a

$$A_1 = f(c)$$

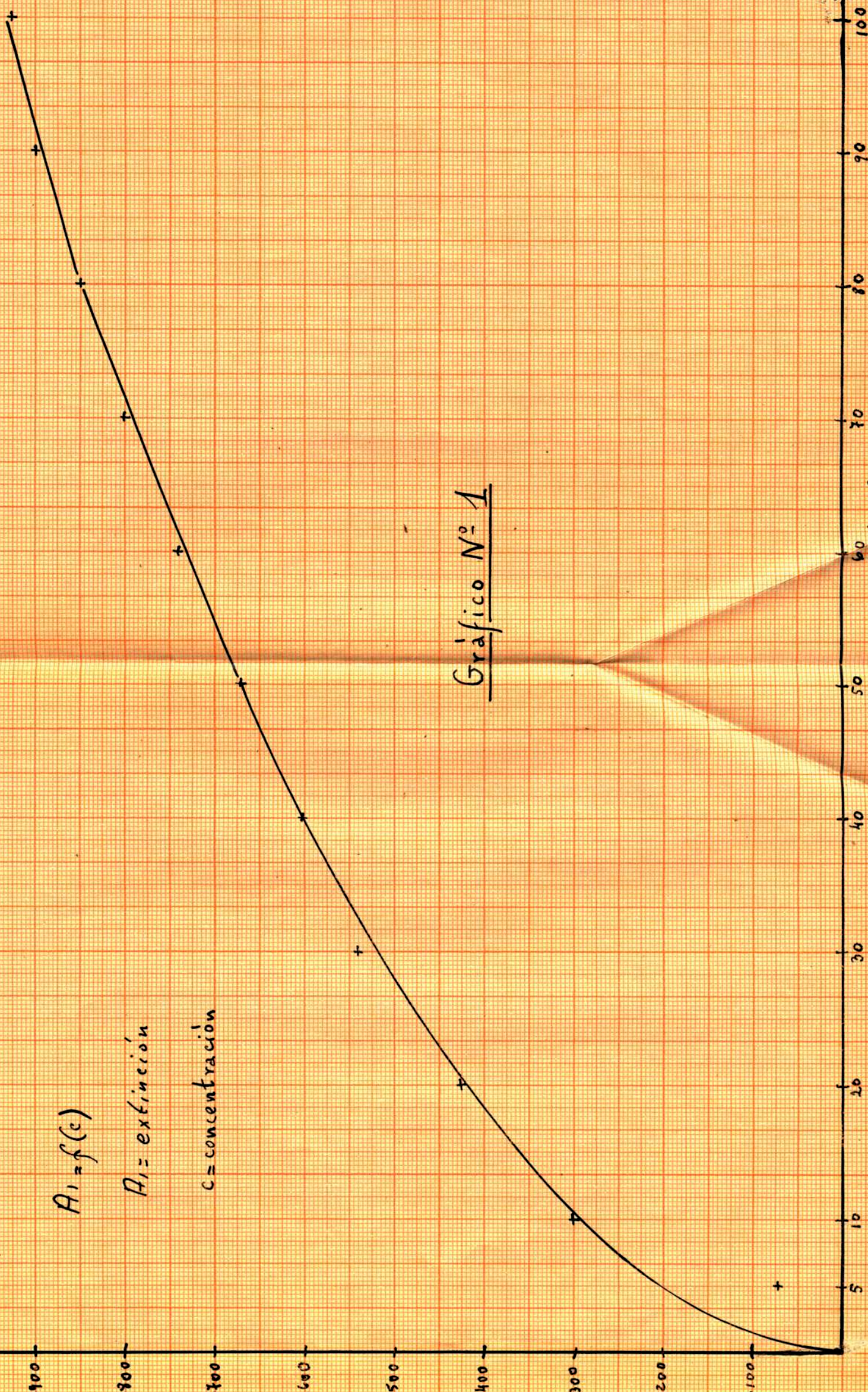
$A_1 =$ extinción

$c =$ concentración

Extinciones

Gráfico N° 1

concentraciones en $\mu\text{m}^2/\text{m}^3$ de wolframio



Con los datos obtenidos se construyó el gráfico N° 1 . La ley de Beer sólo se cumple aproximadamente . Como estos valores fueron obtenidos empleando soluciones y reactivos de cierta pureza y a efectos de determinar curvas de valores , no se siguió en todo su transcurso el método base de este trabajo , sino que se trabajó admitiendo la sola presencia de wolframio .

A efectos de comprobar la presencia de pérdidas producidas en las distintas manipulaciones requeridas en caso de tratarse de una mezcla compleja , se siguió a partir de la misma solución pura de wolframio y en las mismas diluciones empleadas , un método similar al estudiado por Vanossi , pero algo simplificado , según se detalla a continuación .(28) .

El trabajo se realizó por duplicado en serie de 10 , 20 , hasta 100 gammas .

Se prepararon soluciones en las cuales cada mililitro equivaldría a 10 , 20 , etc. gammas de wolframio , en forma tal que en todos los tubos se partiera por igual , de 1 ml. de muestra .

Se usó pequeños tubos de vidrio Pyrex de 100 mm. de longitud por 12 mm. de ϕ , en los cuales se agregó inicialmente una perlita de vidrio para mantener constante la ebullición y evitar así salpicaduras . Con cada tubo así preparado se realizó el proceso siguiente ,

Se agregaron 5 gotas de NO_3H concentrado y 2 gotas de

ácido sulfúrico concentrado . Se calentó cuidadosamente evitando escupiduras y calentando las paredes del tubo para evitar excesiva condensación de vapores , hasta la aparición de abundantes humos sulfúricos y residuos casi secos . Agregóse entonces 7 - 8 gotas de agua destilada y luego gotas de hidróxido de sodio 5 N , hasta alcalinidad al papel de tornasol exterior y luego un pequeño exceso , hasta total disolución del precipitado amarillo de óxido de wolframio .

Como se supone que no existe molibdeno , (de lo contrario habría que extraerlo como se menciona más adelante) se continuó la técnica con el agregado de unos centigramos de sulfito de sodio y 1 ml. de solución saturada de sulfocianuro de amonio . Se agitó bien y luego se agregó ácido clorhídrico concentrado hasta acidez al papel de tornasol y finalmente un exceso de alrededor de 1/4 del volumen del líquido existente .

Se agregó un volumen de acetato de etilo y se agitó bien por espacio de medio minuto . Se pasó a otro tubo el éter y se repitió la operación con otro volumen y se unió a la porción anterior .

Se agregó alrededor de una quinta parte de agua , 3-4 gotas de ácido clorhídrico concentrado y gotas sucesivas de solución de tiosulfato de sodio 2 N hasta que el color del acetato permaneciera estable .

Se evaporó el éter , se agregó 3 gotas de sulfúrico con

centrado y gotas de nítrico , y se continuó la evaporación hasta residuo claro o amarillento hasta casi sequedad .

Posteriormente se agregó 1 ml. de agua y gotas de hidróxido de sodio 5 M hasta reacción alcalina . Luego se hierve y se lleva a acidez clorhídrica aproximadamente 2-3 molar , agregando unas laminillas de plomo , hirviendo nuevamente por espacio de casi un minuto , continuando con el agregado de plomo y quitando el usado , hasta que este no se ennegrece más . Se concentra hasta cerca de 0,5 ml. y se agregan 4 gotas de ácido tartárico 2 M y luego hidróxido de sodio 5 M hasta alcalinidad . La solución así obtenida , es la usada para la identificación o valoración de wolframio . Si la concentración salina no es muy grande , se concentra un poco más , se agregan 20 ó 30 miligramos de cloruro estannoso y se agita bien . Luego 1 ml. de solución saturada de tiocianato y finalmente 2 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado . Se agita alrededor de medio minuto y luego se agrega 1 ml. de acetato de etilo , se agita nuevamente y por último se centrifuga hasta perfecta separación de la capa de acetato de etilo . Se extrae como ya se indicó anteriormente y se agrega otra porción de éster y se repite la operación , pasando los extractos de éster al tubo del colorímetro y completan con mayor cantidad de acetato de etilo hasta completar el volumen del tubo . Para efectuar la lectura , se utiliza como blanco , acetato de etilo puro .

En el método original , se aconseja el agregado de flug

ruro ácido de amonio , con fines confirmatorios , por su facultad de complejante de hierro .

Con los tubos de colorímetro preparados como se indicó anteriormente , se efectuaron las lecturas cuyos valores se dan a continuación .

Los errores de cada determinación serán comentados en la parte correspondiente a Discusión de resultados y conclusión .

-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-

Concentraciones	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%
1ª Lectura	0.312	0.415	0.530	0.615	0.680	0.720	0.790	0.860	0.870	0.940
2ª Lectura	0.302	0.420	0.550	0.625	0.684	0.715	0.785	0.830	0.885	0.930
Promedio	0.307	0.417	0.540	0.620	0.682	0.717	0.787	0.845	0.877	0.935
$A_1 = \frac{A_{0.8}}{0.8}$	0.383	0.521	0.675	0.775	0.852	0.896	0.983	1.053	1.096	1.168

Tabla II

Cuadro de valores para: A_{0.8} y A₁

Análisis de mineral de wolframio (muestra desconocida) :

Después de los ensayos recientemente citados , se efectuó un trabajo sobre muestra desconocida , procedente de un mineral de wolframio . Se partió de un concentrado de scheelita y wolframita bien pulverizada .

Por el alto contenido de wolframio se debió hacer la precipitación con cinconina y trabajar sobre los filtrados , que fueron llevados a volumen .

Se pesaron exactamente 5 gramos de mineral molido a 200 mallas . Dicho mineral estaba constituido especialmente por WO_4Ca , CO_3Ca , SiO_2 , silicatos y Fe_2O_3 .

Fue atacado con 30 ml. de ácido clorhídrico concentrado y 40 ml. de ácido nítrico , en vaso de precipitados , calentando suavemente y llevando por evaporación a un volumen de aproximadamente 20 ml.

Se diluyó con agua destilada a unos 140 ml. y luego , después de calentar se agregó 2 gramos de clorhidrato de cinconina disueltos en 6 - 8 ml. de ácido clorhídrico diluido al medio . Se agita bien y se deja en reposo alrededor de 6 horas . Se filtra por papel de filtro y se lava el precipitado con agua clorhídrica que contiene un 1 % de clorhidrato de cinconina . Al filtrado llevado con un matraz aforado a 200 ml. , se lo denomina Filtrado N° 1 .

El residuo se calienta en un crisol de platino , se deja enfriar y se ataca con gotas de SO_4H_2 al $\frac{1}{4}$ y F_2H_2 (se hacen 3 eva -

poraciones) para eliminar la sílice . Finalmente se evapora a hu - mos blancos de SO_3 , se deja enfriar y se agregan unos 3 gramos de bisulfato de potasio y se efectúa una desagregación . El producto resultante de la desagregación , se pasa con agua y ácido clorhídrico a un vaso de precipitados , se agregan unos 20 ml. de ácido clorhídrico concentrado y alrededor de 25 ml. de ácido nítrico , se evapora por calentamiento hasta reducir el volumen a unos 15 ml. , se diluye y se precipita en la forma antes indicada . Se filtra y se lava como se indicó anteriormente .

El filtrado en esta forma obtenido , se lleva a un volumen de 200 ml. y se lo denomina Filtrado N° 2 .

El residuo que permanece en el filtro se trata con amoníaco diluido al tercio , conteniendo algo de cloruro de amonio , recogiendo el filtrado en una cápsula de platino tarada .

Se evapora lentamente a seco y se calcina luego suavemente para descomponer el wolframato de amonio . El residuo seco (WO_3) se trata otra vez con ácido fluorhídrico para eliminar los restos de sílice , se lleva a seco , se calcina y finalmente se pesa como trióxido de wolframio . $WO_3 \% = 3,5$.

El trabajo que a continuación se detalla fué efectuado sobre los filtrados N° 1 y 2 a efectos de determinar la cantidad de wolframio que permaneció sin precipitar por el clorhidrato de cincina .

Filtro N° 1 .-

Como operación previa se procedió a la detección de molibdeno , rutenio , renio y osmio .

El molibdeno , (de cuya eliminación se hará mención) , el rutenio y el osmio fueron buscados según técnicas de Vanossi (25 , 27 , 28) .

Ninguno de estos elementos dió reacción positiva a los ensayos , causa por la cual se procedió directamente sobre el filtro N° 2 en la forma que se indica .

Como primera medida se hizo una concentración de la solución , llevándolo a un volumen igual a la mitad aproximadamente , es decir , 100 ml. , a efectos de tener una menor dilución que nos permitiera trabajar con menor cantidad inicial del líquido muestra .

Se partió de 3 ml. de solución problema . Se efectuó el ensayo por quintuplicado usando el método directo que se mencionó en pag. N° 16 y el método de destilación con el solo uso de ácido sulfúrico y nítrico .

Resultados , A_{0.8}

1 ^{er} método	}	0,700	<u>Promedio</u> , 0,690
		0,690	
		0,690	
		0,680	
		0,680	

A efectos de cálculo , no se consideraron los coeficientes de extinción , sino que se hizo la lectura considerando el gr^o

////

fico N° 1 , construido con las lecturas directas $A_{0.8}$

En esta forma , siendo $A_{0.8} = 0,690$, es la concentra -
ción de wolframio en el tubo colorimétrico , de aproximadamente 52
gramas .

Cálculo :

3 ml. ----- 52 γ de wolframio.

100 ml. ----- x

x = 1733 gramos de wolframio por 100 ml.

x = 1,733 mg. de wolframio por 100 ml.

x = 0,0017 g. % W

-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-

2° método :

Lecturas directas $A_{0.8}$	{	0,650	<u>Promedio</u> , <u>0,671</u>
		0,690	
		0,675	
		0,670	
		0,670	

El cálculo efectuado en las mismas condiciones da para
un valor de aproximadamente 50 gramos de wolframio ;

Cálculo , 3 ml. ----- 50 γ de wolframio

100 ml. ----- x

x = 1666 gramos de wolframio por 100 ml.

x = 1,666 mg. de wolframio por 100 ml.

x = 0,0017 % W

////

Por la similitud de resultados se pueden promediar los dos métodos ,

$$\underline{1,733 + 1,666} = 1,699 \text{ mg. de W. por 100 ml.}$$

2

Filtrado N° 2 :

Se procedió exactamente igual como en el filtrado anterior y ensayando el método directo y el de destilación .

Resultado :

Método directo

lecturas	}	0,460	<u>Promedio : 0,447</u>
		0,440	
directas A. 8		0,435	
		0,450	
		0,450	

0,447 corresponde a 22 % de wolframio .

Cálculo :

3 ml. ----- 22 % de wolframio

100 ml. ----- x

$$x = 736 \text{ partes de wolframio por 100 ml.}$$

$$x = 0,736 \text{ mg. de wolframio por 100 ml.}$$

-o-o-o-o-o-o-o-o-o-

2° método :

////

Lecturas directas de A.o.r	{	0,420	Promedio ; <u>0,425</u>
		0,445	
		0,420	
		0,415	
		0,425	

Cálculo :

0,425 corresponde aprox. a 20 γ de wolframio .

3 ml. ----- 20 γ de wolframio
 100 ml. ----- x

x = 666 gammas de wolframio por 100 ml.

x = 0,666 mg. de wolframio por 100 ml.

Promedio de los dos métodos ,

0,736 + 0,666 = 0,701 mg. de W

2

Suma de F₁ + F₂ = 1,699 + 0,701 = 2.400 mg. de W. (esto es el total que quedó sin precipitar , correspondiente a las dos filtraciones .

Como en la muestra original se partió de 5 g. de sustancia se tiene ,

de 5 g. no pptan. 0,0024 g.

de 100 g. no pptan. = 0,05 % , es lo que no precipita

con el método del clorhidrato de cinconina .



////

c) Uso de ferrocianuro de potasio - Posibilidades cuantitativas
método *

El método usado consistió en la reacción del ferrocianuro de potasio sobre solución de un wolframato alcalino en medio clorhídrico, obteniéndose color (pardo rojizo) para pequeñas concentraciones de wolframio, y admitiendo que la concentración de $WO_4 =$ es tal que no precipite WO_4H_2 .

Para pequeñas cantidades de wolframio y en medio de acidez regulada, es posible obtener coloración en lugar de precipitado y comprobar intensidades de color en un fotocolorímetro. En los diversos ensayos efectuados, se pudo comprobar que el límite inferior de perceptibilidad del color está alrededor de 80 γ , pero a efectos de tener un punto de partida para ensayos colorimétricos (en base a la sensibilidad del colorímetro usado), conviene partir de 0,125 mg. (125 μ), con un límite máximo de 1,500 mg. Para mayores cantidades ya no resulta posible efectuar una lectura correcta por la intensidad de la coloración y además por la tendencia a precipitación como consecuencia de la elevada concentración de Wolframio.

Como en los ensayos anteriores, se partió de wolframato de sodio purísimo, recristalizado, con el cual se logró preparar diluciones en los tubos a efectos de poder construir una curva tipo y poder calcular así los coeficientes de extinción específicos.

Se usó el mismo fotocolorímetro mencionado en el trabajo

////

anterior y además los mismos tubos Pyrex con el adaptador construido a tal efecto .

La técnica seguida , fué la siguiente , se preparó cinco series de tubos (quintuplicado) con cantidades crecientes de wolframio , que fueron desde 0.125 - 0.250 - 0.375 , etc. hasta 1.750 mg.

Las diluciones fueron tales , que a cada una de las cantidades mencionadas , correspondía un mililitro . En esta forma , todos los tubos inicialmente tenían la misma cantidad de líquido , a efectos de regular en todos la misma acidez .

Se agregó a cada tubo 4 gotas de solución de ferrocianuro de potasio al 5 % P/V ; 1,5 ml. de agua destilada , se agitó bien invirtiendo 2 ó 3 veces los tubos , luego 4 gotas de ácido clorhídrico concentrado , se llevó a volumen , se agitó nuevamente , se dejaron 5 minutos en reposo y luego se llevaron al fotocolorímetro , efectuándose la elección del filtro que diera mayor absorción . Eso correspondió el de $420m\mu$. Se construyó la tabla III y el gráfico N° 2 , con los valores de $A_{0.8}$, las concentraciones , extinciones , coeficientes de extinción e inversos , a efectos de su aplicación al cálculo en base a los fundamentos de la ley de Beer .

-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-

concentración mg.	0.125	0.250	0.375	0.500	0.625	0.750	0.875	1.000	1.125	1.250	1.375	1.500	1.625	1.750
1ª Lectura	0.092	0.182	0.262	0.360	0.465	0.550	0.640	0.735	0.821	0.920	1.015	1.110	1.160	1.260
2ª Lectura	0.089	0.180	0.260	0.370	0.458	0.545	0.637	0.728	0.816	0.925	1.009	1.100	1.170	1.270
3ª Lectura	0.090	0.181	0.275	0.365	0.462	0.542	0.638	0.741	0.825	0.918	1.012	1.090	1.170	1.240
4ª Lectura	0.089	0.178	0.280	0.366	0.455	0.543	0.640	0.726	0.819	0.915	1.006	1.100	1.180	1.250
5ª Lectura	0.090	0.185	0.270	0.364	0.460	0.545	0.645	0.747	0.820	0.925	1.011	1.110	1.170	1.230
Promedio	0.090	0.181	0.270	0.365	0.460	0.545	0.640	0.735	0.820	0.921	1.011	1.102	1.170	1.250
$A_1 = \frac{A_0 \cdot d}{e}$	0.113	0.226	0.337	0.456	0.575	0.681	0.800	0.918	1.025	1.157	1.263	1.375	1.462	1.562
$a = \frac{A_1}{e}$	0.904	0.904	0.896	0.912	0.920	0.908	0.914	0.918	0.911	0.920	0.918	0.916	0.899	0.892
$1/a$														

1.101

Cuadro de valores para:

Tabla III

(filtro 420 m μ)

A_0 ; A_1 ; a y $1/a$

$A_1 = f(c)$
 $A_1 =$ extinción
 $c =$ concentración

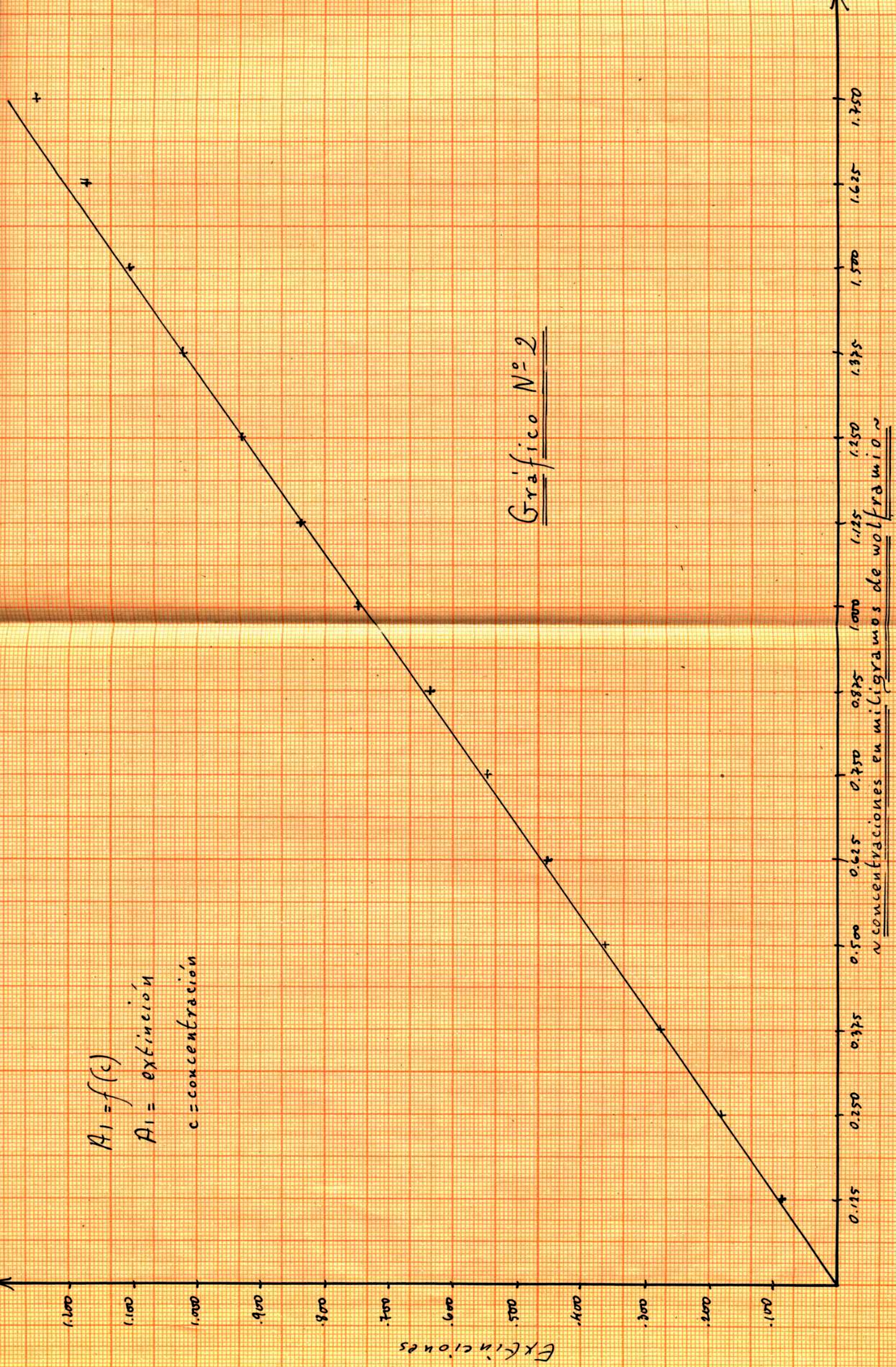


Gráfico N° 2

Se transcribe a continuación, una tabla basada en los valores obtenidos de extinciones y concentraciones y en la que se señalen las desviaciones con respecto al valor teórico y a los errores porcentuales.

<u>Concentración</u> <u>real en mg.</u>	$A_{0.8}$	A_1	<u>hallada</u> $c = A_1 \cdot 1/a$	<u>d</u>	<u>d %</u>	<u>d² %</u>
0.125	0.090	0.113	0.124	-0,001	-0,800	0.640
0.250	0.181	0.226	0.249	-0,001	-0,400	0.160
0.375	0.270	0.337	0.371	-0,004	-1.066	1.136
0.500	0.365	0.456	0.502	+0,002	+0,400	0.160
0.625	0.460	0.575	0.633	+0.006	+1.280	1.638
0.750	0.545	0.681	0.749	-0,001	-0.133	0.017
0.875	0.640	0.800	0.880	+0,005	+0.571	0.326
1.000	0.735	0.918	1.010	+0,010	+1.000	1.000
1.125	0.820	1.025	1.128	+0,003	+0.266	0.070
1.250	0.921	1.151	1.267	+0,017	+1.360	1.849
1.375	1.011	1.265	1.392	+0,017	+1.236	1.527
1.500	1.102	1.375	1.513	+0,013	+0.866	0.749

Tabla IV

$$\sum d^2\% = 9.272$$

$$d = \frac{\sum d^2\%}{12} = 0.772\%$$

$$D = \sqrt{0.772} = \pm 0.879$$

En base a los datos expuestos, se trabajó con una desviación tipo de $\pm 0.879\%$, causa con la cual puede considerarse

////

útil el método en cuestión .

Según el gráfico N° 2 las soluciones coloreadas así obtenidas cumplen con buena aproximación la ley de Beer .

En caso de ser usado , no es necesaria la preparación de testigos como en el anterior trabajo del complejo con tiosianato , sino que puede efectuarse el cálculo en forma directa , mediante las extinciones específicas calculadas .

El producto de la (extinción) por la inversa del coeficiente de extinción específico , de la concentración de wolfrámio , en miligramos , dentro del tubo colorimétrico .

$$\text{concentración} = A_1 \cdot 1/a$$

El método se presta perfectamente a la valoración de soluciones puras de wolframatos , pero no así cuando existe hierro , molibdeno ó cualquier otro ertión , que de reacción coloreada o de precipitación con ferrocianuro de potasio . El límite de identificación (26) practicamente puede considerarse 0.125 mg. lo que da una concentración límite de aproximadamente 0,035 mg./ul. = 35 /ml.

La separación del molibdeno , será considerada más adelante , en la combinación de este método con el anterior .

Ahora nos referiremos a la extracción del hierro que es un ertión de presencia tan común , sobre todo en un concentrado de mineral .

Se ensayaron varios procedimientos , a efectos de impedir la reacción de hierro con el ferrocianuro de potasio .

- 1º) Se ensayó su complejamiento con fluoruro de amonio en exceso .
En los primeros instantes , el color del ferrocianuro férrico no aparece , pero lo hace al poco rato impidiendo la comparación colorimétrica .
- 2º) Se probó el uso de Cl_2Sn que produce en medio fuertemente reductor . Tampoco se pudo obtener un resultado satisfactorio .
- 3º) Se alcalinizó el medio con hidróxido de sodio en solución saturada , con lo cual se admite una precipitación casi total del hierro , no así del wolframio que permanece en solución .

Se deja algunos minutos en reposo para asegurar la precipitación completa y luego se centrifuga . Se decanta el líquido sobrenadante en un tubo de ensayo pequeño y el residuo del tubo anterior se acidifica nuevamente y luego se alcaliniza otra vez , con lo que se logra disolver gran parte del wolframio que haya sido absorbido por el precipitado coloidal de hidróxido férrico , en caso de que este sea muy voluminoso . Se deja en reposo , se centrifuga y se decanta nuevamente , reuniendo los líquidos .

Los líquidos de decantación , que contienen casi todo el wolframio se concentran y se tratan con ferrocianuro de potasio al 5 % P/V (4 gotas) y ácido clorhídrico concentrado (4 gotas) en la forma ya mencionada y luego se dejaron 5 minutos en reposo para su posterior comparación en el fotocolorímetro .

Con este procedimiento se logró recuperar casi todo el wolframio . El ensayo se efectuó en la forma indicada sobre una solu

El ensayo fué previamente efectuado sobre una solución pura de wolframio , en la cual no se podía suponer la presencia de melibdeno o hierro como impurezas .

Se partió de una solución tipo de wolframio , de concentración igual a 1 mg. por ml.

Se efectuaron diez ensayos , cinco con 0,5 mg. de wolframio en cada tubo y los cinco restantes con 1 mg.

Se hizo la extracción en forma directa por simple agregado de solución de cloruro estannoso , sulfocianuro de amonio (solución saturada) y clorhídrico , en la forma que ya se indicó anteriormente .

Este trabajo se realizó en pequeños tubos de 100 x 12 mm.

Los extractos de éster fueron evaporados hasta reducir su volumen alrededor de 1,5 ml. Luego se agregó 0,5 ml. de solución saturada de hidróxido de sodio (sería conveniente que el hidróxido de sodio tenga H_2O_2 para oxidar el Fe) y se agitó por espacio de un minuto . Posteriormente se llevó a ebullición para eliminación del éster . El líquido residual contiene el wolframio al estado de wolframato de sodio soluble y el hierro que pudiera existir , precipitado como hidróxido férrico .

Si hay mucho residuo , se diluye un poco agregando 0,5 ml. de agua y se centrifuga hasta completa sedimentación del residuo . Se decanta luego el líquido a otro tubo y se agrega nuevamente al primer tubo 1 ml. de agua y una gota de solución de hidróxido de

sodio , se agita nuevamente y se centrifuga otra vez si es necesario . El líquido sobrenadante se decanta reuniéndolo con el del otro tubo . Se concentra luego el contenido del tubo con wolframio alrededor de 1 ml. o algo más . Luego se lleva aproximadamente a neutralidad , y se procede a agregar el ferrocianuro y el clorhídrico en la forma que ya fué indicada anteriormente .

Paralelamente se hace un tubo lo mismo que el colorimétrico , pero sin wolframio , a efectos de usarlo como blanco para la calibración a cero , del fotocolorímetro .

Los resultados obtenidos en las dos series de tubos , se dan a continuación , junto con los cálculos efectuados para hallar la concentración usando los coeficientes de extinción específicos .

A) tubos con concentración de 0,5 mg. :

<u>Valores de</u> <i>A_{0.8}</i>	<u>Valores de</u> <i>A₁</i>	<u>Concentraciones</u> <u>halladas</u> $c = A_1 \cdot 1/a$
0.358	0.447	0.492
0.365	0.456	0.502
0.360	0.450	0.495
0.362	0.452	0.497
0.360	0.450	0.495

Tabla : V

Promedio , 0.496 mg.

$$\frac{0.496 \times 100}{0.500} = 99,2 \text{ \% recuperado}$$

////

B) tubos con concentración de 1 mg. :

<u>Valores de</u> <i>A_{0.8}</i>	<u>Valores de</u> <i>A₁</i>	<u>Concentraciones</u> <u>halladas ; c =</u> <i>A_{1.1/a}</i>
0.721	0.901	0.992
0.725	0.906	0.997
0.720	0.900	0.991
0.720	0.900	0.991
0.725	0.906	0.997

Tabla : VI

Promedio ; 0,994

$$\frac{0.993 \times 100}{1.000} = 99,4 \% \text{ recuperado}$$

Los ensayos recientemente enunciados , con la recuperación del 99,2 y 99,4 % en cada caso muestran la posibilidad de los dos métodos combinados .

Después de estos ensayos se procedió a la comprobación del método en presencia de hierro y molibdeno en cantidades suficientemente apreciables .

Se separó una solución cuyo contenido en wolframio era de 0,5 mg. por mililitro , hierro a razón de 0,050 mg. por mililitro y molibdeno con una concentración igual a 0,05 mg. por mililitro .

En este caso , como problema inmediato se presentaba la

////

forma de eliminación del molibdeno . El mismo fué encarado según el esquema del trabajo de Venéssi (28) , como así también su identificación . El método de identificación (28) puede ser resumido así , a la solución alcalinizada agregar sulfito sódico , más ácido clorhídrico concentrado y luego acetato de etilo . Extraer el éster y agregar solución de tiosulfato sódico y entibiar , color rojo indio molibdeno .

La extracción (28) consiste en lo siguiente , agregado de sulfito y clorhídrico como recientemente se indicó , luego acetato de etilo . Se extrae finalmente el éster y la capa acuosa se reserva para agregarle el producto de recuperación del éster , si resulta necesario . La recuperación se efectúa en presencia de tiosulfato sódico .

Eliminando el molibdeno , se concentran los líquidos si ello es necesario , y se llevan aproximadamente a neutralidad .

Sobre esta solución se hace entonces la valoración de wolframio .

Se efectuaron cinco ensayos . La extracción se hizo en forma directa por agregado de solución de cloruro estannoso , sulfocianuro de amonio (en solución saturada) y ácido clorhídrico en la forma ya indicada anteriormente . Lo mismo que en los trabajos anteriores se efectuó el ensayo en tubos de 100 x 12 mm.

A los tubos así preparados se agregó 2 ml. de acetato de etilo , se agitó fuertemente por espacio de medio minuto y luego

de dejar en reposo , se extrajo la capa de éster previo centrifugado si era necesaria la perfecta separación de fases .

La extracción se repitió otra vez más con el mismo volumen de éster y finalmente una última extracción con 0,5 ml.

Los extractos etéreos se evaporan finalmente hasta reducir su volumen alrededor de 1 - 1,5 ml. Hasta esta etapa , se extrajeron los tiocianatos de hierro y wolframio . Para la separación del primero se trató en extracto etéreo con 1 ml. de solución saturada de hidróxido de sodio agitando fuertemente por espacio de alrededor de un minuto .

Finalmente se llevó a ebullición para conseguir la eliminación total del éster . En este forma se supone que el líquido residual ha de contener casi todo el wolframio al estado de wolframato de sodio soluble . El hierro debe encontrarse precipitado como hidróxido férrico .

Si el volumen ocupado por el residuo es muy grande , conviene añadir un poco de agua y por último centrifugar hasta una perfecta separación del residuo . Se decanta el líquido sobrenadante a otro tubo , se agrega al primero 1 ml. de agua , una gota de solución de hidróxido de sodio , se agita nuevamente , se centrifuga si ello es necesario y se decanta el líquido sobrenadante reuniéndolo con el del otro tubo . Se efectúa una concentración de los líquidos que contienen el wolframio , alrededor de 1 ml. más o menos.

Se neutralizan aproximadamente , se agregó a cada tubo

////

6 gotas de solución de ferrocianuro de potasio al 5 % P/V ; 1,5 ml. de agua destilada , se agitó fuertemente invirtiendo varias veces los tubos , luego 6 gotas de ácido clorhídrico concentrado , se ligó a volumen , se agitó nuevamente , se dejaron 5 minutos en reposo y luego se llevaron al fotocolorímetro . Simultáneamente se hizo un blanco con el que se calibró el aparato a cero .

Tabla de lecturas obtenidas (Filtro 420 m μ)

<u>Tubo N°</u>	<u>Valores de A_{0.8}</u>	<u>Valor de A₁</u>	<u>Concentraciones</u> = A ₁ x/a
1	0,362	0,452	0,498
2	0,364	0,455	0,500
3	0,360	0,450	0,495
4	0,358	0,447	0,492
5	0,362	0,452	0,498

Tabla : VII

Promedio : 0.496 mg.

$$\text{Recuperado } \% = \frac{0,496 \times 100}{0,5} = 99,2$$

Se hizo un nuevo ensayo , pero con una solución cuya composición era , 0,5 mg. por mililitro de wolframio , hierro 0,050 mg. por ml. y molibdeno a razón de 10 mg. por mililitro .

La presencia de tan alta concentración de molibdeno trajo como consecuencia un número elevado de extracciones a efectos de su total eliminación del sistema , con una consiguiente pérdida de

wolframio (alrededor de unas 10 extracciones) .

El trabajo , (efectuado en igual forma que el caso anterior) da el siguiente resultado ,

Tabla de lecturas obtenidas (Filtro 420 m μ)

<u>Tubo N°</u>	<u>Valores de A_{0.8}</u>	<u>Valor de A₁</u>	<u>$\bar{x} = A_1 / a$</u>
1	0,350	0,440	0,495
2	0,358	0,447	0,492
3	0,359	0,448	0,493
4	0,358	0,447	0,492
5	0,357	0,446	0,491

Tabla VIII

Promedio ; 0,492 mg.

$$\text{Recuperado } \% = \frac{0,492 \times 100}{0,5} = 98,4$$

Por lo expuesto en los resultados encontrados experimentalmente , el método puede ser usado sin gran error , en la determinación cuantitativa de wolframio , no resultando muy conveniente , el trabajo con gran exceso de molibdeno (no más de 5 mg.) .

En el capítulo de discusión de resultados , volveré a tratar nuevamente este punto .

-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-

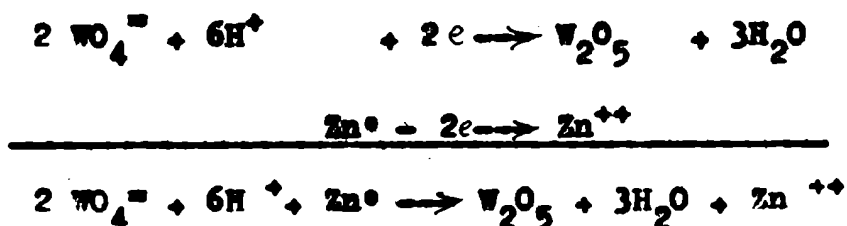
E) Ensayo de valoración de wolframio por intensidad del color obtenido en medio ácido y reductor .

////

Son menos conocidos los ensayos efectuados para poder usar como método de valoración de wolframio , el color azul más o menos intenso , producido al tratar un wolfrato en medio ácido , con cloruro estannoso , o zinc .

Se puede obtener así , una coloración suficientemente intensa , que depende del grado de concentración del wolframio y es producido por la formación del pentóxido (W_2O_5) .

La reacción puede ser interpretada de la siguiente forma :



La sustancia que produce la coloración azul , no es una sustancia realmente soluble , sino que es de tipo coloidal , en consecuencia , no es una solución verdadera . La mencionada coloración , hay que compararla poco tiempo después de haber sido obtenida , porque después comienza a precipitar y lógicamente en cuanto ha empezado el proceso de coagulación es imposible mantener la proporcionalidad entre la intensidad del color y la concentración del wolframio .

Por lo expuesto , tal método no puede ser aplicable a una fotocolorimetría con aparatos , sino que en caso de usarse , sólo se podrá contentar con una simple comparación visual , preparan-

de de entemano tubos con cantidades conocidas de wolframio . En el caso de tener valores intermedios , se hará una simple interpolación visual . Los resultados son sólo aproximados .

Este método se puede aplicar para concentraciones no muy grandes de ácido clorhídrico .

Para obtener una coloración azul estable , se deberá usar un medio poco ácido , a lo sumo una dilución al tercio ó al cuarto .

Usando un medio ácido casi puro , se obtendrá primero un color azul y luego a medida que avanza la reacción un color rojo violado muy semejante al de una solución de permanganato de potasio , pero sumamente fugaz , desapareciendo rápidamente para dar una coloración parda .

Colorimetría de wolframio en medio fuertemente reductor , -

En el presente trabajo , se ha tratado de estudiar la forma de hacer colorimetría , aislando el color rojo recientemente mencionado , tratando con un reductor y en medio clorhídrico , una solución de algún wolframato soluble ,

Los ensayos se efectuaron sobre soluciones de wolframato de sodio .

En este caso no es posible usar ácido clorhídrico diluido , sino que debe ser lo más concentrado posible el medio en que se trabaja , siendo necesario evaporar la solución primitiva antes de acidular , si su volumen es muy grande .

////

Se efectuaron varios ensayos ;

1) Con Zn en granallas

Se obtiene primeramente el ya conocido color azul e inmediatamente el rojo . Este último sumamente fugaz dura sólo algunos segundos . El inconveniente es no poder detener la reacción a efectos de su estabilización . Para ello se ensayaron varios métodos ; enfriamiento , complejación , etc. sin arribar a ningún resultado interesante .

También se ensayó la forma de poder extraerlo con algún solvente , tales como ; acetato de etilo , éter sulfúrico , éter de petróleo , cloroformo , sulfuro de carbono , etc. sin llegar a nin - gún resultado práctico .

2) Con Zn en plaquetas

Tampoco pudo llegarse a ningún resultado apreciable y es menos interesante que el caso anteriormente citado .

3) Con ácido ascórbico (Vitamina C)

Solo se obtuvieron coloraciones azules muy variables , aún a igualdades de concentración de wolframio . Los resultados obteni - dos no valen la pena de ser considerados en este trabajo .

4) Con Al en polvo

Tampoco pudieron obtenerse resultados útiles .

5) Con Pb metálico

Este fué el único método , con el cual se pudo llegar a resultados satisfactorios .

////

Ello se debió a la posibilidad de simulación del color rojo , lo que sólo pudo ser conseguido empleando plomo metálico , pero en fine grado de división (polvo) . La reacción se hace difícil y a veces imposible empleando laminillas o trozos grandes de plomo .

En el uso de plomo metálico , aparece primeramente la conocida coloración azul y luego su tonalidad cambia transformándose en rojo violado y deteniéndose allí .

Es importante hacer notar la necesidad de un medio sumamente ácido , para lo cual es necesario evaporar el contenido de los tubos y luego agregar ácido clorhídrico concentrado en la cantidad necesaria .

Además la reacción debe ser efectuada a la temperatura ambiente , siendo la ideal comprendida entre 20 y 25° C . A menor temperatura la reacción se retarda demasiado y a una temperatura mayor se produce descomposición y el color varía .

Detalle del trabajo con plomo metálico :

Con el objeto de comprobar su comportamiento en el fotocolorímetro , la reacción fué directamente efectuada en los mismos pequeños tubos utilizados en las otras partes de este trabajo .

Se preparó una solución patrón de wolframato de sodio , en la que cada mililitro de solución correspondía aproximadamente a 1 mg. de wolframio .

Se usó una serie de tubos en los que se depositó por -

////

ciones de la mencionada solución en forma tal que se obtuvo una graduación de 0,1 - 0,2 , etc. 1,0 mg. Luego se evaporan los contenidos de cada tubo , colocándolos directamente a la llama ; finalmente se dejaron enfriar a la temperatura ambiente y se les agregó a cada uno , un mililitro de ácido clorhídrico concentrado .

De esta manera podemos decir que casi no hubo dilución del ácido . Así preparados los tubos , se agrega uno por uno , alrededor de 0,5 g. de plomo metálico en polvo , agitando inmediatamente y enérgicamente por espacio de cerca de 1 minuto . Dicha agitación debe ser enérgica e inmediata al agregado de plomo , de lo contrario, el plomo tiene tendencia a agruparse en el fondo del tubo y al disminuir su superficie puede malograrse la reacción .

Esta operación deberá efectuarse tubo por tubo , hasta que aparezca la coloración deseada . Se dejan en reposo alrededor de 7 u 8 minutos , se completa su volumen con ácido clorhídrico concentrado .

Se preparó simultáneamente un blanco para equilibrar a cero el aparato y luego se efectuó su comparación con los resultados siguientes :

<u>Tube N°</u>	<u>Concentración</u>	<u>Lectura</u>
1	1.0 mg.	0,600
2	0,9 "	0,550
3	0,8 "	0,480
4	0,7 "	0,350
5	0,6 "	0,330
6	0,5 "	0,320
7	0,4 "	0,240
8	0,3 "	0,200
9	0,2 "	0,180
10	0,1 "	0,150

Tabla IX

Por los resultados expuestos surge la imposibilidad de valoración fotocolorimétrica mediante el método citado, puesto que las soluciones no cumplen con las condiciones requeridas.

Sólo se pueden obtener resultados de baja aproximación si se trabaja construyendo una escala de patrones como la recientemente mencionada y trabajando rápidamente dentro de un tiempo de 10 a 12 minutos, no más, por cuanto se produce variación de color en función del tiempo, y haciendo una comparación visual de los mismos con las soluciones de concentración desconocida.

Este trabajo puede ser efectuado en los mismos pequeños tubos colorimétricos mencionados y observándolos lateralmente por transparencia.

Se cuidará para ello la elección de tubos de ϕ lo más uniforme posible.

Con fines de detección , se puede también obtener coloración apreciable con menores concentraciones que 0,1 mg. , si bien es difícil de obtener .

Así , pueden llegar a detectarse , con el antedicho procedimiento , alrededor de 85 γ de wolframio . Esto es su límite de identificación (26) y su concentración límite (26) es de $0,024 \frac{\text{mg.}}{\text{ml.}}$ = $24 \frac{\gamma}{\text{ml.}}$

Además el método es sólo aplicable a soluciones de wolframio que no contengan molibdeno o vanadio .

El molibdeno interfiere , por cuanto da color verde en igualdad de condiciones , entorpeciendo por lo tanto las reacciones de coloración , y en caliente da rojo . El vanadio en concentraciones iguales , interfiere dando color rojo .

-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-

DISCUSION DE RESULTADOS

Y

CONCLUSIONES

En este último capítulo del presente trabajo , se hará un comentario sobre cada uno de los métodos estudiados en el mismo , señalando sus ventajas e inconvenientes de orden práctico que pueden permitir el mejor uso de los mismos .

Se volverá entonces sobre cada uno de los puntos mencionados subrayando detalles que antes no le habían sido , considerando de la vez netamente descriptiva de los capítulos anteriores .

a) Método de complejamiento con tiocianato .-

La ventaja de su uso estriba en la razón de que la extracción , es buena y casi completa y además se puede con él poner en evidencia pequeñas cantidades de wolframio (2 y 2,5 gammas) lo que le hace sumamente apto como método cualitativo .

En el presente trabajo , ha sido ensayada la posibilidad de emplearlo como método cuantitativo , llevando a un fotocolorímetro y comparando la intensidad de color de los diversos extractos de acetato de etilo .

Fué realizado el trabajo , con concentraciones que van desde 5 hasta 100 gammas .

Los resultados pueden materializarse rápidamente observando el gráfico N° 1 .

Por simple observación de la curva se ve que la porción rectilínea de la misma comprende tan sólo un trozo corto , es decir , que si bien cumple la ley de Lambert - Beer en parte , no se obtiene una recta como es debido .

Por lo recientemente mencionado , no ha sido factible el cálculo de los valores $\frac{1}{a}$, puesto que los cálculos de concentración pueden hacerse con mayor seguridad empleando directamente la curva o bien usando en cada oportunidad un testigo . Ella es en este caso , la mejor forma de usar este método , es decir , como simple método comparativo (colorimétrico) y no fotocolorimetría . Por ello no se hace el cuadro de errores y desviaciones en base a los resultados de la tabla de extinciones y concentraciones presentada en el capítulo anterior .

Se relatará ahora algunos de los inconvenientes que pueden surgir en el transcurso de la operación del método , usando el proceso de destilaciones , cuando se llega a la parte de extracción del acetato de etilo .

Cuando se trabaja con cantidades grandes de wolframio (alrededor de 1 ó 2 miligramos) - lo que conviene evitar - , se forma en la interfase líquido acuoso - acetato de etilo , una capa bastante abundante de trióxido de wolframio , cuya disolución se hace difícil y además resulta peligroso , porque al extraer el acetato de etilo puede eliminarse del sistema una parte del mencionado WO_3 , especialmente cuando se desea hacer un trabajo cuantitativo .

Como consecuencia de ello , se ve la necesidad de no trabajar con cantidades mayores que 0,5 mg. y en cada caso si se sospecha que las concentraciones pueden ser grandes , usar soluciones saturadas de tiocianato .

Se aconseja , centrifugar fuertemente antes de hacer la primera extracción de acetato de etilo , hasta perfecta separación de la interfase y hacer todas las extracciones que se crea conveniente hasta obtener la plena seguridad de que todo el wolframio ha sido complejado . Además resulta conveniente hacer la regeneración de la capa de acetato de etilo , empleando un largo y afilado cuentagotas , para poder extraer así más fácilmente las últimas pequeñas porciones .

También pueden permanecer adheridas a la interfase , por efectos de la agitación , pequeñas cantidades de partículas del precipitado salino existente en los tubos , pero se elimina fácilmente por una buena centrifugación .

Ha sido ensayada también en la oportunidad , la técnica de eliminación de molibdeno (28) . Se ha podido comprobar que su eliminación es prácticamente total para el fin perseguido , pudiéndose aplicar como método para la eliminación de tal interferencia .

En definitiva , se puede establecer que el método de complejamiento con tiocianato es un excelente método separativo , puesto que puede considerarse a dicho proceso como de extracción total , también es un excelente método cualitativo por su alta sensibilidad , pero desde el punto de vista cuantitativo , solo permite obtener datos aproximados , sin valor práctico .

b) Consideraciones sobre el método de coloración con plomo metálico .-

Ya han sido referidos ampliamente en la parte experimental , los resultados obtenidos en tal método .

Con dicho procedimiento , sólo se puede efectuar una valoración rápida y poco aproximada , para obtener una idea acerca de cual es más o menos la concentración de wolframio en la muestra .

Es necesario , que en la muestra no exista molibdeno , puesto que en igualdad de condiciones con el wolframio , da una coloración verde en frío y roja en caliente , que entorpece la observación .

La reacción del wolframio debe ser hecha en frío y no en caliente , puesto que por acción del calor , el color se atenúa y desaparece finalmente .

Al no cumplir exactamente la ley de Beer , y por el hecho de tener que trabajar rápidamente (en tiempo no mayor de 10 minutos) , para que no haya variación apreciable de color , no se presta como método cuantitativo exacto , sino aproximado , pudiendo ser en cambio una buena reacción empleada cualitativamente .

En el presente trabajo se usaron cantidades de wolframio que varían entre 0,1 mg. y 1 mg.

En una reacción cualitativa , se puede en cambio , usar una menor cantidad de muestra , pues el color se hace perceptible , también para menores concentraciones .

e) Método del ferrocianuro de potasio .-

Presenta ciertas diferencias comparado con el anterior .
Estas diferencias , en ciertos casos pueden ser consideradas como ventajas y en otras como inconvenientes .

Los inconvenientes residen en la menor sensibilidad del método , mientras que en el anterior se puede trabajar con cantidades mayores que parten desde 0,1 ug. y su límite superior es mucho más halgado .

Entre las ventajas , debemos mencionar una incuestionable ; el cumplimiento de la ley de Beer en una amplia zona , según se puede ver en el gráfico . La representación gráfica de las extinciones en función de las concentraciones , resulta casi una recta en una buena parte de la misma .

Por lo expuesto , en este caso se puede prescindir de la preparación de soluciones testigos y del uso directo de la curva , por cuanto se ha podido efectuar el cálculo de los $\frac{a}{c}$ y de las inversas, para su aplicación directa . Lo mencionado es otra de las ventajas que tiene el método con respecto al anteriormente considerado .

La prescindencia de soluciones testigos o tipo , ahorra tiempo y facilita enormemente la tarea .

d) Combinación de métodos

Ferrocianuro y sulfocianuro

Lo interesante del método de complejamiento con sulfocianuro

nuro , en lo que respecta a la faz extractiva y a su sensibilidad para pequenísimas cantidades de wolframio y la suficiente exactitud del método del ferrocianuro , hicieron pensar en la posibilidad de establecer una combinación de reactivos , con lo que se logran dos cosas importantes ;

- 1º) Seguridad de una completa extracción = buena etapa separativa y de reconocimiento .
- 2º) Seguridad y rapidez en el trabajo (sin uso de soluciones testigos) buena reacción cuantitativa .

La parte experimental del mismo , ya ha sido relatada con suficiente cantidad de detalles . En el caso de presentarse el molibdeno como interferencia , se aplicará el método de eliminación anteriormente citado .

Presentándose hierro (caso común) , ya se ha mostrado la forma de eliminarlo , si bien esto dificulta un poco el total desarrollo del proceso .

Según lo visto en el capítulo anterior con los ensayos en presencia de 0,5 y 1 mg. de wolframio , pudo ser recuperado el 99,2 y el 99,4 % respectivamente en cada caso .

En el ensayo efectuado en presencia de hierro y molibdeno simultáneamente , como interferencias , se pudo ver que la recuperación fué del 99,2 % de wolframio , cifra perfectamente aceptable .

En base a los resultados experimentales y a las ventajas obtenidas , se considera un método aceptable bajo todo punto de vista,

seguridad , exactitud , si bién un poco larga su manipulación total. Se prefiere como método cuantitativo , sobre los tres considerados .

Método recomendado ;

Consideraremos como punto de partida , el tratamiento de la solución ácida proveniente del filtrado en el método de valoración de wolframio precipitando con cinconina , que ya se mencionó .

La misma es sometida al siguiente tratamiento ,

a) Investigación cualitativa y eliminación , si fuera necesario, de los siguientes metales , molibdeno , renio , osmio y rutenio (26-27 -28) .

b) Concentración de la solución , si es necesario , llevando a volumen en matraz aforado (el volumen final dependerá de la cantidad primitiva de muestra) .

c) Extracción del complejo wolframio - tiocianato , previa destilación , si fuera necesario (28) o directamente por agregado de cloruro estannoso , sulfocianuro de amonio , (en solución saturada) , ácido clorhídrico y acetato de etilo en la forma indicada . Agitar y dejar en reposo . Centrifugar si es necesario y separar la capa de acetato . Repetir haciendo otra extracción .

d) Concentración del extracto etéreo a 1 - 1,5 ml.

e) Agregado de hidróxido de sodio en solución saturada y fuerte agitación por espacio de alrededor de 1 minuto .

f) Ebullición para eliminación del éster . Agregar unas gotas de agua y centrifugar . Decantar a otro tubo y lavar con más agua .

g) Concentración de los líquidos (si fuera necesario) a 1 ml. más ó menos .

h) Neutralización aproximada con solución de hidróxido de sodio al 10 % , dejando levemente alcalino .

i) Agregar ferrocianuro de potasio al 5 % , agua destilada y ácido clorhídrico concentrado , en la forma indicada y llevar a volumen . Agitar , dejar en reposo 5 minutos .

j) Leer en el fotocolorímetro , previa calibración a cero del aparato , con un blanco , y preparación de la curva con soluciones conocidas de 5 a 100% de wolframio .

-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-

Conclusiones :

1) Para determinar wolframio en pequeñas cantidades se puede aplicar un método basado en la separación de Vanosni , la reacción con ferrocianuro y su espectrofotometría . El método es recomendado en pág. 51 .

2) La sensibilidad de las reacciones son las siguientes :

SCN ⁻	L.I. = 2,5-5 ✓	C.L. = $\frac{2}{ml.}$ ✓
FeCy ₆ ³⁻	L.I. = 175 ✓	C.L. = $\frac{12}{ml.}$ ✓

3) La reacción de reducción con Pb en medio fuertemente ácido da un color rojo en forma semi - cuantitativa

L.I. 85 ✓	C.L. = $\frac{24}{ml.}$ ✓
-----------	---------------------------

B I B L I O G R A P H Y

- 1) Cernot , A. : " Traité d' Analyse des Substances Miné
rales " - Ed. 1910 -
- 2) Mellor ,J.W. : " A Comprehensive Treatise en Inorganic
and Theoretical Chemistry " - London
1932 -
- 3) Pascoal , P. : " Traité de Chimie Minérale " - Paris
1933 -
- 4) Snell , F.D. y Snell
C.T. : " Colorimetric Methods of Analysis " -
New York 1936 -
- 5) Lundell y Hoffman ; " Outhines of Methods of Chemical Analy
sis " - New York 1938 -
- 6) Prodinger , W. : " Organic Regents in Quantitative Inor
genic Analysis " - New York 1940 -
- 7) Kolthoff , I.M. y
Sandell , E.B. : " Textbook of Quantitative Inorganic
Analysis " - New York 1940 -
- 8) Smith , T.B. : " Analytical Processes " - 2 end. Ed.
Arnold London 1940 -
- 9) Yoe y Seruer : " Organic Analytical Reagents " - New
York 1941 -
- 10) Hildebrand y Lundell ; " Applied Inorganic Analysis " - New
York 1944 -
- 11) Williard y Furman ; " Analysis Químico Cuantitativo " - Bar
celona 1945 -
- 12) Scott's : " Standard Methods of Chemical Analysis" -
New York 1945 -
- 13) Freedwell , F.P. y
Hall W.T. : " Analytical Chemistry " - New York
1945 -
- 14) Cherlot y Bezier ; " Méthods Modernes d' Analyse Quantitati
ve Minerale " - Ed. 1949 -

- 15) Sendell E.B. " Colorimetric determination of Traces of Metals" - Ed. 1944 -

-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-

TESIS , REVISTAS Y OTRAS PUBLICACIONES

- 16) Mezza A.F. : " Tesis N° 60 - Estudio y aplicaciones de los minerales de W y en especial de la Sierra de San Luis " - F.C.E.F. y N -
- 17) Wenzel ; " Tesis N° 145 - Métodos de análisis para la determinación del W" - F.C.E.F. y N.
- 18) Jauregui : " Tesis N° 276 - Comportamiento de Pb , Tl y W en la 1ª División de Cationes" - F.C.E.F. y N. -
- 19) Müller : " Tesis N° 292 - Estudio práctico de los métodos usuales para dosaje cuantitativo de WO_3 en minerales argentinos" - F.C.E.F. y N. -
- 20) Pasimenik ; "Tesis N° 365 - Separación y determinación cualitativa de W y Pb - F.C.E.F. y N. -
- 21) Llambies ; "Tesis N° 376 - Estudio de algunas muestras de minerales argentinos de tungsteno" - F.C.E.F. y N. -
- 22) Heinrich ; "Tesis N° 541 - Contribución al análisis cuantitativo del tungsteno" - F.C.E.F. y N. -
- 23) Lic y Wang ; " Tungsten" (monografía) -
- 24) Laboratorio Crudo Caesafie y Cia . " Manual de procedimientos para Foto colorimetría" -

- 25) Venossi , R. ; " Anales de Asociación Química Argentina - Tomo N° 32 - N° 168 - Setiembre 1944 .-
- 26) Ruspini y Longo . " Introducción al microanálisis cualitativo - Química - Tomo XIV - Año 1945 "
- 27) Venossi , R. ; " Anales de Asociación Química Argentina - Tomo N° 35 - N° 179 - Setiembre 1952 -
- 28) Venossi , R. ; " Anales de Asociación Química Argentina - Tomo N° 40 - N° 3 - Setiembre 1952 -
- 29) Abeledo , C.A. ; " Nomenclatura Química " - Industria y Química - Revista de Asociación Química Argentina - Volumen XIV - N° 5 - Julio 1954 .-

-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-

Arnoldo Ruspini

Francisco Abeledo