Estudio práctico de los métodos usuales para el dosaje cuantitativo del anhídrido túngstico en los minerales de yacimientos argentinos

Schürmann de Müller, Edith M.

1942

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

CONFIDENTIAL

[redacted]

[redacted]

[redacted]

CUSIS 292

[redacted]

[redacted]

[redacted]

[redacted]

Como consecuencia del gran incremento que en los últimos años ha tomado la explotación de minerales de wolfram en la República Argentina, ha aumentado considerablemente el interés por la determinación cuantitativa del anhídrido túngstico con fines comerciales, lo que equivale a decir, determinaciones por lo general urgentes.

Los Dres. Luis Guglialmelli y Ulaus Hordh en su trabajo sobre "El dosaje del ácido túngstico en la wolframita" publicado en los Anales de la Sociedad Química Argentina, V., pág. 81 (1917), hacen ver las diferencias existentes entre los resultados obtenidos sobre una misma muestra aplicando diversos procedimientos. Como ejemplo ilustrativo transcribimos a continuación un cuadro publicado por los autores citados:

Lote Núm. de orden	Lab. Quím. de la Dir. Gral. de Minas y Geología	Dr. Raffo	Dr. Gelzer	Dr. Guglialmelli
G 5	68.95	70.8	67.--	70.63
G 6	70.38	71.20	68.20	70.85
G 7	63.33	—	60.40	63.88
G 8	69.24	—	65.10	69.47
G 9	59.41	—	—	62.54
G 10	65.70	—	65.90	67.16
G 11	66.64	—	—	67.36
G 12	66.74	69.50	64.40	66.81
G 13	68.28	69.70	—	69.03
G 14	63.50	—	—	71.79

Como se puede apreciar no existe concordancia entre los resultados obtenidos.

En los momentos presentes las dificultades que ofrecen los distintos métodos usados por los Laboratorios que se dedican al análisis de minerales de wolfram, han actualizado la importancia que tienen los procedimientos seguidos para su determinación cuantitativa.

Con el objeto de aclarar las causas de las diferencias que suelen presentarse con mucha frecuencia en los análisis y contraanálisis que sirven de base para las transacciones, hemos iniciado un estudio comparativo de los métodos de posible comparación, desde el momento que son referidos por las principales obras de química analítica mineral.

La importancia de este estudio comparativo no sólo le es desde el punto de vista técnico sino también desde el punto de vista profesional, por cuanto en más de una oportunidad la disparidad de los resultados ha colocado en situaciones difíciles el crédito de los laboratorios dedicados a esta índole de trabajo.

METODOS LLEVADOS A LA PRACTICA

I. Método de Low

II. Método del ácido fluorhídrico

III. Método modificado del ácido fluorhídrico

IV. Método de Ledoux

V. Método para la determinación del anhídrido túngstico en scheelitas

VI. Método de Bullheimer

VII. Método de F.Jean, según Carnot

VIII. Método rápido para la determinación del wolfram

IX. Determinación del anhídrido túngstico en minerales de wolfram (Ing.Sirowy)

X. Método para scheelitas

XI. Método de H.Arnold

XII. Método para wolframitas

XIII. Método de Enerre

XIV. Método de evaluación del anhídrido túngstico en minerales concentrados de tungsteno (H.Corti)

I. Método de Low

(Traducción del "Technical Methods of Ore Analysis", A.J.Weinig & W.P.Schoder, pág. 253)

Aplicación.- En los minerales, el wolfram se encuentra generalmente como óxido, WO_3. La mayoría de los métodos descriptos para su determinación son muy engorrosos, ya sea en la descomposición original del mineral o por las operaciones subsiguientes.

La descomposición del mineral puede variarse, a veces, ventajosamente agregando un poco de ácido fluorhídrico (1 ml.), para atacar la sílice o un papel de filtro para que actúe como agente reductor, o ambos. Esta adición, generalmente, no es necesaria.

Elementos que interfieren.- La precipitación de ácido túngstico con cinconina revela la presencia de pequeñas cantidades de molibdeno, vanadio, antimonio, fósforo, estaño, etc., que se extraen del wolfram mediante el carbonato de so-

dio. De los elementos que interfieren sólo una porción es arrastrada a través de toda la marcha y su influencia se halla compensada por las pérdidas.

Procedimiento.-

1) 0.5 gr. de mineral porfirizado se pasan a un vaso Pyrex de 150 ml., adicionar 3 gr. de sulfato de sodio anhidro y 5 ml. de ácido sulfúrico. Calentar a fuego directo hasta la completa eliminación del ácido libre y transformación de la mezcla en una fusión roja. Continuar calentando hasta asegurar la descomposición completa. Girar suavemente el vaso durante el calentamiento y el enfriamiento, para pasar el producto de la fusión a las paredes evitando con ello la rotura del vaso.

2) Al producto de la fusión frío adicionar 20 ml. de agua caliente, 20 ml. de ácido clorhídrico (1:19) y 5 ml. de ácido nítrico (1:4). Calentar hasta concentrar a más o menos 10 ml. Adicionar 25 ml. de agua caliente y 3 ml. de una solu-

ción de cinconina (25 gr. de cinconina en 200 ml. de ácido clorhídrico, 1:1), enfriar a temperatura ambiente.

3) Filtrar la mezcla fría por un filtro de 9 cm. de diámetro. Si pasa turbio filtrar nuevamente. Lavar el vaso con agua fría mientras el filtro contenga líquido. Lavar el filtro con el precipitado dos veces con solución diluída de cinconina (5 ml. de solución arriba indicada en 100 ml. de agua). Hay que recordar que el agua sola, sin presencia de cinconina, produce un filtrado turbio. El vaso puede contener pequeñas cantidades de anhidrido túngstico adheridas a las paredes.

4) Pasar el precipitado con la menor cantidad posible de agua al vaso usado en el tratamiento anterior. Rojar el filtro con 1 ml. de amoníaco sobre un vidrio de reloj y llevarlo a baño maría para secarlo. Adicionar 1 gr. de carbonato de sodio a la mezcla en el vaso y concentrar a pequeño volúmen. Volver el filtro a sus dobleces originales y colocar-

lo nuevamente en el embudo. Lavar el vidrio de reloj y la varilla de vidrio con un poco de agua, pasando el líquido del lavado nuevamente al filtro, recogiendo el filtrado en un vaso limpio. Pasar el concentrado (con carbonato de sodio) al filtro y lavar el vaso con agua caliente. Agregar al vaso un poco de amoníaco y 50 ml. de agua caliente, usando la solución para lavar el filtro no menos de diez veces con aproximadamente 5 ml. cada vez.

5) Concentrar el filtrado a pequeño volúmen. Este servirá para desalojar el amoníaco. Agregar 2 gr. de sulfato de sodio anhidro y (cuidadosamente) 5 ml. de ácido sulfúrico concentrado. Para evitar que salpique se enfría bajo la canilla. Hervir la mezcla en un vaso de la manera original, como se ha descripto en 1), hasta que el ácido libre es expelido y se ha quemado todo el carbón de la cinconina. Enfriar como antes, agregar 20 ml. de ácido clorhídrico concentrado y 5 ml. de ácido nítrico concentrado, y calentar hasta bajar a

10 ml. Añadir 25 ml. de agua caliente y 3 ml. de solución de cinconina, enfriar y filtrar como antes, usando un papel de filtro exento de cenizas de 11 cm. Antes de lavar el filtro, añadir un poco de amoníaco al vase para disolver el anhidrido túngstico. Calentar la solución hasta que se ha expulsado todo el amoníaco libre. Agregar luego unas gotas de ácido clorhídrico y 1 ml. de solución diluída de cinconina. Enfriar bajo la canilla. Echar la mezcla en el filtro y lavar bien el vase, rápidamente, con agua fría. Lavar el filtro y precipitado como mínimo diez veces con cinconina diluída en frío.

6) Llevar el filtro y precipitado a una pequeña cápsula de platino tarada y calcinar hasta que no hay más carbón. Enfriar, agregar unos mililitros de ácido fluorhídrico, evaporar a sequedad para separar la sílice. Calcinar otra vez, enfriar y pesar como anhidrido túngstico. Multiplicar los centígramos por 2 para obtener el porcentaje.

Resultados obtenidos con este método:

Nº de muestra	% de WO_3
1	53.12
	53.14
2	66.94
	66.96
3	73.68
	73.60
4	43.58
	44.08.

Las 4 muestras son wolframitas.

Crítica del método.- Tiene el inconveniente de la molestia que significan para el operador los vapores de anhidrido sulfúrico que se desprenden, pues es necesario agitar continuamente el vaso en que se efectúa la operación.

Según R.B.Moore "Die chemische Analyse seltener

technischer Metalle", pág. 145, la cantidad de sílice que queda con el anhídrido túngstico calcinado no pasa de 0.0008 g. y por lo tanto no es necesario efectuar la eliminación con ácido fluorhídrico. También Low al final de su método lo afirma, pero nosotros hemos visto que los resultados obtenidos antes de eliminar la sílice no son parejos, en cambio, si lo son, habiéndose eliminado la sílice con ácido fluorhídrico.

Según R.B.Moore (cita anterior) el método es rápido, pero para nosotros resulta largo por los dos ataques que hay que hacer con sulfato de sodio y ácido sulfúrico.

Comparando los resultados con los obtenidos aplicando el método de Ledoux se observa que en el caso de la wolframita Nº 3, de ley alta, son más bajos los obtenidos con el método de Ledoux, en cambio en una muestra de baja ley, como la Nº 4, el método de Low da resultados muy bajos. Una hipótesis del motivo: que el abundante precipitado ocluya

II. Método del ácido fluorhídrico

(Traducción del "Technical Methods of Ore Analysis; A.J.Weinig & W.P.Schoder, pág. 255)

Aplicación.- Este método es conveniente para materiales con un porcentaje alto de sílice; da resultados bastante exactos para la mayoría de los análisis técnicos.

Elementos que interfieren.- La extracción del ácido túngstico por el amoníaco es preferible a la extracción por carbonato de sodio usado en el anterior. La precipitación del ácido túngstico no es completa en solución ácida, de modo que este método falla cuando se trata de pequeñas cantidades de wolfram.

Procedimiento.-

1) Tratar 0.5 gr. de mineral bien pulverizado en una pequeña cápsula de platino con igual parte de ácidos clorhídrico y fluorhídrico concentrados. Calentar al baño maría hasta la disolución completa, agregando más de cada ácido

de tiempo en tiempo si es necesario. Para la completa descomposición del mineral se requieren de una a varias horas. Por lo general se obtiene una solución perfecta. Parte del óxido de estaño presente no se ataca. Finalmente, se evaporan alrrededor de 15 ml. con un exceso de ácido clorhídrico. Se separa un precipitado amarillo de ácido túngstico durante la evaporación final, debido a la expulsión del ácido fluorhídrico que lo mantenía en solución.

2) Pasar la solución y precipitado a un vaso de 250 ml. Si queda precipitado adherido a la cápsula se remueve con la varilla de vidrio, y lava luego la cápsula con un poco de agua caliente. Si queda algún resto, se añaden unos mili litros de amoníaco concentrado; se cubre la cápsula y se deja reposar duarnte cierto tiempo. A la mezcla en el vaso se agregan 20 ml. de ácido clorhídrico concentrado y 5 ml. de ácido nítrico concentrado. Hervir hasta reducir a 10 ml. De este modo se insolubilizan los restos de ácido túngstico,

H_2WO_4. Diluir con 50 ml. de agua caliente y dejar hervir a fuego lento y con un calor moderado durante media hora, o hasta que el ácido túngstico se deposite. Filtrar, lavar bien con agua caliente. El ácido túngstico en el filtro hay que disolverlo con amoníaco diluído caliente y el filtrado evaporarlo a sequedad en una cápsula de platino tarada. Usar la misma cápsula que antes. Si todavía contiene amoníaco, agregado para disolver el ácido túngstico, se observa si todo está disuelto, se calienta si es necesario y deja escurrir a un vaso pequeño. Secar, calcinar y pesar la cápsula y colocar debajo del embudo. Calentar la solución amoniacal en el vaso y agregarle al precipitado en el embudo. Continuar agregando amoníaco diluído caliente, muy despacio de modo de usar lo menos posible, hasta que todo el precipitado esté disuelto; lavar el filtro con la misma solución. Evaporar el filtrado en la cápsula de platino al baño maría hasta sequedad, y después calcinar el residuo a fuego rojo.

Enfriar y pesar como anhidride túngstico. Multiplicar el peso por 100 para obtener el porcentaje. Si se desea wolfram, WO_3 x 0,793 = W. El residuo frío es de una coloración amarillo canario.

Resultados obtenidos con este método:

Nº de muestra	% de WO_3
1	42.84
	46.40
	44.42
	30.88
2	65.52
	58.64

Las muestras son dos wolframitas.

Crítica del método.- El ataque es muy largo, y aún después de 30 horas de estar colocado en un baño de arena suave queda mineral sin atacar.

El método es costoso porque requiere una cantidad considerable de ácido fluorhídrico y además hace falta

III. Modificación del método del ácido fluorhídrico

(Traducción del "Technical Methods of Ore Analysis", A.J.Weinig & W.P.Schoder, pág. 256)

Este es un método muy bueno, pero presenta la desventaja de requerir un tiempo bastante largo para la descomposición del mineral. El mineral tiene que estar muy finamente pulverizado. El tiempo que se necesita en molerlo se ganará luego. Los laboratorios que usan este método regularmente utilizan un mortero de ágata especial. Se acostumbra tomar 1 g. de polvo pulverizado en el mortero de ágata, cualquiera sea su graduación; unicamente si es un mineral de ley muy baja, se toman 2 g. El método de ataque por el ácido depende a veces de la ley del mineral; si no tiene más de 30% se trata directamente con 40 ml. de agua regia. si es mucho más alto, y siempre para concentrados, el análisis es puesto en marcha con 40 a 50 ml. de ácido clorhídrico sólo. Hecho eso, cuando la solución se ha evaporado

unos 15 ml. se agregan 25 ml. de agua regia y se vuelve a evaporar hasta 15 ml. La evaporación se efectúa en un vaso cubierto y sobre baño de arena. El vaso se retira del calor, agregan 50 ml. de agua caliente y la mezcla se deja reposar por espacio de 20 a 30 minutos. La solución aproximadamente clara se decanta a través de un filtro, de modo que la mayor parte del residuo quede en el vaso. El residuo es ahora lavado dos veces por decantación; se usa cada vez 50 ml. de agua caliente con un poco de ácido clorhídrico. Al residuo en el vaso se le añaden 15 ml. de la solución de amoníaco (400 ml. de amoníaco concentrado y 2000 ml. de agua que contienen 20 ml. de ácido clorhídrico). Se calienta ligeramente hasta que todo el ácido túngstico se solubilizó. Se decanta a través del filtro original y recibe el filtrado en un crisol de porcelana. (Si es un mineral de ley baja se usa una cápsula de platino). El residuo es examinado para ver si no queda mineral sin descomponer; si no hay se

transfiere el total al filtro que contiene la solución de amoníaco (usarlo caliente en una botella de lavar). Luego es lavado el filtro con la misma solución hasta que esté libre de ácido túngstico. Cinco lavadas con 2 o 3 ml. por vez es suficiente si se lava directamente sobre el borde del filtro. En el caso de encontrarse mineral sin descomponer después del primer tratamiento con amoníaco debido al poder protector del ácido túngstico libre, se lava unas veces por decantación y luego en lugar de pasarlo al filtro se vuelve a tratar con agua regia, al cual no debe agregarse en cantidades muy grandes; como máximo 30 ml., y se procede exactamente como antes, pudiendo usarse menores cantidades de líquido para el lavado. El ácido túngstico liberado en el segundo tratamiento ácido, es aparentemente más difícil de solubilizar en amoníaco que el obtenido en el primer caso, pero calentando y revolviendo se puede conseguir su disolución.

Agregar esta solución a la solución de amoníaco principal que está en el crisol de porcelana. Evaporar hasta sequedad en el crisol, calcinar poco a poco para expulsar las sales de amonio, y finalmente sobre la llama total de un mechero de Bunsen. Enfriar y pesar como anhídrido túngstico. Si el mineral es de baja ley la evaporación se lleva a cabo en una cápsula de platino, y el residuo, después de calcinado, se humedece con ácido fluorhídrico para volver a calcinarlo antes de ser pesado como anhídrido túngstico.

Resultados obtenidos con este método:

Nº de muestra	% de WO_3
1	58.02
2	63.24
	62.92

Nº de muestra	% de WO_3
	66.12
3	57.98
	68.82
	43.58
4	42.64
	43.80
	75.66
5	75.32

Las muestras del 1 al 4 son wolframitas. La Nº 5 es una scheelita.

Crítica del método.- Se observa que en el caso de atacarse una scheelita, los resultados son más parejos y se aproximan a los obtenidos con otros métodos usualmente seguidos. Como por lo general las scheelitas son más fáciles de atacar por los ácidos que las wolframitas; en estas últimas el ataque no ha llegado a ser total, y una vez que se ha añadido el ácido nítrico el anhídrido túngstico precipitado im

IV. Método de Ledoux

(Traducción del "Die chemische Analyse seltener technischer Metalle" R.B.Moore, pág. 140)

El método se basa en la precipitación del wolfram con cinconina y la purificación del precipitado por disolución en amoníaco.

El mineral o la escoria debe pulverizarse bien en el mortero de ágata y hacerlo pasar por un tamiz de 200 mallas sin que deje resíduo. 1 gr. de la muestra se coloca en un vaso de 350 ml., se humedece con 5 ml. de agua, y se trata con 100 ml. de ácido clorhídrico concentrado. El vaso tapado se calienta durante 1 hora a unos 60ºC. Temperaturas más altas deben ser evitadas. El mineral se descompone lentamente y tiene que revolverse de vez en cuando con una varilla de vidrio, para que no se forme costra en el fondo del vaso.

Después de 1 hora se calienta más fuertemente y la solución se concentra a la mitad. Durante la ebullición

puede sacarse el vidrio de reloj. Luego de concentrar a 50 a 55 ml. debe triturarse cuidadosamente la masa que se encuentra en el fondo del vaso, porque si no el ataque ácido es incompleto. Se agregan luego 40 ml. de ácido clorhídrico (1.19) y 15 ml. de ácido nítrico (1.40) y se hierve teniendo cubierto el vaso. Cuando finalisó la producción de cloro se vuelve a concentrar a 50 ml., se trata con 5 ml. de ácido nítrico y se concentra nuevamente a 15 ml. o menos. Hervir y concentrar dura más o menos 1 hora.

La solución concentrada se diluye con 200 ml. de agua caliente, se agita bien y deja calentar lentamente por espacio de media hora hasta hervir. Por la adición de ácido nítrico, la ebullición y la concentración, se ha separado el wolfram como anhidrido túngstico. De la solución diluída se extrae el resto de wolfram agregando 6 ml. de solución de cinconina (100 gr. de cinconina disueltos en 1 litro de ácido clorhídrico, 1:3). Después de media a una hora termi

na la separación. Cuando se ha estacionado se filtra a través de un filtro de 9 cm. con adición de pasta de celulosa. El precipitado se trata primeramente por decantación y luego se lo lava en el filtro con solución ácida (HCl) d de cinconina. La solución para lavar consta de 30 ml. de la solución ácida (HCl) de cinconina y 30 ml. de ácido clorhídrico (1,19) en un litro de agua. No es necesario enjuagar las partículas de anhídrido túngstico adheridas a las paredes del vaso.

Lavando intensamente se separan completamente hierro, manganeso, calcio, etc. Al final se vuelve a lavar el precipitado con agua fría, igualmente que el vaso, para extraer la mayor parte de la solución diluída de cinconina.

El contenido del filtro y el primer residuo se pasan con 25 ml. de agua al vaso por medio de la piceta. Se agregan 6 ml. de amoníaco concentrado y calienta suavemente durante 10 minutos (tapar el vaso). Las sales de

Por ebullición se extrae el amoníaco libre y para facilitar la precipitación posterior con cinconina, se diluye a 200 ml. con agua caliente, se acidula con 3 ml. de ácido clorhídrico y agitando fuertemente se añaden 6 a 8 ml. de la solución de cinconina arriba nombrada. El precipitado se separa rápidamente y la solución sobrenadante debe ser límpida. Después de enfriar se filtra a través de un filtro de 11 cm. con una porción de pasta de celulosa, se lava bien con solución diluída de cinconina y el vaso se limpia con una varilla con goma. Luego se vuelve a lavar bien con agua fría, el precipitado con el filtro se colocan en una cápsula de platino ya pesada, se secan lentamente y poco a poco se calcina hasta el rojo.

El uso de la pasta de celulosa afloja el precipitado durante la calcinación, por lo cual se obtiene una calcinación más rápida e intensa. El residuo se trata con 3 go-

tas de ácido sulfúrico y 5 ml. de ácido fluorhídrico; se calienta, calcina y pesa. El resíduo de la precipitación del amoníaco debe examinarse si no contiene rastros de wolfram. En el análisis de minerales puros o concentrados no es necesario. El filtro separado del precipitado se calcina en una pequeña cápsula de porcelana, porque sino reduciría el óxido de estaño y el estaño atacaría la cápsula de platino. El resíduo se mezcla con 5-6 veces la cantidad de soda y un poco de nitrato de potasio, se pasa a una cápsula de platino y se funde durante 5 minutos. La fusión se lava en un vaso con 50 ml. de agua caliente, se filtra, acidula con ácido clorhídrico y se elimina el anhidrido carbónico por ebullición. Luego se precipita con 5 ml. de solución de cinconina. El precipitado se deja reposar varias horas, mejor toda una noche.

Si se forma un precipitado de wolfram con la cin-

cenina, se filtra por un filtro de lana, lava bien como la dicha arriba, disuelve con amoníaco diluído caliente, precipita con ácido clorhídrico débil, y remueva la precipitación con cianuro. Esta precipitación se hace en la menor cantidad posible de solución. De la teja estar una hora y filtra por un filtro pequeño, lava como arriba, calcina, enfría, trata con unas gotas de ácido sulfúrico y 1 ml de ácido fluorhídrico, evapora, calcina y pesa.

Observaciones al método de Ledoux

(Traducción del "Die chemische Analyse seltener technischer Metalle" R.B.Moore, pág.142)

1) El precipitado del ácido túngstico presenta a veces rastros de otros elementos que lo impurifican, impurezas que se pueden extraer del siguiente modo:

El resíduo se trata con soda, la solución acuosa de la fusión se filtra y se lava bien con agua caliente. Si la solución presenta coloración verdosa, debido al manganeso, se trata con unas gotas de alcohol y se calienta.

El precipitado se filtra, calcina y su peso se resta del peso total del anhidrido túngstico. Este filtrado se examina para determinar si contiene aluminio, talio, niobio, estaño, etc., se acidula con ácido clorhídrico, se agregan 5 g. de cloruro de amonio, se hace ligeramente amoniacal con amoníaco y luego se agregan 5 ml. de amoníaco

en exceso. La solución se hierve, se filtra el precipitado copioso de hidróxido, calcina y su peso se resta del peso del anhídrido túngstico (Ledoux,).

La presencia de molibdeno en el mineral influye en la precipitación con cinconina. (Hutchin). Por la doble precipitación se disminuye el porcentaje de molibdeno que se ha precipitado conjuntamente, pero la separación cuantitativa del molibdeno no se alcanza en esta forma; Rose, hace un ataque de los óxidos con soda y agrega a la solución acuosa de la fusión 2 g. de ácido tartárico y 1 gota de metilorange. Se acidula con ácido clorhídrico diluído hasta que cambia de color, se hace pasar ácido sulfhídrico a la solución y agrega una gota más de ácido clorhídrico. El molibdeno precipita cuantitativamente y sin wolfram. El precipitado de sulfuro se filtra y lava hasta que esté libre de wolfram. En el

filtrado se elimina el sulfhídrico por ebullición y se precipita el wolfram con cinconina. Marbaker separa el molibdeno del wolfram con cloruro estannoso. La solución acuosa de la fusión de soda se acidula con ácido clorhídrico, se hierve y se precipita con 20 ml. de una solución formada por 5 g. de cloruro estannoso en 200 ml. de ácido clorhídrico.(Edivani). El wolfram precipita cuantitativamente y libre de molibdeno; se filtra, lava, calcina y pesa como anhídrido túngstico. En el filtrado se reconoce el molibdeno por oxidación con agua oxigenada mediante cianato de amonio y cinc, pués da una coloración roja intensa. Pechard y Debray calientan la mezcla de óxidos en una corriente gaseosa seca de ácido clorhídrico a 250-270°. El molibdeno se transforma en $MoO_3 \cdot 2HCl$ y al cabo de dos horas se ha volatilizado por completo. (Cuantitativo).

2) Corti, Johnson, Lord y Demorest afirman que por el tratamiento de ácido sulfúrico y ácido fluorhídrico se volatiliza una parte del anhídrido túngstico. En cambio Arnold, afirma que las pérdidas de wolfram por el ataque sulfúrico y fluorhídrico es de origen puramente mecánico y que estas pérdidas no se producen cuando se usan crisoles altos y bien tapados.

3) Cuando se usan desechos de mineral o minerales de muy baja ley se deben tomar pesadas mayores.

4) Hutchin demostraba por experiencias efectuadas en aleaciones sintéticas de wolfram y hierro que la precipitación con cinconina da resultados muy bajos. Este sólo se produce cuando no se cuidan todos los detalles. Cuando la aleación de wolfram y hierro se ha concentrado con ácido clorhídrico y ácido nítrico como se ha indicado anteriormente, no se debe temer el que haya

pérdida de azufre; cuando hay mucho hierro se debe [illegible] por repasar la solución por lo menos 12 horas.

b) El tiempo de análisis y cantidad del método con según hemos los siguientes:

El análisis toma 36 horas. En más parte el en el primer tratamiento todo el azufre se precipita. Los resultados tienen una cantidad de 5.2%.

Resultados obtenidos con este método

II de muestra	% de SO_3
1	32.76 32.63
2	46.06 46.50
3	72.62 72.48
4	45.24 45.30

Nº de muestra	% de WO_3
	76.15
5	76.59
	76.66
6	67.49
	67.14
7	67.66
	67.74

Las muestras del 1 al 4 son wolframitas y la 5 y 6 scheelitas. La 7 es una wolframita.

Crítica del método.- Con este método se han obtenido resultados concordantes, tanto en el caso de scheelitas como en wolframitas. Se observó que en casi todos los casos queda algo de sílice junto con el anhídrido túngstico, lo que se comprobó por eliminación por ácidos sulfúrico y fluorhídrico.

Se observó que en las muestras 1 al 6 no quedó anhídride túngstico en el residuo lo que se comprobó ha-

ciendo una fusión con carbonato de sodio y buscándolo luego con ácido clorhídrico y cinc.

En cambio en la muestra Nº 7 quedó algo de anhídrido túngstico en el insoluble, que se dosó en la forma indicada por Ledoux obteniéndose en este caso las siguientes cantidades en la segunda precipitación, o sea la efectuada sobre el producto de la fusión con carbonato de sodio y nitrato de potasio.

1ª precipitación:	67.12
2ª precipitación:	0.54
	67.66

1ª precipitación:	67.18
2ª precipitación:	0.56
	67.74

Se trata en este caso de un mineral de San Juan que contiene 0.82% de estaño y que efectuada la determinación del anhídrido túngstico atacando el mineral por fu-

sión con peróxido de sodio y luego precipitando con cinconina dió 68.60%.

Lo mismo se observó con otra muestra rica en estaño, 16.50%, que por el método de fusión dió 70.50% de anhídrido túngstico en cambio aplicando el método de ataque ácido según Ledoux dió 46.36%. Se observó que el residuo de la primera filtración fundido con carbonato de sodio y nitrato de potasio y precipitando luego con cinconina indica vestigios de anhídrido túngstico.

Teniendo en cuenta las observaciones que R.B.Moore hace en su libro "Die chemische Analyse seltener technischer Metalle" pág. 143, y que hemos subrayado en las traducciones, se han efectuado diferentes ensayos para ver si hay o no volatilización de anhídride túngstico en tratamiento con ácidos sulfúrico y fluorhídrico, usándose cápsulas y crisoles de platino y obteniéndose los siguientes resul-

[illegible]

[illegible] MnO_2 en cápsula [illegible] [illegible] altura

Pérdida [illegible]

[illegible] mismo MnO_2 en crisol [illegible]

Pérdida [illegible]

[illegible] que nuestros resultados están [illegible] en el [illegible] Arnold Analytic Investigations [illegible] Pérdida [illegible] orgánico como dice [illegible] Pérdida [illegible] fúngstico usando crisoles [illegible]

También se hicieron ensayos [illegible] el tiempo transcurrido entre [illegible] precipitación

[illegible]

V. Método para la determinación del anhidrido túngstico en scheelitas

(Traducción de "Analyse Quantitative des Matières Minerales" A. Meurice, pág. 248)

Se pesan 2 g. de mineral que se atacan con la ayuda de ácido nítrico concentrado; se evapora a sequedad y mantiene el residuo durante algunos instantes a una temperatura un poco superior a 100ºC. Se mezcla la masa con un poco de ácido nítrico y de agua hirviendo, filtra y separa el calcio en forma de nitrato. El residuo en la cápsula es llevado a ebullición con agua regia muy clorhídrica; después de hervir, se toma por agua, filtra y lava abundantemente. El residuo de la cápsula se toma con amoníaco concentrado, se filtra por el filtro que se usó ya antes, recoge en una cápsula de platino y evapora el amoníaco. El residuo se calcina ligeramente. Está constituído por el ácido túngstico puro.

Resultados obtenidos con este método:

Nº de muestra	% de NO_3	
5	60.34	I
	71.44	II
	67.48	III
	62.18	IV
8	62.39	I
	62.71	II
	57.11	III
	54.56	IV
9	59.01	I
	49.46	II
	75.82	III
	51.50	IV

Crítica del método.- Los resultados numerados I y II se han obtenido trabajando sobre 2 g. de mineral como indica el método de análisis original.

Los resultados numerados III y IV se obtuvieron trabajando sobre 1 g. de mineral. Después de llevar a sequ dad se trató con agua caliente y ácido nítrico y se dejó

durante 4 horas antes de filtrar.

Como el método no indica durante cuanto tiempo hay que dejar actuar el agua regia sobre el residuo del ataque nítrico, en los ensayos III se dejó actuar en frío durante toda una noche y luego se llevó a ebullición y en los ensayos IV sólo se llevó a ebullición y filtró.

Se observa que en ningún caso se obtienen resultados concordantes y que tampoco puede llegarse a alguna conclusión práctica respecto a los resultados obtenidos.

Una hipotesis de la disparidad de resultados obtenidos es que el anhidrido túngstico precipitado impide el ataque ulterior con agua regia, o bien que el amoníaco no llega a solubilizar todo el anhidrido túngstico incluído entre partículas de sílice o silicatos.

[illegible]

[illegible]

ablande. (El añadido de hidróxido de sodio tiene por objeto el hacer más fluída la fusión con lo cual se evita más fácilmente que pequeñas porciones del mineral se adhieran al fondo del crisol lo cual obra en contra de la vida del crisol.) Luego se calienta con llama grande haciendo girar continuamente el crisol hasta que el fondo del crisol esté al rojo. La wolframita se ataca fácilmente en esta forma mientras que la casiterita queda sin atacar. Una vez que la fusión se ha solidificado pero aún sigue caliente se sumerge en un vaso con agua y se lleva a 250 ml. Si la solución hubiere estado teñida de verde por manganeso se trata con un poco de agua exigenada hasta decoloración y recién se lleva a volumen. Se filtra por un filtro de pliegues seco y se miden 125 ml. los que se tratan con 20 g. de nitrato de amonio. Cuando éste está disuelto se deja en reposo la solución hasta que se

separaron la sílice y el estaño y recién entonces se agrega una porción de nitrato de magnesio suficiente para producir la precipitación del arsénico y del fósforo que pudieran existir.

Tanto en presencia de sales de amonio o de magnesia es preferible usar el nitrato, pués el cloruro o sulfato molestan en la precipitación con nitrato de mercurio. Después de 6 a 12 horas de reposo, se filtra y lava el precipitado primero con amoníaco y luego con agua. Es necesario que la sílice y el bióxido de estaño se depositen antes de agregar el nitrato de magnesio, pués el precipitado que se obtiene presenta rastros de wolfram. La solución amoniacal se acidula ligeramente con ácido sulfúrico, y si se calienta, se deja enfriar; luego se trata con 20-30 ml. de solución de nitrato de mercurio (nitrato mercurioso); la solución se prepara en la siguiente forma: 200 g. de ni

sol tapado y luego fuertemente en crisol abierto.

Resultados obtenidos con este método:

Nº de muestra	% de WO_3	
	50.82	I
1	52.88	II
	50.08	I
	68.20	II
2	66.08	I
	66.48	I
	73.94	I
3	73.68	I
	73.36	II
	42.80	I
4	42.60	I
	76.32	I
5	75.92	I
	74.90	II
	66.44	I
6	65.68	I
	66.84	II
	67.76	I
7	67.12	I

Las muestras 1, 4 y 7 son wolframitas. Las 5 y 6 son scheelitas.

Crítica del método.- En una serie de ataques que se efectuaron, se obtuvo muy poco precipitado, y al lavar con la solución diluída de nitrato mercurioso, volvió a formar un precipitado en el líquido filtrado, lo que comprobó que la solución de nitrato mercurioso era muy diluída, pués al prepararla se hidrolisó gran parte de la sal (nitrato mercurioso) y precipitó debido a que es completamente soluble en poca agua, pero tomándola con gran cantidad de agua se hidroliza, dando una sal ácida que es soluble y en una parte básica que precipita, entonces la solución empleada para precipitar el anhidrido túngstico prácticamente no contenía nitrato mercurioso. Solucionado el inconveniente de la preparación del reactivo precipitante aún hubo casos en que los 30 ml. de reactivo no alcanza

ban a precipitar el total de anhidrido túngstico, pues al lavar, en el líquido se producía una nueva precipitación.

En los ensayos numerados I, se efectuó la fusión sobre 1 g. y se llevó a 500 ml., trabajándose luego sobre 0,5 g.

En los ensayos numerados II, la fusión fué hecha sobre 0,5 g., trabajándose luego sobre 0,25 g.

En este último caso los resultados obtenidos fueron más altos, quizá la precipitación fuese más completa por un exceso mayor de reactivo, pero debemos considerar que al trabajar sobre tan poca muestra los errores se multiplican.

No se filtró directamente el precipitado como indica el método sino que se esperó varias horas. En general los resultados obtenidos son más bajos que los que da el método de Ledoux, y tampoco son concordantes para una misma muestra.

VII. Método de F. Jean, según Carnot

(Traducción del "Analyse quantitative des Matières Minerales " A. Meurice, pág. 248)

Se pesa 1 g. de material bien pulverizado, se mezcla con 0.5 g. de carbonato de calcio puro y seco, y 0.5 g. de cloruro de sodio igualmente puro y seco. Se coloca todo en un crisol de platino y se calienta al rojo vivo. Se humedece con ácido clorhídrico puro y concentrado; se calienta, después de la disolución se toma por agua; el ácido túngstico y una parte de la sílice quedan insoluble; se filtra, lava y separa el anhidrido túngstico disolviéndolo en amoníaco para lo cual se echa un poco de amoníaco en el vaso para disolver el anhidrido túngstico adherido a las paredes. Se hace pasar el líquido amoniacal al filtro, que se lava varias veces con amoníaco diluído. El líquido amoniacal se evapora a sequedad, el wolframato de amonio

se descompone por el calor; se calcina y pesa el anhidrido túngstico. Se puede dosar en los líquidos clorhídricos las bases por los métodos generales. El procedimiento es rápido, y los resultados son exactos.

Resultados obtenidos con este método:

Nº de muestra	% de WO_3
1	44.37
	44.83
2	65.82
	61.73
3	72.38
	71.08

Las muestras 1 y 2 son wolframitas. La Nº 3 es una scheelita.

Crítica del método.- El método tiene el inconveniente de que el ataque con carbonato de calcio y cloruro de sodio (previamente fundido, para que no decrepite lue-

go y debe hacerse en un crisol de platino, lo cual es peligroso puesto que el mineral puede contener elementos (P, As, etc.) que deterioren el crisol. Además el método original indica evaporar el wolframato de amonio en una cápsula de platino; a falta de tal, las evaporaciones se efectuaron en cápsula de porcelana. Este modo de determinar el anhidrido túngstico tiene el inconveniente de que la evaporación debe hacerse muy lentamente para que no haya pérdidas mecánicas y es muy largo.

La muestra Nº 5 por tener mucho anhidrido túngstico da una gran cantidad de wolframato de amonio; por eso en la segunda determinación se trabajó sobre 0.5 g. y luego se solubilizó el anhidrido túngstico con hidróxido de sodio N/1 y precipitó con cinconina en medio ácido clorhídrico.

Se obtuvieron resultados muy bajos y no concor-

dantes entre sí y comparados con otros métodos. El ataque no llega a ser completo; además es difícil extraer todo el producto resultante del ataque del crisol de platino, aún dejándolo durante un tiempo en digestión con ácido clorhídrico; fué necesario en algunos casos recurrir a disolver el anhidrido túngstico con un poco de amoníaco y luego acidificar nuevamente con ácido clorhídrico para añadir este residuo al total tomado anteriormente con ácido clorhídrico y proceder recién a la filtración; podría haber una causa de error en esta disolución.

VIII. Método rápido para la determinación de wolfram

(Traducción del "Chemisch-technische Untersuchungsmethoden" Lunge-Berl, 7ª edición, II tomo, pág. 513)

Según F.W.Foote y R.S.Hansom (Eng.Min.Journ. 105, 836; 1918), el mineral bien porfirizado (wolframita, hübnerita, ferberita) se calcina con el doble de su peso de una mezcla de partes iguales de cloruro de sodio y carbonato de sodio. Cuando el mineral es rico en wolfram se toma 1 g., cuando es pobre 2 g. Hay que tener en cuenta que el ataque debe comenzar muy lentamente hasta llegar al rojo fuerte y entonces debe de mantenerse durante 20 minutos a calor intenso sin que llegue a fundir. Se pasa el producto a una cápsula de porcelana y se trata con agua regia, se evapora a sequedad. El residuo se toma con agua hirviendo, se decanta y se lava primero con ácido clorhídrico diluído y luego con ácido sulfúrico diluído. Median-

te un golpe de piceta se pasa el precipitado del filtro a una cápsula, se seca, se trata con amoníaco diluído caliente, al que se ha añadido un poco de nitrato de amonio, se calienta suavemente con lo que el anhidrido túngstico se solubiliza y usando el mismo filtro se filtra a una cápsula de platino tarada. Se evapora a baño maría, calcina suave y pesa el anhidrido túngstico.

Una posible impurificación con sílice se elimina tratando con unas gotas de ácido sulfúrico y unos centímetros de ácido fluorhídrico, se evapora, calcina y pesa.

Resultados obtenidos con este método:

Nº de muestra	% de WO_3		
1	50.18	I	
	49.48	II	Es una wolframita

Crítica del método.- Sólo se ha trabajado sobre una muestra puesto que en realidad es una modificación

del método de Jean. Tiene el inconveniente de tener mucho manipuleo, además es difícil extraer el precipitado del crisol de platino y llevarlo luego con agua regia a sequedad, fué necesario añadir un poco de amoníaco.

El resultado I se obtuvo trabajando sobre 1 g. y el II sobre 0.5 g.; en el caso I se evaporó el wolframato de amonio y en el II se disolvió el anhidrido túngstico con soda y se precipitó con cinconina.

Por los datos que anteceden el ataque se efectúa en forma semejante trabajando sobre 1 g. o sobre 0.5 g.

Los resultados obtenidos son bajos, como en el caso de aplicar el método de Jean, comparándolos por ejemplo, con los obtenidos con el método de Ledoux.

Se presentan los mismos inconvenientes que en el método de Jean y las mismas causas probables de error.

IX. Determinación del anhidrido túngstico en minerales de wolfram

(De Dipl.Ing. Heinz Sirowy del Eisenwerk Witkowitz)

En la ejecución de análisis completos de minerales de wolfram se han comprobado en los valores del wolfram apreciables diferencias. Ni aún las distintas marchas de trabajo de la literatura han conducido a resultados satisfactorios. Los valores del wolfram siempre eran demasiado bajos. Repitiendo los análisis sobre muestras calcinadas, es decir usando las pesadas de la pérdida por calcinación obtuve valores más altos y exactos. En base de la experiencia he preparado la marcha que describo a continuación.

El procedimiento se base en disgregar la muestra previamente calcinada con carbonato doble de sodio y pota-

sio, disolver en ácido clorhídrico y doble separación de anhidrido túngstico, anhidrido silícico e insoluble.,Mediante una segunda disgregación se separa del insoluble siguiendo la técnica de Stahl (W.Stahl, Chemiker-Ztg. 1932, p.175; Z.anal.Chemie, Bd.98, p.97; Chemiker-Kalender 1934, II, p.310; Ausgewählte Methoden 1924, T.1, p.140; Handbuch für das Eisenhüttenwesen, T.1, p.108) los anhidridos de niobio, tantalio y estaño.-

Ejecución del procedimiento.- 1 g. de la muestra finamente pulverizada se calcina durante 2 horas en un crisol de porcelana. Se deja enfriar y establece la pérdida por calcinación.

La muestra calcinada se pasa cuantitativamente a un crisol de platino y se calienta primeramente con suavidad con 10 veces su peso de carbonato doble de sodio y po-

tasio y finalmente se funde el soplete. El producto de la disgregación se disuelve en un vaso de precipitación en agua y se acidula con ácido clorhídrico. La solución se evapora a sequedad; se retoma con un poco de ácido clorhídrico y 100 ml. de agua, se filtra separando anhidride túngstico + anhidrido silícico + insoluble.

El filtrado vuelve a evaporarse para la completa separación del anhidrido túngstico y anhidrido silícico.

Se secan, calcinan y pesan los residuos lavados con ácido nítrico al 1%, obteniendo la suma anhidrido túngstico, anhidrido silícico e insoluble.

La cantidad de anhidrido silícico se determina por tratamiento con ácido fluorhídrico. El residuo calcinado se disgrega nuevamente con carbonato doble de sodio y potasio, la fusión se disuelve en agua caliente, se filtra

lav y calcina el residuo

educiendo el anhídrido silícico y el insoluble

eterminados por primer residuo se obtiene el anhídrido

íngstico

mis análisis completos de minerales de wol-

ram de difícil disgregación, he obtenido siempre resulta-

los satisfactorios, la suma total se aproximaba a 100.

esultados obtenidos con este método

Nº de muestra	% de WO_3
[illegible]	49.14
[illegible]	62.32
[illegible]	73.10
[illegible]	74.81

as muestras [illegible] son wolframitas. La [illegible] una scheelita.

Crítica del método.- En la muestra [illegible] después

de llevar por segunda vez a sequedad, tomar por agua clorhídrica y filtrar, se añadió solución de clorhidrato de cinconina y se produjo un precipitado; que después de dejarlo sedimentar unas horas se filtró y calcinó, se disolvió con hidróxido de sodio, y reconoció el wolfram por la coloración azul que da al reducirlo en medio clorhídrico con granallas de cinc.

La misma prueba se efectuó con las muestras 2 y 5, en ambos casos quedó anhidrido túngstico soluble, después de la segunda insolubilización.

Deben formarse en este caso complejos solubles entre la sílice coloidal y el ácido túngstico, como dicen L.Guglialmelli y U.Hordh en su artículo aparecido en los "Anales de la Asociación Química Argentina" V, pág. 88, en donde se refieren a complejos del tipo $12WO_3 . 2H_2O . SiO_2$ ó

X. Método para scheelitas

(Modificación del método de Ledoux)

0.5 g. de mineral finamente porfirizado se trata con 25 ml. de ácido clorhídrico concentrado y 75 ml. de agua en un vaso de precipitación de 150 ml. Se deja que se ataque en frío durante 1 hora teniendo la precaución de agitar muy a menudo, para que no se formen costras del mineral que podrían ocluir una parte que no se atacaría luego.

Después se tapa con un vidrio de reloj y se calienta suavemente durante unas 6 horas, reponiendo el agua y ácido si se consumiese mucho. Se añade después 1 ml. de ácido nítrico, se deja otra hora a ebullición suave, se deja enfriar un poco, añade 2 ml. de clorhidrato de cinconina al 10% y se filtra lavando con agua clor-

hidrica. El lavado debe ser abundante para eliminar todas las sales solubles en ácido.

El precipitado constituído por anhidrido túngstico y mineral sin atacar se pasa mediante un golpe de piceta al vaso usado anteriormente donde se trata con la cantidad de soda (aproximadamente N/1) suficiente para disolver el anhidrido túngstico; conviene agregar una pequeña porción de cloruro de sodio para evitar una posible solubilización de la sílice.

Una vez disuelto el anhidrido túngstico se filtra por el mismo filtro usado anteriormente lavando vaso y filtro con una solución que contenga soda y cloruro de sodio en proporción de 100 ml. de hidróxido de sodio N/1 en 1000 ml. de solución que contienen además 0.5% de cloruro de sodio.

Se lava unas 6 a 7 veces, se acidula el filtrado con ácido clorhídrico (indicador metilorange) y se precipita el anhídrido túngstico añadiendo lentamente 10 ml. de solución de cinconina al 10% disuelta en ácido clorhídrico; se deja en reposo por lo menos durante 6 horas, se filtra, lava con solución de clorhidrato de cinconina aproximadamente al 0.1%, se calcina y pesa el anhídrido túngstico.

Resultados obtenidos:

	con este método:	con método de Ledoux:
Nº de muestra	% de WO_3	% de WO_3
5	75.16	76.59
	74.92	76.66
6	65.56	67.49
	65.32	67.14

Estas muestras son scheelitas.

Crítica del método: Los resultados obtenidos son más bajos en general que los obtenidos con el método de Ledoux; posiblemente el ataque no sea completo en un medio de ácido clorhídrico menos concentrado, nos parecería conveniente iniciar el ataque en frío con 25 ml. de ácido clorhídrico concentrado y 25 ml. de agua, dejar una hora y recién añadir 25 ml. más de agua al iniciar el calentamiento, sobre todo en el caso de scheelitas que contiene una considerable cantidad de wolframita.

XI. Método de S. Arnold

("Campredón", pág. 831)

1 g. de mineral porfirizado más 10 g. de mezcla fundente (carbonato de sodio más carbonato de potasio) se funden en un crisol de hierro con níquel manteniendo la fusión durante 5 minutos. El producto de la fusión se disuelve en agua caliente. Se lleva a 500 ml. Se toman 250 ml. de solución (0.5 g. de mineral) filtrada por filtro seco. (Si el mineral contiene aluminio se adiciona un exceso de carbonato de amonio y se hace pasar una corriente de carbonato, se filtra después.)

El líquido túngstico es neutralizado con ácido nítrico diluído (libre de vapores nitrosos). El ácido es adicionado poco a poco, hasta no observar más desprendimiento de anhidrido carbónico. El líquido se neutraliza

adicionando un poco de carbonato de sodio y usando metil-orange como indicador.

El líquido neutralizado es llevado a ebullición y se adicionan 3 ml. de una solución saturada en caliente de nitrato mercurioso. El tungsteno es totalmente precipitado como wolframato de mercurio, mezclado a nitratos básicos. Se hace hervir durante unos minutos y se deja decantar el precipitado de tungstato. Se deja enfriar y se filtra, lavando con agua caliente. El precipitado se seca y calcina con precaución, al final se calcina fuertemente. Se pesa: $WO_3 + SiO_2$.

El precipitado se pasa a una cápsula de platino y se trata por ácido fluorhídrico más unas gotas de ácido sulfúrico al 25%, se elimina el ácido sulfúrico, se calcina y pesa nuevamente.

Resultados obtenidos con este método:

Nº de muestra	% de WO_3
1	52.68
	52.80
2	66.68
	66.64
5	76.88
	76.68
6	66.88
	67.06

Las muestras 1 y 2 son wolframitas. Las 5 y 6 son scheelitas.

Crítica del método.- La fusión con mezcla fundente en crisol de hierro tiene el inconveniente de que necesita mucho calor; en la mufla tiene el inconveniente de que no se puede agitar el crisol para hacer homogénea

la fusión; se consiguió realizarla usando los hornos mo-
derno; pero, no se hizo el método original de precipita-
ción con nitrato mercurioso sino que se aplicó la precipi-
tación con cinconinas en medio ácido clorhídrico. Los re-
sultados obtenidos no difieren en general en forma apre-
ciable de los obtenidos con el método de Ledoux.

XII. Método para wolframitas

(Precipitación de anhidrido túngstico con cinconina sobre el producto de la fusión de peróxido de sodio)

1 g. de mineral finamente porfirizado se mezcla íntimamente con unas 5 veces su peso de peróxido de sodio en un crisol de hierro y se funde usándose primero una llama suave y luego a fuego fuerte. Durante la fusión se agita varias veces el crisol para obtener una fusión bien homogénea. Durante unos minutos se mantiene la fusión al rojo, se deja enfriar y se toma por agua; se lleva a 500 ml., filtra por un filtro seco y sobre 250 ml., equivalente a 0.5 g. de muestra, se procede a precipitar el anhidrido túngstico. Para ello se hace ligeramente ácida la solución con ácido clorhídrico, usándose como indicador

el metilorange. Se precipita añadiendo lentamente 10 ml. de solución ácida de cinconina al 10%. El precipitado se deja sedimentar durante 6 horas por lo menos. Se filtra, lava con solución diluída de cinconina, calcina y pesa el anhidrido túngstico.

Este método no es aplicable a minerales que contengan estaño.

Resultados obtenidos con este método:

Nº de muestra	% de WO_3
1	52.28
	52.34
2	67.42
	67.36
3	72.60
	72.44
4	45.88
	45.68

Estas muestras son wolframitas.

Crítica del método.- El método da resultados concordantes, pero no es aplicable a wolframitas que contengan estaño, fósforo o arsénico en cantidades apreciables pués influye sobre el resultado, ni a scheelitas, ferberitas o minerales que contengan más de 2 ó 3% de sílice según Scott's "Standard Methods of Chemical Analysis", tomo I, pág. 1010.

XIII. Método de Knorre

Para la separación del wolfram como wolframato de bencidina

(Traducción del "Analytische Chemie" Treadwell, tomo II, pág. 247 - Luis Guglialmelli y Ulaus Hordh "Dosaje de ácido túngstico en la wolframita" Anales de la Sociedad Química Argentina, V, pág. 81)

Si se trata una solución neutra de wolframato de sodio con clorhidrato de bencidina, se forma un precipitado blanco copose de wolframato de bencidina, que es completamente insoluble en agua, pero que es muy difícil para filtrar pués con agua pura pasa fácilmente por el filtro. Si en cambio la precipitación se lleva a cabo en presencia de calor, el precipitado que se obtiene es mucho más compacto, y dejándolo enfriar se filtra y lava con agua de

bencidina. Como el wolframato de bencidina es soluble en agua caliente que contiene bencidina hay que dejar enfriar la solución.

El precipitado húmedo se calcina en una cápsula de platino a una temperatura de 800°C en el horno eléctrico y pesa el anhidrido túngstico.

También de la precipitación en frío se puede obtener un precipitado que filtra bien, si antes de precipitar se trata la solución de wolframato con un poco de ácido sulfúrico diluído o sulfato alcalino; se separa entonces una mezcla de sulfato de bencidina cristalizado y wolframato de bencidina amorfo que pueden ser filtrados a los 5 minutos. De los dos procedimientos se obtienen buenos resultados.

Si se encuentra una fusión de soda de ácido túngs

tico, se disuelve en agua, agrega a la solución transparente un poco de metilorange, luego ácido clorhídrico hasta coloración rosada, 10 ml. de ácido sulfúrico N/10 y precipita enseguida con un exceso de solución de clorhidrato de bencidina. A los 5 minutos se filtra, lava el precipitado con una solución diluída de clorhidrato de bencidina hasta que las gotas, en la evaporación y calcinación, no dejen residuo sobre una plancha de platino y calcina luego al estado húmedo en la cápsula de platino como se ha indicado anteriormente.

Preparación de la solución de bencidina.- Se maceran 20 g. de bencidina comercial en el mortero con agua, lava con 400 ml. de agua en un vaso, agregan 25 ml. de ácido clorhídrico (1.19), calienta, hasta que se forma un líquido de coloración marrón, filtra y diluye a 1 litro.

En vez de diluir 20 g. de bencidina en ácido clorhídrico, se pueden tomar 28 g. de clorhidrato de bencidina pura en 1 litro de agua que contiene 7 ml. de ácido clorhídrico. Cinco a seis mililitros alcanzan para separar 0.1 g. de anhídrido túngstico.-

Preparación del líquido para lavar.- 10 ml. de la solución anterior se diluyen a 300 ml. con agua destilada.

Se ha operado de acuerdo con la técnica seguida por los Dres.L.Guglialmelli y Ulaus Hordh, descripto en "Dosaje del ácido túngstico en wolframita", Anales de la Sociedad Química Argentina, V, pág. 81, que dice:

"Se disgrega el mineral con carbonato de sodio y se tiene así el ácido túngstico y sus complejos al estado de sal soluble de sodio, como asimismo una cierta cantidad

de silicato de sodio. A la solución límpida de los poli y hétero tungstatos solubles se agregan algunas gotas de metilnaranja, después ácido clorhídrico hasta coloración rosa. Se añaden 10 ml. de ácido sulfúrico N/10 y se precipita con exceso de solución de clorhidrato de bencidina. Después de 5 minutos se filtra, lava con solución diluída de clorhidrato de bencidina hasta que algunas gotas del líquido que filtra, evaporadas en lámina de platino no dejen residuo por calcinación.

El precipitado todavía húmedo es incinerado en crisol de platino y se pesa."

Se han efectuado precipitaciones sobre los productos de las fusiones con peróxido de sodio y con mezcla fundente.

Resultados obtenidos con este método:

Nº de muestra	con Na_2O_2 % de WO_3	con CO_3NaK % de WO_3
1	47.64	
	47.52	
2	64.48	
	64.68	
5	73.70	75.26
	73.84	75.52
6	63.58	67.36
	63.40	67.12

Las muestras 1 y 2 son wolframitas y las 5 y 6 son scheelitas.

Crítica del método.- Los resultados obtenidos con este método son en general más bajos que los obtenidos por la precipitación con cinconina. También se observó que

en los casos de efectuar las fusiones con peróxido de sodio, el precipitado de anhídrico túngstico con cinconina que debiera quedar coloreado de rosa por el metilorange, que se usa como indicador, toma coloraciones que varían desde un color lila hasta azul intenso, y en estos casos los resultados obtenidos son más bajos. En los casos en que se tuvo que prolongar el calentamiento por ser poco intenso el calor del cual se disponía, se observó que se produce un ataque mayor del crisol de hierro, quedando manganeso en la solución después del filtrado. Así por ejemplo en la muestra 6, se obtuvo un resultado de 66.96% y el anhídrido túngstico calcinado se presentó impurificado. En general se observa que al efectuar el ataque con peróxido de sodio el precipitado queda coloreado y los resultados son bajos.

La muestra 6 se repitió efectuándose una fusión muy rápida (con dos mecheros Teclú) y agitando constantemente el crisol de hierro, de modo que el ataque del mismo fuese lo menor posible. También en este caso el precipitado de wolframato de benzidina tomó color lila y los resultados obtenidos fueron:

Muestra Nº 6	64.38 % de WO_3
	64.82 % de WO_3

Vemos pués que también en este caso son más bajos los resultados que los obtenidos por ataque ácido.

Las muestras 5 y 6 se repitieron efectuándose una fusión con mezcla fundente (carbonato de sodio más carbonato de potasio). Se trabajó sobre 1 g., elevándose a 500 ml. y se trabajó luego sobre 250 ml. o sea 0.5 g.

Resultados obtenidos:

Nº de muestra	% de WO_3
5	75.26
	75.52
6	67.36
	67.12

En este caso el precipitado presentó el color rosado debido al metilorange y los resultados son más altos que los que se obtienen efectuando la fusión con peróxido de sodio.

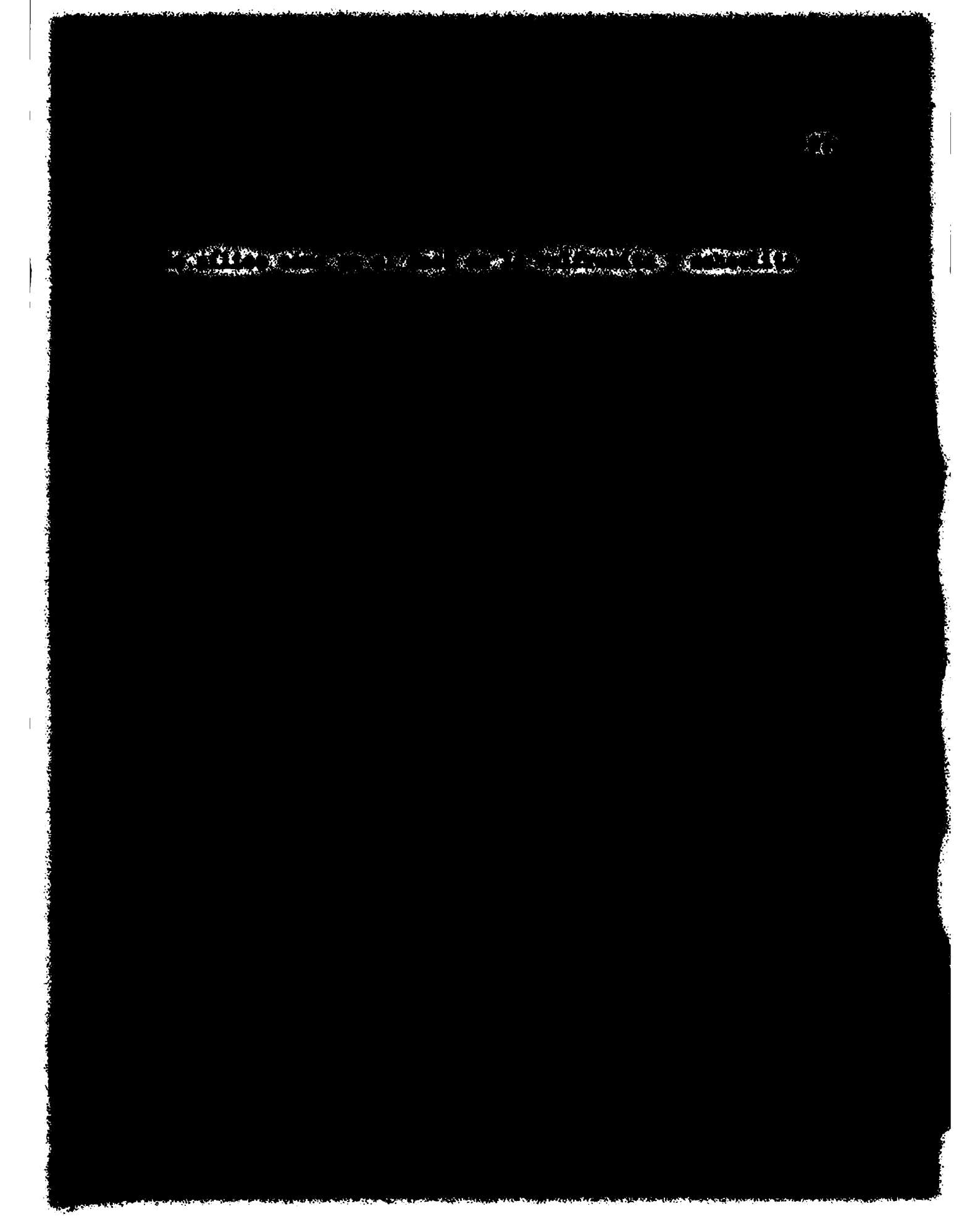
Cuadro comparativo entre los resultados obtenidos con el método de Ledoux (a), método de Knorre con peróxido de sodio (b) y con carbonato de sodio (c).

Nº de muestra	a	b	c
1	52.76 52.63	47.64 47.52	
2	66.88 66.58	64.48 64.68	
5	76.59 76.66	73.70 73.84	75.26 75.52
6	67.49 67.14	63.58 63.40	67.36 67.12

Las muestras 1 y 2 son wolframitas, las 5 y 6 scheelitas.

Comparando los resultados obtenidos con uno y otro método, puede verse que en general son más bajos los que se obtienen efectuando la precipitación del anhidride túngstico con clorhidrato de bencidina, sobre todo cuando el ataque del mineral se ha efectuado por fusión con peróxido de sodio, quizá influyan las mínimas cantidades de agua oxigenada, que provenientes del peróxido de sodio pueden hallarse presentes para destruir parte del compuesto que forman la bencidina y el anhidrido túngstico.

Como conclusión diremos que por los resultados obtenidos y las experiencias realizadas no podemos confirmar la recomendación muy especial de los Dres.Guglialmelli y Hordh en el sentido de que el método de Knorre sea el único que se presta y puede aplicarse con excelentes resultados cuando se trata de dosar el tungsteno en presencia



XIV. Método de evaluación del anhidrido túngstico en los minerales concentrados de tungsteno

por el Dr. H. Corti

(Tomado del Boletín Nº 11 de la Dirección General de Minas, Geología e Hidrología)

Se pesa medio gramo de mineral porfirizado y se coloca bien extendido en el fondo de un frasco Erlenmeyer con pico de 200 ml. a 250 ml. de capacidad y se agrega en pequeñas porciones y agitando 50 ml. de ácido clorhídrico concentrado; se cubre el vaso con un pequeño embudito y se abandona alrededor de 12 horas de modo que el ácido comience el ataque y disolución del mineral en frío; algún tiempo después se nota la coloración amarilla que adquiere el líquido la que se intensifica a medida que la disolución prospera. Hemos observado que esta manipulación es muy ú-

til pues el ataque con ácido clorhídrico se realiza perfectamente y se evita de este modo un accidente molesto y es la aglutinación y adhesión del mineral en el fondo del frasco; se evita así la precipitación del anhidrido túngstico alrededor del mineral aglutinado evitándose la disolución del mineral con los consiguientes errores en la cifra final. Calentando directamente el mineral sin este ataque previo en frío, se produce la adherencia de éste al vidrio y la precipitación del ácido túngstico en las partes vecinas, salvo que se agite el frasco a cada instante, operación que no es necesario realizar si se hace la manipulación previa del ataque frío.

El calentamiento se realiza en un baño maría a una temperatura que no produzca la ebullición del ácido clorhídrico concentrado y esto se consigue interponiendo

un grueso vidrio de reloj entre el aro del baño maría y el frasco; se obtiene así una temperatura óptima sin provocar la ebullición del ácido que es menester evitar, pués el ácido disminuiría su concentración por eliminación de sus vapores, el ataque sería menos intenso y se produciría además la precipitación del ácido túngstico.

Este tratamiento se prolonga hasta que esté disuelto todo el mineral de tungsteno lo que se reconoce generalmente por el residuo blanco cuarzoso que queda en el fondo del vaso. El ataque es completo al cabo de cuatro horas en la mayoría de los casos; tratándose de scheelita se hace en breve tiempo, pero si al cabo de ese tiempo quedan en el fondo del vaso partículas oscuras es necesario prolongar el calentamiento dos horas más; hemos comprobado que a pesar de que algunas veces esas partículas oscuras

contienen minerales de tungsteno en la generalidad de los casos se trata de las impurezas que le acompañan: ilmenita, columbita, molibdenita, turmalina, etc., etc.

Al cabo de seis horas el mineral es completamente atacado y al comenzar este término se continúa el calentamiento en la misma forma agregando en gotas al licor ácido nítrico concentrado para oxidar a la solución y repitiendo la adición de estas gotas cuando el líquido coloreado en oscuro por el ácido nítrico tome el primitivo color amarillo y cuando por la adición del mismo ácido no se observe el oscurecimiento de la solución, la oxidación debe darse por terminada y para el caso de la wolframita tarda una hora más o menos.

Luego se deja reposar el frasco unos instantes para sedimentar el residuo inatacable y se vierte el licor

en una cápsula de porcelana de fondo redondo con pico de 10 cm. de diámetro, evitando que pase a la cápsula el residuo insoluble constituído por cuarzo, silicatos, y demás minerales no atacados que acompañan a los minerales de tungsteno.

Es menester no dejar enfriar completamente la solución clorhídrica del mineral de tungsteno y abandonarla durante algún tiempo, pués en estas condiciones precipitaría el ácido túngstico siendo difícil su redisolución en ácido clorhídrico. Precipitado el ácido túngstico es necesaria la disolución amoniacal de las pequeñas porciones precipitadas haciéndose actuar así el amoníaco sobre la totalidad de los silicatos y la sílice que acompañan al mineral y extrayéndose una cantidad apreciable de sílice sería indispensable su eliminación con la mezcla sulfo-fluorhí-

drica para purificar el anhídrido túngstico total.

El líquido contenido en la cápsula de porcelana que contiene la solución de mineral de tungsteno se evapora a sequedad en el baño maría hirviente y al residuo del frasco se le agregan 10 ml. de ácido clorhídrico concentrado y se calienta al baño maría durante 45 minutos; a la mitad hora de ataque se le agregan 5 gotas de ácido nítrico concentrado; cuando ha pasado el tiempo indicado se vierte el líquido en la cápsula de porcelana en la que está evaporándose el primer líquido y haciendo el trasvase con las precauciones ya indicadas. Este segundo ataque lo realizamos siempre pués hemos constatado en algunos casos, si bien raros, que existen ciertas muestras que necesitan este tratamiento (wolframitas tantalíferas).

El residuo insoluble que queda después de este

tratamiento no está constituído por minerales de tungsteno aunque sea oscuro y siempre que la muestra haya sido bien porfirizada.

El residuo del ataque en la mayoría de los casos es blanco y está constituído por cuarzo principalmente, no constatándose la presencia de tungsteno, lo que comprueba la perfección del ataque del método seguido por nosotros. Este residuo se lava 4 veces con ácido clorhídrico diluído (una parte de ácido concentrado y seis partes de agua) agregándose los líquidos de este lavaje a la cápsula de porcelana y evitando el pasaje del residuo.

Cuando el contenido de la cápsula ha sido evaporado a sequedad, se humedece el residuo (estando la cápsula caliente) con unas gotas de ácido clorhídrico concentrado, de modo que el residuo de color marrón oscuro vire

totalmente al amarillo canario; se deja enfriar la cápsula y luego se agrega la cantidad necesaria, hasta cubrir totalmente el residuo, de ácido clorhídrico diluído (1 : 6) Por la evaporación a sequedad de la solución del mineral de tungsteno se insolubiliza completamente el ácido túngstico, pués es sabido que es algo soluble en ácido clorhídrico, pero una vez llevado a sequedad es insoluble en ácido clorhídrico diluído y frío; lo que no ocurriría si se diluyera directamente la solución del mineral hasta que el ácido tuviera la concentración de 1:6; pués si bien precipitaría la mayor parte del ácido túngstico quedarían pequeñas cantidades en solución. Además con esta manipulación se hace más insoluble en amoníaco la pequeña cantidad de sílice que ha pasado, soluble o coloidal, durante los trasvases de los líquidos.

Una vez seco el residuo es conveniente no prolongar demasiado la desecación, pués si ésta fuera intensa el hierro no sería completamente extraíble por los lavajes.

Se calienta la cápsula con el ácido clorhídrico diluído durante 10 minutos a baño maría para solubilizar completamente el hierro y las demás substancias solubles; se deja enfriar su contenido y se filtra por decantación. Luego se lava el residuo constituído por ácido túngstico con el mismo ácido debiéndose operar en frío y por decantación. Estos lavajes se repiten hasta que los líquidos que filtren no den más la reacción del hierro con sulfocianuro de potasio; si estos no fueran perfectos, el hierro, manganeso y aluminio que quedan con el ácido túngstico serían solubilizados con amoníaco.

Un accidente que puede presentarse en la prácti-

ca de este procedimiento es que al filtrar por primera vez la solución que contiene las sales solubles pase a través del filtro una pequeña cantidad de ácido túngstico soloidal, pero este inconveniente se salva refiltrando el líquido turbio.

Conseguida la eliminación del hierro y de consiguiente todas las bases que acompañan al ácido túngstico (entre ellas el calcio y manganeso) se agrega sobre el filtro donde existen pequeñas cantidades de ácido túngstico que han pasado durante la filtración y lavajes, 20 gotas de amoníaco concentrado repartiéndolas sobre la superficie del filtro y recogiéndolas en la cápsula de porcelana que contienen la mayor parte del ácido túngstico lavado. Se agrega en la misma cápsula 10 ml. de amoníaco concentrado y se calienta al baño maría hasta disolución completa

del ácido túngstico.

Se agrega la solución amoniacal de tungstato de amonio sobre el mismo filtro y se recoge el líquido filtrado en una cápsula de platino tarada de 200 ml. de capacidad o en una cápsula de porcelana de 9 cm. de diámetro y de fondo redondo. Se hacen 3 lavajes con amoníaco diluído al 1/5 calentándolo previamente en la cápsula de porcelana inicial y luego se terminan los lavajes con agua destilada hirviendo, lavando tanto la cápsula como el filtro y repitiendo esta operación hasta completar con los líquidos de lavaje un volumen igual a la capacidad de la cápsula de platino o porcelana.

En el mínimo residuo observamos la ausencia de tungsteno lo que comprueba que operando en esta forma la extracción del ácido túngstico y del tungstato de amonio

es completo.

Los últimos lavajes es necesario hacerlos con agua hirviendo sin amoníaco, pués hemos comprobado que es la única manera de evitar que queden vestigios de tungsteno en el filtro, cápsula y en el escaso residuo. Hemos observado que el tungstato de amonio es menos soluble en amoníaco que en agua y siéndolo menos soluble a medida que la concentración en amoníaco sea mayor. Otra precaución necesaria es que la disolución amoniacal del ácido túngstico deba realizarse sin interrupción, pués dejando actuar el amoníaco en frío durante largo tiempo sobre el ácido túngstico se forma un cuerpo difícil de disolver.

La solución de tungstato de amonio, contenida en la cápsula de platino tarada, es evaporada a seque-

dad en baño maría y cuando se obtenga el tungstato de amonio seco se calienta suavemente en un mechero Bunsen; en esta forma se aleja la mínima porción de agua y sales amoniacales; se aumenta la llama y se obtiene una temperatura que aumentándola progresivamente produce la destrucción completa del tungstato de amonio; una vez obtenido un residuo amarillo se deja enfriar la cápsula en un secador y se pesa. Es cierto que por el método descripto se obtienen las cifras del contenido de anhídrido túngstico después de algún tiempo, en cambio ocasiona al químico esa dedicación, no le requiere su constante vigilancia desde el momento que los ataques y evaporaciones ácidas y amoniacal se hacen sin la mínima atención; la oxidación, los transvases, la disolución amoniacal de anhídrido tungstico y la calcinación del tungstato de amonio llevan muy

breve tiempo y lo que requiere mayor atención son los lavajes del ácido túngstico. De modo que se puede realizar gran cantidad de análisis de estos minerales haciéndolos en serie y mucho más escalonándolos pudiendo el químico seguir comodamente la marcha de otros análisis que requieran mayor concentración y constante dedicación. Además este método tiene la ventaja de que se utilizan reactivos simples, comunes y poco costosos. No es conveniente elevar demasiado la temperatura, pués sabemos que pasando los 1000° se pierde anhídrido túngstico.

El anhídrido túngstico queda siempre de color amarillo o amaranjado y siguiendo este procedimiento es raro observar el anhídrido túngstico calcinado de color verdoso. Este color puede ser debido a

una reducción y en ese caso el inconveniente se salva oxidando el residuo con ácido nítrico; pero si en este caso no se consigue la transformación al color amarillo es seguro que el color verdoso se debe al hierro, manganeso u otra impureza que no ha sido eliminada totalmente por los lavajes. Este accidente ocurre con cierta frecuencia cuando se evalúa el anhídrido túngstico por el método de Jean.

Siguiendo exactamente nuestro procedimiento no es necesario eliminar con la mezcla sulfo-fluorhídrico la mínima porción de sílice que solubilizó en ácido clorhídrico y luego disuelta en amoníaco ha pasado junto con el tungstato de amonio y hemos constatado que para el caso de los minerales concentrados la cifra no es practicamente alterable, jugando el

mismo rol su diferencia que las del agua higroscópica. Es menester hacer notar que la sílice más abundante en los minerales de tungsteno es el cuarzo, compuesto poco soluble en ácido clorhídrico y amoníaco y el que es eliminado en su casi totalidad por la decantación de la solución primitiva del mineral de tungsteno. Hemos de hacer notar aquí que hemos comprobado la afirmación de Chesneau (Analyse Mineral, 322, Paris 1912) que observa que el anhídrido túngstico se volatiliza en pequeñas porciones por la acción del ácido fluorhídrico (1 %o). Tratando anhídrido túngstico purísimo calcinado por ácido fluorhídrico y sulfúrico hemos notado una pequeña pérdida de anhídrido túngstico; hecho que haría discutible el consejo de Berlinger, que afirma que en ausencia de sulfúrico se puede perder

una cantidad pequeña de anhídrido túngstico por volatilización.

Resultados obtenidos con este método:

Nº de muestra	% de WO_3
1	55.94
	55.38
2	68.64
	68.18
5	76.64
	75.76
6	66.94
	66.66

Las muestras 1 y 2 son wolframitas; las 5 y 6 son scheelitas.

Crítica del método.- Observando los resultados obtenidos y comparándolos con los que se obtienen

aplicando el método de Ledoux, vemos que en el caso de las wolframitas son hasta un 3% más altos y en el caso de las scheelitas son más bajos o parejos.

El Dr. Corti indica eliminar la sílice que pudiese haber pasado soluble con el ácido túngstico y que falsearía los resultados finales, pero para ello es necesario disponer, como indica el autor, de una cápsula de platino de 200 ml. de capacidad para efectuar la concentración del tungstato de amonio, y poder allí mismo eliminar la sílice por tratamiento sulfúrico-fluorhídrico.

El autor afirma que el método requiere escasa dedicación, y no requiere reactivos caros. En lo que refiere al último punto es en realidad un método económico por el precio de las drogas que requiere, pe

ro la dedicación que requiere no nos parece tan escasa; además hay que tener en cuenta que es difícil decantar el líquido de las partículas sólidas del mineral que queda, y al tratar de lavar este mineral con ácido clorhídrico diluído precipita anhídrico túngstico, por lo tanto se pasó el total del residuo del erlenmeyer a las cápsulas (después del segundo ataque) y quedó luego en el filtro en que se lavó el precipitado para eliminar las sales de hierro, calcio, etc.

Cuadro comparativo de los resultados obtenidos

Nº de metodo / Nº de muestra	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	13a	14
1 wolframita	53.12 53.14	42.84 46.40 44.42 30.58	58.02	52.76 52.63	—	50.82 52.88 50.08	44.37 44.83	50.18 49.48	49.14	—	52.68 52.80	52.28 52.54	47.04 47.52	—	55.94 55.38
2 wolframita	66.94 66.96	65.52 58.64	63.24 62.92	66.88 65.58	—	68.20 66.08 66.48	65.82 61.73	—	62.32	—	66.88 66.64	67.42 67.36	64.48 64.68	—	68.04 68.18
3 wolframita	73.68 73.60	—	66.12 57.98 68.82	72.62 72.48	—	73.48 73.68 73.56	—	—	—	—	—	72.60 72.44	—	—	—
4 wolframita	43.58 44.08	—	43.58 42.64 43.80	45.24 45.30	—	42.70 42.60	—	—	—	—	—	45.88 45.68	—	—	—
5 scheelita	—	—	75.66 75.32	76.15 76.59 76.66	60.34 71.44 67.48 62.18	76.32 75.92 74.50	72.50 71.08	—	73.18 74.81	75.18 74.92	76.88 76.68	—	73.70 73.84	75.20 75.52	76.67 75.76
6 scheelita	—	—	—	67.49 67.14	—	66.44 65.68 65.04	—	—	—	65.56 65.32	66.88 67.06	—	63.58 63.40	76.36 76.12	66.77 66.66
7 wolframita	—	—	—	67.66 67.74	67.70 67.12	—	—	—	—	—	—	68.60 68.50	—	—	—
8 scheelita	—	—	—	—	62.39 62.71 57.11 54.56	—	—	—	—	68.04 68.08	—	—	—	—	—
9 scheelita	—	—	—	—	59.01 49.46 75.82 51.50	—	—	—	—	49.54 49.52	—	—	—	—	—

Número de cada método y su fundamento.

Nº 1.- Método de Low

Ataque con sulfato de sodio y ácido sulfúrico - Precipitación con clorhidrato de cinconina.

Nº 2.- Método del ácido fluorhídrico

Ataque con ácido clorhídrico y ácido fluorhídrico - Separación del wolfram como tungstato de amonio.

Nº 3.- Modificación del método del ácido fluorhídrico

Ataque con agua regia - Separación del wolfram como tungstato de amonio.

Nº 4.- Método de Ledoux

Ataque con ácido clorhídrico y luego con ácido nítrico - Precipitación con clorhidrato de cin-

conina.

Nº 5.- Método para scheelitas

Ataque con ácido nítrico concentrado - Separación como tungstato de amonio.

Nº 6.- Método de Bullheimer

Ataque por fusión con peróxido de sodio - Precipitación con nitrato mercurioso.

Nº 7.- Método de Jean

Ataque por calcinación con carbonato de calcio y cloruro de sodio - Separación del wolfram como tungstato de amonio.

Nº 8.- Método de Foote y Ransom

Calcinación con carbonato de calcio y cloruro de sodio - Separación del wolfram como tungsta

to de amonío.

Nº 9.- Método del Ing. Sirowy

Fusión con mezcla fundente, insolubilización de sílice con ácido clorhídrico, solubilización del wolfram con amoníaco - Determinación por diferencia.

Nº 10.- Método para scheelitas

Ataque con ácido clorhídrico diluído y luego con ácido nítrico - Precipitación con clorhidrato de cinconina.

Nº 11.- Método de Arnold

Ataque del mineral con mezcla fundente - Precipitación del wolfram con nitrato mercurioso.

Nº 12.- Método para wolframitas

Fusión con peróxido de sodio - Precipitación con clorhidrato de cinconina.

Nº 13.- Método de Knorre

Ataque por fusión con peróxido de sodio - Precipitación con clorhidrato de bencidina.

Nº 13a.- Método de Knorre

Ataque por fusión con mezcla fundente - Precipitación con clorhidrato de bencidina.

Nº 14.- Método publicado por el Dr. H. Corti

Ataque con ácido clorhídrico - Oxidación con ácido nítrico, separación del wolfram por solubilidad en ácido clorhídrico concentrado - Separación ulterior como wolframato de amonio.

CONCLUSION

Estudiando detenidamente los resultados obtenidos con los diferentes métodos en cada una de las muestras y teniendo en cuenta la técnica seguida en cada caso llegamos a la conclusión de que el método de Ledoux (Nº 4) es el que mayor garantía de seguridad nos ofrece, pero tiene el inconveniente de emplear mucho tiempo, lo que constituye una dificultad por ser fundamental la rapidez en esta clase de análisis que sirven de base para transacciones comerciales, máxime tratándose en el presente caso de un material cuyo valor queda sometido a fluctuaciones debidas a las cotizaciones internacionales.

La precipitación con cincenina en medio li-

geramente clorhídrico da buenos resultados cuando el ataque se ha efectuado por vía ácida como indica Ledoux, o bien en los casos en que se atacó por fusión con peróxido de sodio según "Scott's Standard Methods of Chemical Analysis", Tomo I.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en los ensayos que relacionan el tiempo transcurrido entre la precipitación del anhídrido túngstico con cinconina en medio ácido y su filtración, con los por cientos correspondientes de anhídrido túngstico, como figura en el método Nº 4 de Ledoux, página 40, debemos hacer notar que como mínimo debe esperarse de 9 a 12 horas entre la precipitación y la filtración, pués en caso contrario no llega a ser completa la separación del anhídrido túngstico y los

resultados obtenidos son bajos.

En el caso de presentarse minerales que contienen estaño, los resultados obtenidos son altos con respecto a los que da el método de Ledoux.

El ataque del mineral por fusión con peróxido de sodio es rápido y recomendable siempre que se trate de minerales concentrados puros, (mínimas cantidades de estaño, molibdeno, fósforo, etc.).

Por el trabajo realizado consideramos poco recomendables los siguientes métodos:

El método de Low (Nº 1) por le molesto que resulta el ataque (vapores sulfúricos abundantes).

El método del ácido fluorhídrico (Nº 2) por ser largo, costoso y no dar resultados concordantes.

El método modificado del ácido fluorhídrico (Nº 3) por resultados no concordantes, en el caso de atacarse wol-

frasitas. El ensayo efectuado sobre la muestra de scheelita da aparentemente resultados satisfactorios.

El método para scheelitas (Nº 5) por no dar resultados concordantes.

El método de Bullheimer (Nº 6) por resultados no concordantes y más bajos que los que se obtienen por el método de Ledoux.

El método de Jean (Nº 7) por que el ataque parece no ser completo, resultados bajos y además no son parejos.

El método de Foote y Ransom (Nº 8) por resultados bajos, inconvenientes semejantes a los que presenta el método de Jean.

El método del Ing. Sirowy (Nº 9) por ser muy largo el método y los resultados no concuerdan con los obtenidos por el método de Ledoux.

El método para scheelitas (Nº 10): este método tal cual

se ensayó da resultados bajos, quizá dieso buenos resultados trabajándose con ácido clorhídrico de mayor concentración.

El método de Arnold (Nº 11) por ser difícil la fusión con mezcla fundente en crisol de hierro; pero haciendo omisión de este inconveniente los resultados obtenidos son satisfactorios.

El método de Knorre (Nº 13) da resultados bajos en general, sobre todo al trabajarse por fusión con peróxido de sodio.

El método publicado por el Dr. H. Corti (Nº 14) por ser en las wolframitas los resultados más altos que los que da el método de Ledoux, y además requerir material de platino del que no siempre se dispone.

[illegible]

[illegible] Schedler

[illegible]

[illegible] Marx

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

FCETN-RA

[illegible] Rodwell

Report [illegible] Mississippi [illegible] 1972

[illegible] Kurtis

Analysis quantitative [illegible] Hydro-[illegible] 1906

Hildebrand & Lundell

Applied Inorganic Analysis 1929

Varian Instrument Manuals

Handbook for the Atomic Absorption [illegible]

[illegible] Mill & [illegible] Mills

Manual quantitative analysis [illegible]

[illegible] Hach

Standard [illegible] 1970

"Anales de la Sociedad Química Argentina" 1917

"Boletín Nº 11 de la Dirección General de Minas, Geología e Hidrología"

"Zeitschrift für analytische Chemie" Tomo 98

"Chemiker Zeitung" 1932

"Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft" Tomo 38

Edith S. de Müller
23 de Julio 1942