

## Tesis de Posgrado

# Estudio químico de algunas muestras de minerales argentinos de wolframio

Llambías, Horacio [h.]

1943

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

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Llambías, Horacio [h.]. (1943). Estudio químico de algunas muestras de minerales argentinos de wolframio. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0346\\_Llambias.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0346_Llambias.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Llambías, Horacio [h.]. "Estudio químico de algunas muestras de minerales argentinos de wolframio". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1943. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0346\\_Llambias.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0346_Llambias.pdf)

— DOCTORADO EN QUIMICA —

TESIS PRESENTADA POR

H. Llambías (h)

ESTUDIO QUIMICO DE ALGUNAS MUESTRAS DE MINERALES

ARGENTINOS DE WOLFRAMIO

BUENOS-1943-AIRES

WOLFRAMHistoria.-

Las primeras referencias que se tienen de la Wolframita datan del año 1747, en que T.G. Wallerino escribió su Mineralogía y llamaba a un mineral que provenía de Bohemia, "Lapides Stanniferi Spathacei", la consideraba como un mineral de manganeso que contenía estaño e hierro.

Seguramente debido a que la Wolframita está generalmente asociada a la Casiterita, posteriormente el mismo denominó a ese mineral "Volfram".

Su denominación actual se debe a A. Crovstedt, que proviene de dos palabras alemanas: wolf y rahm que significan lobo y espuma, respectivamente. Posiblemente por la pérdida de Sn que ocasionaba al tratar de obtenerlo de la casiterita.

En 1781, fundiendo un mineral con carbonato de sodio y luego de un tratamiento por ácido nítrico, demostró S.W. Scheele, que se trataba de una combinación de un ácido peculiar con cal.

Karsten llamó a ese mineral Scheelerz, Haüy, Scheelin calcaire y finalmente Leonhard, Scheelita que es el nombre que actualmente lleva. Posiblemente sean los hermanos Elhuyar, los primeros que aislaron el tungsteno metálico por reducción del anhídrido con carbón. Posteriormente, Berzelius, Wöhle, Davis, etc., usaron hidrógeno para la reducción. En 1801, Guyton fundió el tungsteno.

En 1847, aparecen los primeros usos del Wolfram; en 1860, Mushet demostró que el acero al tungsteno puede endurecerse sin necesidad

de templado, pero su uso industrial se debe a Taylor y White, en el año 1898.

El uso del tungsteno en los filamentos incandescentes data del año 1904, por la sociedad de Siemens y Halske.

#### PROPIEDADES .-

Es un elemento metálico; peso atómico 184, determinado por la densidad de los vapores de  $Cl_6W$  y  $F_6W$ ; posee varios isótopos determinados por Aston.

PA	182	183	184	186
%	22,6	17,2	30,1	30,0

En los datos de densidad del tungsteno, debe especificarse el estado del metal; si es pulverulento, si es al estado de hilos..., etc., las densidades varían desde 16,5 hasta 27,4.

La determinación del punto de fusión es difícil; los valores obtenidos oscilan entre  $3660^\circ$  con error de  $60^\circ$  y  $3646^\circ$  con error de  $50^\circ$ .

El color del metal varía con el método de obtención.

Es gris con fuerte lustre metálico cuando se lo obtiene por reducción con carbón, si se lo reduce a alta temperatura es gris; si la reducción es lenta es negro y pulverulento; si se usa hidrógeno es gris de plata.

El Wolfram metálico no se altera al aire a la temperatura ambiente; a la del rojo se oxida.

Los carbonatos alcalinos, los álcalis cáusticos, peróxidos alcalinos, el nitrato de potasio y los bisulfatos en estado de fusión lo atacan; sin embargo las soluciones hirvientes de estas sustancias no lo alteran.

Los ácidos sulfúrico y clorhídrico hirvientes los atacan; el nítrico y fluorhídrico no lo atacan.

Las mezclas del nítrico, clorhídrico y fluorhídrico lo atacan.

Dado que el punto de fusión es elevado y su coeficiente de dilatación ( $884 \times 10^{-8}$ ) es cercano al del vidrio y del platino, se usa para lámparas eléctricas.

Se usa también en colorantes para vidrio y porcelana.

El mayor uso del tungsteno es para la fabricación de acero, para herramientas de alta velocidad pues permanece duro hasta temperatura del rojo sombra.

El Wolframio coloide puede obtenerse por el método Kuzel partiendo del polvo de wolframio puro por tratamiento alternado de ácidos y lejías alcalinas.

El coloide es reversible, tiene propiedades plásticas favorecidas por la presencia de óxido de wolframio y por el tratamiento con nitrato de amonio.

#### Obtención del Wolframio.-

Se parte del wolframato sódico.

Se precipita el ácido wolfrámico con ácidos, luego se usan reductores como el aluminio, zinc, carbón y el hidrógeno.

Los ensayos para obtener el Wolframio metálico puro por electrólisis de los wolframatos fundidos solo han dado resultados mediocres cuando se usa el ácido wolfrámico disuelto en una mezcla de metafosfato sódico y pirofosfato sódico, pero la solución del problema se consiguió usando electrólitos básicos.

## APLICACIONES-

La pasta de wolfram coloide obtenida por la precipitación con electrolitos puede ser hilada a través de matrices y los filamentos obtenidos desecados y reducidos en medio de hidrógeno con ayuda de la corriente eléctrica.

El Wolframato sódico se usa para impregnar tejidos y hacerlos incombustibles. El Wolframado de superficies metálicas por métodos electrolíticos y por contacto sirve para hacerlo inatacable por ácidos. Se ha ensayado el endurecimiento superficial de hierros por el método de cementación. En la práctica industrial se han fabricado hornos eléctricos para temperaturas variables entre 2000 y 3000°.

Las espirales de Wolframio de la resistencia están cubiertas por dióxido de Zirconio.

También se destina el Wolframio en polvo para la construcción de crisoles, tubos y varillas usando como aglutinante glucosa al 25%. Entre las aleaciones de Wolframio se pueden citar como las de hierro y wolframio con 80% de wolframio como mínimo; se usa para fabricar acero al tungsteno que tiene la propiedad de no necesitar templado. El cobre se alea con el tungsteno para aumentar la dureza del cobre sin disminuir su conductibilidad y porque al rojo sombra no se ablanda.

En la fabricación de metales anticorrosivos se emplean aleaciones de tungsteno, níquel, hierro, cobalto, molibdeno, cromo y manganeso.

En roentgenoscopia para la fabricación de anticátodos y pantallas fluorescentes. El carburo de tungsteno se usa para la fabricación de herramientas. Se lo usa pulverizado, se mezcla con una pequeña parte de cobalto, se prensa y luego se somete a un cocimiento parcial, se retoca luego la herramienta con aparatos comunes, luego se

somete la pieza al recocido final, con lo que adquiere dureza.

El terminado del producto si es necesario se hace con herramientas que tienen punta de diamante.

Para preparar una aleación de Sb y W se electroliza un baño que tiene  $B(OH)_3$   $WO_4Na_2$  y  $Sb_2O_7$   $H_2K_2$ .

El baño se mantiene a  $60-100^\circ$  y la densidad de corriente es de 0,03 a 0,3 amp. por centímetro cuadrado.

Una aleación resistente al ácido clorhídrico es la siguiente:  
ni mas de 45% Cr, Mo y W 10 a 45% Sb, 0,08 a 6% y 25% de Fe.

-----

GEOLOGIA

Los minerales de tungsteno se encuentran asociados geologicamente en la mayoría de los casos a rocas ácidas.

Según F.W. Clarke y H.S. Washington, la proporción de tungsteno en rocas ígneas de la corteza terrestre es de  $5 \times 10^{-5}$  por ciento.

L. Vogt estimó en  $10^{-8}$  por ciento; W. Vinalselin en  $4,8 \times 10^{-5}$ .

Los yacimientos de Wolframio pueden clasificarse de acuerdo a su origen en primarios y secundarios.

Los primarios generalmente diseminados en granito o en pegmatitas en forma de diques o venas asociados al cuarzo, o son depósitos pequeños llamados nidos, bolsones o rosetas oscilando su capacidad de varios gramos hasta 1 Tn, y están a menudo asociados a casiterita.

El Wolfram aparece como que ha sido concentrado en los últimos tiempos solidificación del magma granítico al margen de la intrusión.

Los feldespatos alcalinos y el cuarzo tienden a separarse en la parte alta del magma fundido llevando con él al estaño y al tungsteno. También se encuentra rellenando vetas, en este caso deriva de flujos gaseosos que ascienden más tarde que los extractos salicificados. En estos flujos la sílice es también abundante llevando mucha agua de origen magmático y otras sustancias volátiles, entre ellas al tungsteno en forma de halogenuro principalmente en forma de  $F_6W$ . Los vapores que atravesaron las grietas de rocas calcáreas originan los depósitos de contacto de Scheelita.

Ejemplo de esto lo tenemos en los yacimientos de El Morro N°1, La Aspereza, todos ellos se encuentran a lo largo de capas lenticulares de calizas.

Los depósitos secundarios de tungsteno muestran en algunos casos

que el mineral se descompuso, en otros ha permanecido inalterable acumulándose en depósitos detríticos como sucede en el valle de Las Flores y en Canutal.

En general los depósitos de Wolfram son hipotermales; se conocen algunos mesotermales en los cuales la Wolframita se encuentra en la salbanda unida a la mica y la parte central del filón constituida por un sulfuro (galena) y muy raramente contienen Wolfram los depósitos epitermales.

---

MINERALES DE WOLFRAMIO

Wolframita	$WO_4(Fe, Mn)$
Hübnerita	$WO_4(Mn)$
Ferberita	$WO_4Fe$
Scheelita	$WO_4Ca$
Cuprotungstita	$WO_4Cu$
Cuproscheelita	$WO_4(Cu, Ca)$
Powellita	$(Mo, W)O_4Ca$
Stolzita	$WO_4Pb$
Reinita	$WO_4Fe$
Tungstenita	$S_2W$
Thorotungstita	$2WO_3.H_2O + (ThO_2, Ce_2O_3, ZrO_2)H_2O$
Scheteligita	$(Ca, Fe, Mn, Sb, Bi, Y)_2 (Ti, Ta, Nb, W)_2(O, OH)_7$
Robellazita	$(V, Nb, Ta, W, Al, Fe)$
Russellita	$(Bi_2, W)O_3$
Raspita	$WO_4Pb$
Ferritungstita	$FeO_3.WO_3.6H_2O$
Aikinita	$WO_4(Fe, Mn)$ según Scheelita.
Chillagita	$3WO_4Pb.MoO_4Pb.$
Tungstita	$WO_3$
Ocre de Wolfram	$WO_3.H_2O$

Las Wolframitas son mezclas isomorfas de wolframato de hierro y wolframato de manganeso.

Se llaman ferberitas a las mezclas que contienen hasta 20% de  $WO_4Mn$  y hübnerita hasta 20% de  $WO_4Fe$ .

Las wolframitas y la ferberita son negras y la hübnerita rojo parda.

El color de estos minerales pareciera guardar relación con el conte-

nido de hierro, siendo mas oscuras a medida que éste aumenta.

Sin embargo, se ha encontrado una hübnerita en White Oaks, North de Mexico, que tiene 0,55% de óxido ferroso y es de color negro, mientras que hübneritas menos coloreadas pueden obtener mas óxido ferroso. La causa del color obscuro no se conoce todavía.

El color de la hübnerita puede ser: de color rojo pardo, amarillento casi negro, rojo granate, amarillo pardo ( la especie de Butte, Montana), caramelo parda.

A la observación microscópica son pleocroicas según la dirección del eje a presentan un color, rojo obscuro a pardo, a rojo ladrillo pálido, a verde oliva; según la dirección del eje b rojo brillante a rojo naranja, a verde amarillento, y según c rojo naranja a amarillo brillante con un tinte verde muy suave.

La ferberita es opaca y algunas especies pueden aparecer de color rojo pardo en secciones muy delgadas (0,0002 mm).

Los cristales de la familia de las Wolframitas son todos monoclinicos y los valores que se dan para relación axial y para el ángulo  $\beta$  varían según el investigador.

A veces se presenta el  $WO_4Fe$  en cristales tetragonales, constituye la Reinita, posiblemente sea una pseudomorfosis según Scheelita.

Las Scheelitas se presentan en blanco, amarillo blanquecino, amarillo pálido, pardo amarillento, verdoso amarillento, rojizo amarillento naranja amarillento, en masas granulares, uniforme con estructura cristalina o en cristales tetragonales bipiramidales. Cuando contiene algo de molibdeno la densidad parece que disminuye algo sin que esto sea indicio suficiente para afirmar la presencia de este elemento. La densidad calculada de la estructura elemental es 6,06.

En alguno casos el cobre puede reemplazar al calcio (6 a 8%) es de co-

lor verde llamandose cuproscheelita; s<sup>e</sup> es reemplazado totalmente el calcio por el cobre se tiene la cuprotungstita que se presenta en masas fibrosas criptocristalinas de color verde.

Si el molibdeno aumenta de tal modo que el tenor de  $WO_3$  baje hasta el 10% se tiene el mineral llamado Powellita que se presenta en pirámides tetragonales pequeñas amarillas generalmente asociadas a la Scheelita.

En la naturaleza el wolframato de plomo se presenta en dos modificaciones.

Una de ellas en forma de cristales tabulares monoclinicos generalmente maclados de color pardo amarillento que constituye la raspita. La otra modificación se presenta en forma de cristales piramidales tetragonales de color verde a gris o pardos, llamandose el mineral en este caso stolzita.

En Chillagoe, Queensland, se encontró una mezcla de stolzita y wulfenita que A.T.Ullman la denominó chillagita y fué analizada por J. CH.Mingaze encontrando la fórmula  $3WO_4Pb.MoO_4Pb$ .

Krantz propuso el nombre de Lyonita en honor a la ciudad de Lyon. En la mina Emma de Utah existe un mineral que a veces se presenta terroso, otras foliaceo.

El estudio de la estructura indica que es monoclinico y su composición sea posiblemente  $S_2W$ .

A este mineral se lo conoce con el nombre de tungstenita.

La tungstita es anhídrido túngstico ,a veces acompaña a la wolframita.

Es consecuencia de alteraciones de minerales de tungsteno, no se presenta cristalizado, es de color amarillo claro, sin brillo, a veces está hidratado constituyendo el ocre de Wolfram  $WO_3.H_2O$ .

La ferritungstita se presenta cristalizada en láminas exagonales ó

en masas ocráceas de color amarillo pálido ó pardo amarillento, es tungstato de hierro hidratado. Se lo encontró por primera vez en el distrito de Deer Trail, Washington.

La mezcla isomorfa de óxido de bismuto y tungsteno llamada Russellita de fórmula empírica  $(\text{Bi}_2, \text{W})\text{O}_3$ , fué encontrada en la mina Castle-andinas de Cornwall, Inglaterra.

Cristaliza en el sistema tetragonal, se presenta en masas compactas finamente graneadas, de dureza 3,5 y peso específico 7,26 a 7,54.

Entre los minerales que contienen tungsteno se encuentra la robellita que fué encontrada junto con la carnotita en Colorado, Méjico.

Este mineral se presenta como masas concrecionadas negras que contienen (V, Nb, Ta, W, Al, Fe, y Mn).

En Abril de 1938, en la mina de Tornelona, Iveland, Noruega, se encontraron unos cristales rómbicos de color negro, dureza 5,5 y peso específico 4,74 de la siguiente composición  $(\text{Ca}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Sb}, \text{BiY})_2 ( \text{Ti}, \text{W}, \text{Ta}, \text{Nb} )_2 (\text{O}, \text{OH})_7$ .

El mineral se llamó Scheteligita.

La thorotungstita se presenta masiva en cristales microscópicos aciculares amarillo, rómbicos; está constituida por anhídrido túngstico, óxido de torio y pequeñas cantidades de tierras raras, Zircón, aluminio, etc.;  $2\text{WO}_3 + \text{H}_2\text{O} + (\text{ThO}_2, \text{Ce}_2\text{O}_3, \text{ZrO}_2)\text{H}_2\text{O}$ .

)))))))))



YACIMIENTOS DE WOLFRAM



YACIMIENTOS DE WOLFRAM

YACIMIENTOS MUNDIALES DE WOLFRAMASIA.-

Entre los yacimientos mas conocidos figuran los del distrito de Tavoy, Tenasserim, al sur de Birmania,

La wolframita se encuentra en esquistos que durante el levantamiento del maciso de Altaid fueron perforados por masas de granito y venas de cuarzo neumatalítico.

Según Morrow Cambell, la casiterita se encuentra presente en la parte baja y la wolframita en la parte alta.

La wolframita es a veces extraída de los lodos pero mas comunmente lavando grava o la roca descompuesta de la región.

Estos depósitos dan un rendimiento de  $3\frac{1}{2}$  libras de wolframita por yarda cúbica.

En la India se encuentra en Aragón, Nagpur; Hazaribagh Bengal.

En Japón hay yacimientos en Yamaguchi Ken, Corea.

En la China los yacimientos de la provincia de Kiangsi, al sur se encuentran en las mismas condiciones geológicas que las de Birmania .

El mineral se encuentra a lo largo del río Hunan, se embarca en Kui Kiang en el Yant-Tse-Kiang con destino a Shangay.

El segundo centro de producción chino está situado en la provincia de Kwant-tung cerca de Tayulín; se expide generalmente por Hong-Kong.

El mineral era al principio obtenido de depósitos aluviales, pero algunos depósitos de cuarzo con wolframita se están explotando y ademas producen algo de estaño.

Las principales minas chinas de Chiling distan mas de cuatro jornadas de la estación mas próxima de ferrocarril, Yintak, y las dificultades son menores para los minerales de Hunan, Kiangsi y Hong-Kong;

Todas exigen un largo acarreo a hombro.

Shangai centraliza todo el comercio de Wolfram.

En Chesen (Corea) la wolframita se encuentra en venas de cuarzo y produce del 5 al 10% de la producción mundial.

#### AMERICA.-

Los Estados Unidos eran antes del descubrimiento chino el mayor productor de tungsteno.

La mayor producción proviene de Colorado, Nevada y California.

En Colorado, la ferberita se encuentra en venas de cuarzo de la era terciaria que cortan el granito precámbrico al oeste de Boulder.

La mayor parte de tungsteno de Nevada y California proviene de masas de Scheelita en caliza en los contactos intrusivos de granito mezoico. Las venas de Scheelita en el distrito de Atalia, California, fueron las que produjeron el mineral para el consumo interno.

#### BOLIVIA.-

Algunas de las minas de Bolivia son pobres y solamente se pueden elaborar cuando los precios aumentan.

Las principales minas de Bolivia se encuentran en el departamento de Ba Paz, pero también se explota algo en los departamentos de Oruro y Cochabamba. El mineral se encuentra en venas que cortan cuarzita alterada cerca del contacto de granito intrusivo.

En casi todas las minas el cobre se encuentra asociado con tungsteno.

#### EUROPA.-

El principal productor de minerales de tungsteno es Portugal.

Existen yacimientos en Bovralha, Serra das Alturas; Braganca, Iffanes, Para, Paradinha, Valle de Seixo, Coelhoso, etc.

Casi todo el mineral proviene de Panasquiera, en la provincia de Beira

Baixa cerca de Silvares y Biseu.

El mineral se encuentra en venas asociado con sulfuro de cobre.

En las Islas Británicas, los depósitos de Cornwall están casi exhaustos, pero fueron en su época los mas grandes del mundo.

YACIMIENTOS ARGENTINOS , -

(Datos tomados de la publicación del Ingeniero Victorio Angelelli).

A fines del siglo pasado se tuvo noticia por vez primera de la existencia de Wolframita en el país.

Se comenzó la explotación en la mina "Los Cóndores".

Todos los yacimientos argentinos de minerales de Wolfram son de edad paleozoica. Las zonas que poseen mayor cantidad de yacimientos de tungsteno, son la parte central y oeste de las Sierras de Córdoba, y en la parte norte, este y central de las sierras de San Luis.

En la provincia de Córdoba se encuentra wolframita en la sierra Comechingones, en el departamento de Calamuchita; en el departamento San Alberto en el departamento de Punilla; departamento Mina en los parajes denominados Auti, La Brillante, Rio Jaime, Taruca-Pampa, Caracate, Los Mogotes, Cerro de la Puerta, Alta Gracia, San Ignacio, Cerro Aspero, Puerta de la Talita y Achira.

Las minas mas importantes de esta provincia son:

San Virgilio	en 1939	49 ton.	Dpto. Calamuchita.
Fischer		20 " "	" "
San Ignacio		11 " "	San Alberto.
La Bismutina		48 " "	Minas.
Auti		24 " "	" "
Berrotarán		10 " "	Punilla.

En la provincia de San Luis se encuentran minerales de tungsteno en

el departamento de Junín, Departamento General Federnera, Departamento Coronel Pringles, en los parajes denominados Cuevas de los Indios, Providencia, San Martín, Zapallos, El Salado, Socoscora, Los Cóndores, El Aguila, Santo Domingo, Paso del Rey, La Carolina, San Román, La Puntana, El Barreal, Punta del Agua de Santa Rosa, Río de la Carpa, Durazno, Trapiche, San Lorenzo, Guzmán, Santa Rosa, Conlara, Estanzuela, Loma Blanca.

En Catamarca la mina San Antonio situada en el departamento de Belén, produjo 77 ton. de concentrado en el año 1939; casi todos los yacimientos de esta provincia se encuentran en las sierras de Belén y Fiambalá. Además de los yacimientos citados, existen en la provincia de Jujuy en Tusaquilla, departamento de Cochino.

En La Rioja, en el departamento Capital y en la sierra de Velazco, En el departamento de Chilcito.

La mina "Josefina", en la provincia de Mendoza, produjo en el año 1940, 54 ton. de concentrado.

En la Quebrada de Arequintín y Agua Negra en la provincia de San Juan se encuentran las minas de Wolframita de San Rafael, Guardia Vieja y otras; produjeron un total de concentrado de 84 toneladas en el año 1939.

-----

PRODUCCION MUNDIAL -1935-1940- (Ventas o exportación) DE MINE-  
RALES DE TUNGSTENO EN TONELADAS CORTAS DE 60% de WO<sub>3</sub>.-

Estadística anual Mineral Resources United States Geological Survey  
and Bureau of Mines .- Ton.cortas de 907 kgs.

<u>ASIA</u>	1935	1936	1937	1938	1939	1940
Japón	1045	1910	2100	2000	2000	2000
China	7938	7638	17895	13387	11580	14500
Tonkin	417	503	648	545	510	392
Burma	4527	5382	5924	6334	7400	9000
Siam	82	82	221	251	378	200
Estado no Federal Malayo	315	325	279	333	362	427
Estado Federal Malayo	1720	1712	1077	749	246	108
<u>OCEANIA</u>						
Nueva Zelandia	552	475	894	1239	1100	1200
<u>NORTE AMERICA</u>						
Méjico	54	57	33	76	118	112
EE.UU.	2173	2370	3175	2761	3889	4825

<u>EUROPA</u>	1935	1936	1937	1938	1939	1940
Suecia	-	61	127	180	200	200
Inglaterra	256	221	148	258	250	250
Francia	-	-	-	-	-	-
Portugal	1140	1414	2069	2810	3851	4858
España	-	-	-	500	500	500
Italia	-	-	-	-	-	-
Austria	-	-	-	-	-	-
Alemania	-	-	-	-	-	-
Checoeslovaquia	-	-	-	-	-	-
Rusia	-	-	-	-	-	-
<u>AFRICA</u>						
Nigeria	112	177	562	700	800	770

Totales 22450 24862 37850 36018 38000 45700

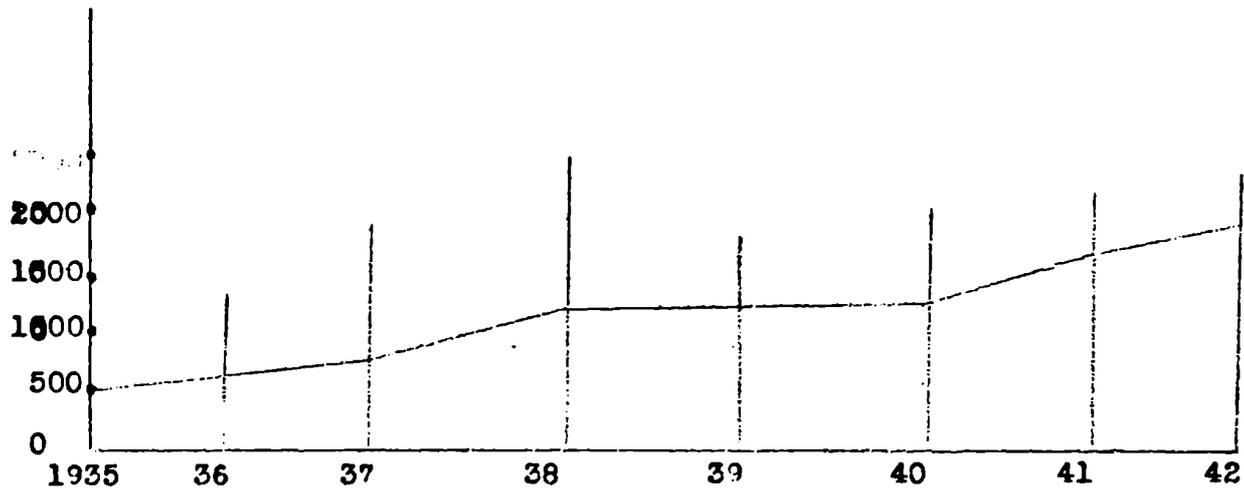
ESTADISTICA MINERA DE LA REPUBLICA ARGENTINA

Año 1942.-

Provincia de San Luis.	1290	
" " Córdoba	395	
" " Catamarca	115	
" " San Juan	90	
" " Mendoza	17	(La Josefina no supera debido a inconvenientes en la planta).
" " La Rioja	16	
	<u>1923</u>	

En 1942 se produjeron 1923 toneladas que representan 11.700.000\$m/n contra 1.564 toneladas en 1941.

Ley media 68 y 64,5 %  $WO_3$ , la relación entre wolframita y Scheelita 1,5:7. Se exportan a EE.UU. 1636 toneladas a razón de 22,2 dolar en vapor; Buenos Aires las 20 libras (9,07 kgs.)  $WO_3$  65%, Sn 1,5% ,As 1%, S 1,5%, Cu 0,8%.



ANALISIS DE WOLFRAMITA

a).-Preparación de la muestra.-

Para obtener una muestra lo más pura posible, se pulveriza el mineral, se tamiza y se recoge lo que pasa a través de un tamiz de 300 mallas por  $\text{cm}^2$  y es retenido por un tamiz de 400 mallas por  $\text{cm}^2$ .

Luego, con una lupa de mas o menos 10 aumentos, se selecciona el material con ayuda de una aguja observando que cada uno de los trozos tenga el mismo color y desechando las impurezas.

Seleccionando de esta manera el material, se lo porfiriza, seca y guarda en frascos tapados y numerados.

En esta forma se evita que el mineral esté impurificado y deje residuo. Solamente en 2 muestras de Scheelita obtuve residuo de cuarzo  $\text{SiO}_2$ .

Los minerales que acompañan a la Wolframita son:

Elementos: Bismuto nativo, Oro nativo.

Sulfuros: Galena, Pirita, Bismutinita, Molibdenita, Blenda, Covelina, Calcosina,

Sulfosales: Arsenopirita, Calcopirita, Bornita.

Haloides: Fluorita.

Oxidos: Cuarzo, Limonita, Hematita, Casiterita, Bismutita, Tungstita, Magnetita.

Carbonatos: Calcita, Malaquita, Azurita, Rodocrosita.

Silicatos: Microdino, Ortosa, Topacio, Berilo, Epidoto, Actinolita, Biotita, Adularia, Clorita, Espodumeno, Muscovita, Crisocola, Granates, Turmalina.

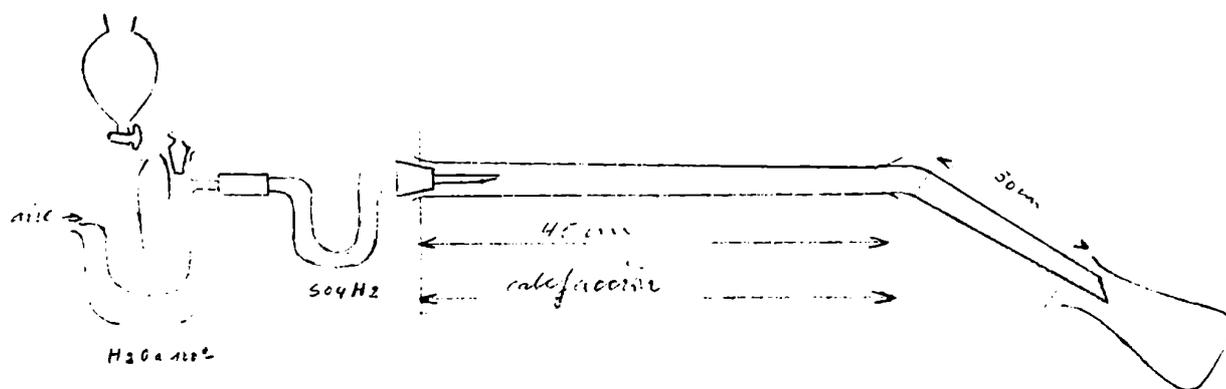
Niobatos y Tantalatos: Colurbita y Tantalita.

Fosfatos: Apatita.

Tungstatos y Molibdatos: Ferrimolibdenita y Ferritungstita, Scheelita.

PROCEDIMIENTOS DE ANALISIS

L. Moser y Schmidt sometían al mineral de Wolframio a una destilación en atmósfera de aire cargada de tetracloruro de carbono obteniendo siempre la separación de wolframio cuantitativamente.



Conviene mezclar el mineral con  $\text{ClK}$  pues forma con el  $\text{Cl}_3\text{Fe}$  una sal doble  $\text{ClK}.\text{Cl}_3\text{Fe}$  estable.

Debe usarse la temperatura del rojo sombra.

Rother y Wander en 1930 se ocuparon nuevamente de la determinación volumétrica del wolframio precipitándolo con una sal de plomo, (conviene el nitrato para mantener el pH) y siguiendo la reacción por vía conductimétrica. Algunos métodos colorimétricos para la determinación de cantidades de wolframio del orden de 0,1 mg han sido propuestos por G. Hegneghall, Schmidt, etc., entre ellos figuran la reacción de los wolframatos disueltos en ácido sulfúrico concentrado con fenoles, hidroquinona o sino la reacción del ácido wolfrámico con las rodaminas B. Petrorovski ha descrito la coloración roja que el plomo me-

tálico comunica a una solución de wolframato que contenga ácido fosfórico. Se puede investigar W en presencia de Mo, usando  $\text{Cl}_3\text{Ti}$  y  $\text{SCNK}$  en medio ácido; al principio el Mo da color rojo, pero a los dos o tres minutos desaparece apareciendo un color amarillo verdoso debido al W. Esta reacción puede usarse para la determinación cuantitativa comparando con el color por una solución de  $\text{WO}_4\text{Na}_2$ .

El resultado del análisis se expresa en  $\text{WO}_3$ .

Los métodos propuestos para la determinación del  $\text{WO}_3$  son largos y difíciles de llevar a cabo con exactitud pues requieren una serie de evaporaciones y lavados que si no son realizados con exactitud y prolijidad se pierden cantidades apreciables de  $\text{WO}_3$ .

La disgregación del mineral puede hacerse con  $\text{HCl}$  y  $\text{NO}_3\text{H}$ ,  $\text{SO}_4\text{H}_2$ ,  $\text{HCl}$  gaseoso,  $\text{HF}$ ,  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  y  $\text{CO}_3\text{K}_2$ .

En el caso de disgregación con  $\text{HCl}$  y  $\text{NO}_3\text{H}$  el mineral se disuelve totalmente y a medida que se va calentando evaporando la solución precipita en forma pulverulenta el  $\text{WO}_3$ .

Se forma algo de ácido metawolfrámico soluble, el cual puede ser separado de la solución por una ebullición prolongada con ácidos que lo transforman en ácido wolfrámico corriente.



o bien por el agregado de clorhidrato de cinconina o sino también con oxiquinoleína.

Desarrollado por la Doctora Antonieta de Larmo Canticão en una publicación del Instituto Nacional de Tecnología de Río de Janeiro.

El método que usé fué el de la cinconina.

Pequeñas cantidades de Ag, Fe, Mo, V, P, Cr, Si, Sn, Sb, Cb, pueden ser arrastradas por el precipitado.

Procedí de la siguiente manera:

Pesé sobre un vidrio de reloj alrededor de un gramo con aproximación de 0,0002, perfectamente porfirizado, (esto acelera la descomposición en la wolframíaa).

Las que contienen menos hierro son mas fáciles de descomponer; las Scheelitas son muy fáciles de descomponer.

Coloqué el mineral en un vaso de precipitado de 500 cc con ayuda de un pincel de pelo de marta.

Agregué una pequeña cantidad de H<sub>2</sub>O para distribuir el material sobre el fondo del vaso de precipitado y evitar la formación de grumos. Agregué luego 200 ml de HCl D:1,19, (para las Scheelitas son suficientes 75 ml); tapé el vaso de precipitado con un vidrio de reloj, lo calenté a 60° sobre un trípode con tela metálica y llama muy pequeña, agitando con una varilla de vidrio.

Este calentamiento conviene hacerlo hasta que casi todo el mineral se haya disuelto, pues sino quedan partículas recubiertas con WO<sub>3</sub> sin atacar.

Luego se evapora hasta mas o menos 50 ml.

Esta evaporación conviene hacerla con llama grande para evitar que el líquido hierva a saltos, dejando dentro del vaso la varilla de vidrio. Luego agregué 5 ml HNO<sub>3</sub> D:1,42 y continué la evaporación hasta reducir el volumen a 10 ml.

Posteriormente el vidrio de reloj y los costados del vaso se lavan con un poco de H<sub>2</sub>O. Se diluye con H<sub>2</sub>O caliente hasta 400 cc; se agregan 5 ml de una solución de cinconina que se prepara disolviendo 45 g de cinconina en 100 de HCl D:1,19 y diluyendo con 100 ml de H<sub>2</sub>O. Se agrega luego algo de pulpa de papel (que se prepara con papel de filtro libre de ceniza) y se calienta a mas o menos 70° durante

media hora, agitando de vez en cuando hasta que el precipitado se haga denso y el líquido quede transparente.

Se deja reposar y el líquido sobrenadante se filtra por un papel de filtro que tiene algo de pulpa de papel.

Si la digestión estuvo bien hecha, esta filtración dura mas o menos cinco minutos.

Se lava dos o tres veces el precipitado por decantación con una solución de cinconina diluída (10 ml de sal de cinconina y 1000ml de H<sub>2</sub>O) y caliente, luego se transfiere el precipitado al embudo y se lava con la solución de cinconina caliente, y finalmente, para remover la mayor parte de la cinconina con HCl al 2%, siete u ocho veces.

Si la muestra se pulverizó perfectamente, en el residuo quedará solamente SiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>; si se encuentran presentes en la muestra.

El WO<sub>3</sub> impuro, la pulpa de papel y el papel de filtro se colocan en el vaso de precipitado en que se inició el ataque, se le agregan 25 ml de H<sub>2</sub>O hirviente, se deshace el papel de filtro con la ayuda de la varilla de vidrio.

Añadir luego 5 ml de solución de amoníaco de densidad 0,9 (suficiente para disolver todo el WO<sub>3</sub> y quedar un ligero exceso), la solución se calienta mas o menos 10 minutos.

Los costados del vaso de precipitado se lavan con solución amoníaca para lavados (que se prepara disolviendo 100 de amoníaco de densidad 0,9 y 10 ml de ácido clorhídrico de densidad 1,19, llevar a 1000 ml con agua destilada), y el líquido agitado perfectamente se filtra a través de un papel de filtro de 11 cm de diámetro.

El filtrado se recoge en un vaso de precipitado de 50 ml y el vaso de precipitado original y el papel de filtro se lavan 10 veces con solución amoniacal para lavados, hirviente.

El papel de filtro se lava 5 ó 6 veces con ácido clorhídrico al 10%

caliente para disolver todo el hierro y luego nuevamente 8 ó 10 veces con solución amoniacal, luego una solución caliente de cloruro de amonio al 0,3%.

El volumen total de filtrado no debe exceder de 250 ml.

El residuo insoluble en amoníaco, no contiene generalmente tungsteno, pero para estar seguro de ésto, debe guardarse para ser tratado como se indicará.

El filtrado amoniacal se concentra hasta 10 ml y se le agregan 20 ml de HCl D:1,19 y 10 ml de  $\text{NO}_3\text{H}$  concentrado D:1,40 y luego la solución se concentra hasta 15 ml.

Luego se agregan 350 ml de agua caliente, bastante pulpa de papel y 10 ml de solución de cinconina, se revuelve bien con la varilla de vidrio, se pone en digestión a  $60^\circ$  ó  $70^\circ$  hasta que el precipitado sedimente bien, se filtra a través de papel de filtro que contenga bastante pulpa de papel, se lava con solución de cinconina para lavados. El precipitado se incinera en un crisol de porcelana grande, al rojo sombra. La pulpa de papel es necesaria para que el precipitado sea poroso y todo el precipitado esté en contacto con el oxígeno del aire y se transforme en  $\text{WO}_3$ .

Si se determina  $\text{SiO}_2$  conviene que el crisol sea de Pt para evitar una pesada. En este caso se deja enfriar el precipitado, se humedece con ácido fluorhídrico y la solución se evapora a sequedad y luego se calcina para eliminar la sílice hasta peso constante.

El ácido fluorhídrico debe ser ensayado porque siempre deja residuo. Esto se realiza del siguiente modo:

Se mide con una pipeta parafinada que tiene dos aforos una cierta cantidad de HF, se vierte en el crisol de Pt tarado y se evapora a sequedad. Se tiene así el residuo que deja el volumen medido de FH. Se opera con el mismo volumen.

Cuando se calcina el precipitado obtenido con la cinconina debe tenerse cuidado de calcinarlo a la mas baja temperatura para que el carbón se oxide y no hayan pérdidas apreciables de tungsteno .

El residuo del tratamiento amoniacal puede contener  $\text{SiO}_2$ , silicatos no descompuestos, casiterita, minerales de titanio.

Puede contener algo del columbio y tantalio presente en el mineral.

El residuo generalmente no contiene  $\text{WO}_3$ .

El residuo se calcina en un crisol de porcelana (si hubiera  $\text{SnO}_2$  puede reducirse a Sn y estropea el crisol de Pt).

Después de haber pasado el residuo a un crisol de Pt 1 ó 2 gotas de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  concentrado, 1 ml de HF se calienta hasta vapores blancos de  $\text{SO}_3$ .

El residuo se funde con  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  después de frío se extrae con  $\text{H}_2\text{O}$ , se filtra, se diluye con 150 ml de agua caliente.

El filtrado se acidula con HCl, se hierve para eliminar el  $\text{CO}_2$  y se ensaya el Wolframio con 5 ml de cinconina.

Se después de varias horas de digestión aparece él precipitado de tungsteno se filtra y se lo trata como antes se indicó.

Si el residuo se sabe que es pobre en sílice, el tratamiento con sulfúrico y fluorhídrico puede emitirse; en ese caso, se pasa el precipitado a un crisol de níquel y se funde con algo de peróxido de sodio.

La masa fundida se la trata con  $\text{H}_2\text{O}$ , se agrega un pequeño exceso de HCl y se la trata como antes, para investigar el tungsteno.

En el  $\text{WO}_3$  precipitado debe ensayarse la presencia de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{MoO}_3$  por el siguiente procedimiento:

Al crisol que contiene el  $\text{WO}_3$  pesado y calcinado se le agregan 10 ml de una solución de  $\text{ClNa}$  al 20% y 2 g de  $\text{HONa}$  puro.

El crisol se tapa y la solución se calienta durante 15 a 20 minutos

hasta que el  $WO_3$  se haya disuelto totalmente, luego se deja en reposo varias horas en un baño con hielo.

Se agregan 25 ml de la solución de  $ClNa$  fría, se agita bien, se filtra por papel de filtro de 3 cm de diámetro que contiene algo de pulpa de papel y el residuo se lava con  $ClNa$  frío al 20%.

En el filtrado se investiga  $Mo$ .

El papel y el residuo conteniendo todo el  $Fe$  y  $Cb, Ta$  presente se transfiere a un vaso de precipitado de 150 ml, se agregan 25 ml de  $HCl$  (1:4) y 20 ml de ácido sulfuroso, y después de calentar la solución mas o menos 5 minutos se la diluye con  $H_2O$  caliente hasta 100 ml; se deja en reposo media hora.

La solución se filtra por un papel de filtro de 9 cm de diámetro, el precipitado se lava 10 veces con  $HCl$  5% caliente, se calcina el residuo en crisol de  $Pt$ , primero a baja temperatura y luego 15 minutos a  $750^\circ C$  y luego enfriada en un desecador se pesa.

No todo el  $Ta$  y  $Cb$  se encuentra en el precipitado de  $WO_3$ , algo queda como residuo en el tratamiento con  $NH_3$ .

El  $Fe$  se determina en el filtrado para cualquiera de los procedimientos comunes.

Cuando el mineral no contiene  $Sb$  ni  $Ta$ , el  $WO_3$  precipitado puede ser fundido con aproximadamente con 3 g de  $CO_3Na_2$  y el producto de fusión disuelto en 50 ml de  $H_2O$  caliente.

La solución se filtra por un papel de filtro de 9 cm de diámetro conteniendo algo de pulpa de papel y el residuo se lava con  $H_2O$  caliente y se calcina.

El peso del residuo se deduce del  $WO_3$  impuro.

El filtrado se reserva para la investigación del  $Mo$ .

El filtrado alcalino que no ocupará mas de 100 ml (conteniendo el

W y Wl Mo se coloca en un tubo a bromo de 250 ml.

Se agrega un gramo de ácido tartárico y la solución se hace ligeramente ácida con sulfúrico, 1:1 y enfriada a 15°C.

Se agregan 25 ml de solución de sulfato férrico al 8% y 10 ml de SCNK al 5%, el tubo a bromo se agita vigorosamente algunos minutos, luego tratado con 5 ó 10 ml de solución de  $Cl_2Sn$  y nuevamente agitada vigorosamente algunos minutos.

El tungsteno puede precipitar antes de la adición de la solución de sulfato férrico, pero eso no interfiere.

El cloruro estánnico reduce al W al estado divalente y al Mo a pentavalente o tetravalente.

El sulfocianuro de potasio reacciona con el Mo reducido y produce una solución amar o pardo rojiza según la cantidad de Mo presente. La solución se enfría a 15°, se agregan 50 ml de éter, se tapa el tubo a bromo, se agita vigorosamente varios minutos, se dejan separar los líquidos, se decanta (si el líquido pasa coloreado, debe repetirse el tratamiento con éter).

La capa etérea se pasa a un tubo de comparación de 50 ml, se envasa con éter, se tapa con un corcho, se esperan varios minutos y se comparan con un Standard.

#### PREPARACION DEL STANDARD DE COMPARACION

25 ml de una solución de sulfato férrico al 8% se colocan en un tubo a bromo de 250 ml y la solución standard de Mo se agrega desde una bureta.

La solución se diluye con  $H_2O$  fría aproximadamente a 100 ml, la reducción con  $Cl_2Sn$  y la extracción ya se explicarán, pues la solución varía de color al principio pero luego permanece estable varios días si se tiene la precaución de guardarla en la obscuridad.

Soluciones requeridas.-

Standard de Mo ; 1 ,1 =0,0002 g de Mo.

Esta solución se prepara disolviendo 0,430 g de molibdato de sodio en un litro de H<sub>2</sub>O conteniendo 10 ml de sulfúrico 1:1.

Se miden cuidadosamente 100 ml con una pipeta y se colocan en un vaso de precipitado de 250 ml, se le agregan 12 ml de sulfúrico 1:1 y la solución se coloca en un reductor de Jones.

Se descarga el reductor sobre una solución de sulfato férrico y se titula con permanganato de potasio 0,05 N (1 ml = 0,0016 y Mo).

Una determinación en blanco debe hacerse pasando a través del reductor 100 ml de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> al 6% y 150 ml de H<sub>2</sub>O y se descarga en la solución de sulfato férrico; luego se titula con permanganato de potasio 0,05 N.

La solución de SCNK es al 5%.

La solución de sulfato férrico se prepara disolviendo 80g de sulfato férrico en 1000 ml de sulfúrico al 20%.

La presencia de hierro es esencial en la preparación del standard pues se ha determinado por experimentos que la solución etérea de tiocianato de molibdeno y potasio es mas comparable y tambien mas estable que cuando se omite.

El hierro parece catalizar el proceso por el cual se desarrolla el color.

La solución de cloruro estannoso se prepara disolviendo 350 g de Cl<sub>2</sub>Sn, se agregan a 200 ml de HCl (1:1) en un erlenmeyer de 500 ml.

El líquido se hierve suavemente hasta que la sal se haya disuelto; se pasa a una botella de 1 litro y se diluye con H<sub>2</sub>O recientemente hervida. Se deben colocar algunos trozos de Sn para prevenir la oxidación.

### Método por fusión.

Este método es útil para la determinación de tungsteno en wolframita y tiene la ventaja que la descomposición es completa y puede obtenerse en pocos minutos.

Muestras de Scheelita, ferberita y minerales que contienen mas de 2 ó 3% se analizan mejor por el método de la disgregación con HCl.

En este método se mezcla 1 g de la wolframita mezclada con 10 g de peróxido de sodio en un crisol de níquel de 40 ml y la mezcla cubierta con aproximadamente 2 g de peróxido de sodio .

El contenido del crisol se funde cuidadosamente con la llama del mechero. La fusión se lleva a cabo mejor tomando el crisol con una pinza de hierro y paseandolo sobre la llama de modo que el contenido se revuelva y funda.

Debe cuidarse que la temperatura no suba rapidamente como para causar proyecciones.

Cuando la fusión terminó, la masa se mantiene al rojo sombra durante 4 ó 6 minutos, luego la temperatura aumenta hasta el rojo vivo durante 1 minuto.

Se enfría rapidamente la pastilla, se transfiere a un vaso de precipitado de 500 ml, se lava el crisol con H<sub>2</sub>O hirviente, se acidula el líquido con HCl ligeramente y luego se añaden 20 ml de HCl.

Debe cuidarse que el líquido no tenga un volumen superior a 250 ml.

Se hierve 5 minutos, se precipita con 10 ml de solución de cinconina, se añade pulpa de papel, se diluye a mas o menos 450 y se deja en digestión hasta que la precipitación sea completa.

Luego se sigue como en el método anterior.

La solución y lavados de la parte (a), se llevan a sequedad, se calcinan y se tratan con NO<sub>3</sub>H concentrado para eliminar la cinconina.

Debe tenerse cuidado porque al llegar a sequedad, los derivados nitrados que se han formado arden en forma demasiado viva pudiéndose producir la proyección de partículas de precipitado.

Por eso es conveniente llegar a sequedad y calcinar el residuo, y tratar con  $\text{NO}_3\text{H}$  hasta que desaparezcan el color negro que se forma debido al carbón que se forma.

El residuo se trata con  $\text{HCl}$  concentrado, se lleva a sequedad y se repite la operación varias veces hasta eliminar el  $\text{NO}_3\text{H}$ .

Al residuo exento de  $\text{NO}_3\text{H}$  se lo diluye con  $\text{H}_2\text{O}$  y se filtra para eliminar el  $\text{SiO}_2$  que pudo precipitar; se calcina, se pesa, se trata con  $\text{HF}$ , y  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , se evapora hasta sequedad, se calcina al rojo blanco y se pesa. Este residuo se trata por  $\text{H}_2\text{O}$  y se incorpora al filtrado anterior. Se neutraliza con  $\text{H}_3\text{N}$ , se acidifica con  $\text{HCl}$  hasta (0,3 N) de modo que el volumen sea de 200 cc, se calienta y se pasa  $\text{SH}_2$  lavado con bicarbonato hasta que se enfríe la solución; se filtra, se lava con agua sulfúrica que contenga algo de  $\text{NO}_3\text{NH}_4$  y se investiga en ese precipitado el  $\text{Cu}$ ,  $\text{Bi}$  y  $\text{As}$ .

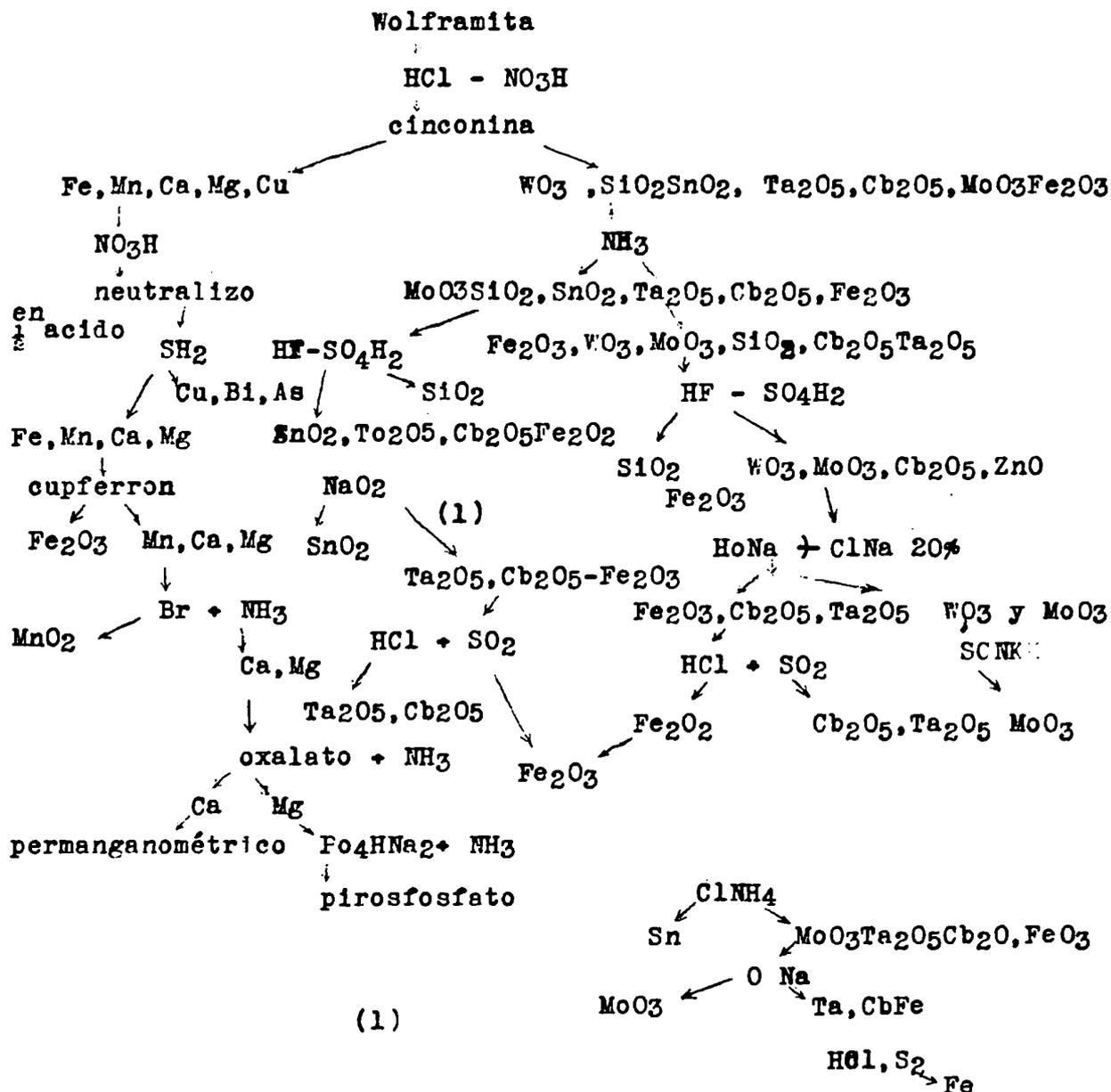
El líquido filtrado se lleva a ebullición para eliminar el  $\text{SH}_2$ , se lleva a sequedad agregando algo de  $\text{ClO}_3\text{K}$  para oxidar el  $\text{Fe}$  que se separa del  $\text{Mn}$  por el método de Cupferrón.

Se procede del siguiente modo:

El residuo se lleva a sequedad, se diluye con  $\text{H}_2\text{O}$  hasta 100 cc y se agregan 20 cc de  $\text{HCl}$  concentrado, a la solución fría se le añade el precipitado hasta que no precipite, agitando siempre, luego se le añade un exceso de reactivo igual a  $1/5$  del que se usó para precipitar todo el hierro; se deja reposar 15 minutos, luego se filtra y lava con  $\text{HCl}$  2 N y luego con  $\text{H}_2\text{O}$ , se calcina lentamente pesándose el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . El reactivo se prepara disolviendo 6 g en 100 cc de  $\text{H}_2\text{O}$ , se man-

ESQUEMA DE ANALISIS DE WOLFRAMITA

Entre los elementos que se pueden encontrar en las wolframitas tenemos:  $WO_3$ ,  $OMn$ ,  $OFe$ ,  $O_3Fe_2$ ,  $Oca$  y  $OMg$ ; alrededor del 0,25%;  $Cb_2O_5$  y  $Ta_2O_5$  mas o menos 1,5%;  $OCu$ ,  $SnO_2$ ,  $Sc_2O_3$ ,  $In_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $MoO_3$ ,  $OSr$ ,  $TaO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $S$  y  $F$ ,  $OZn$  y  $As_2O_3$ .



tiene una semana.

Añadir al líquido filtrado 3-4 g de acetato de Na y 30 ml de agua de Br saturada.

Calentar y hervir durante algunos minutos.

El Br debe estar en ligero exceso. Si la solución se hace muy ácida, agregar mas acetato.

Filtrar por un papel de filtro pequeño, recoger bien el precipitado sobre el filtro.

Debe tenerse en cuenta que al lavar el precipitado tiene la tendencia de trepar por el embudo, por eso no debe llenarse mucho.

El líquido filtrado debe ensayarse agregando acetato y H<sub>2</sub>O de Br para ver si la precipitación fué completa.

El precipitado se lava repetidas veces con H<sub>2</sub>O caliente.

El papel de filtro y el precipitado se pasan a un erlenmeyer, agregando un exceso de oxálico titulado, 50 ml de sulfúrico 1:10, calentar hasta que se disuelva, luego se diluye con 200 ml de H<sub>2</sub>O y se titula con MnO<sub>4</sub>K titulado.

#### Determinación de Mg.-

El filtrado de la precipitación del calcio, se hace un poco ácido agregando HCl. La solución se diluye hasta que contenga 0,1 de OMg por cada 100 ml y agregar 20 ml por cada 100 ml de solución de PO<sub>4</sub>H(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> al 10%.

La solución se remueve vigorosamente y se agrega amoníaco, gota a gota hasta que el ácido se neutralice; luego 10 ml en exceso por cada 100 ml de la solución presente.

El precipitado se deja sedimentar por lo menos dos horas, se filtra y se lava con NH<sub>4</sub>OH(1:20).

Se disuelve el precipitado en HCl 1:4, recogiendo la solución en el

vaso de precipitado en que se había hecho la precipitación, la solución se diluye a 100.150 ml y se agregan 2 ml de solución al 10% de  $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$  y luego amoníaco gota a gota,  $\text{NH}_4\text{OH}$  hasta neutralizar y 5 ml en exceso.

El precipitado se deja en reposo 4 horas y se filtra por papel de filtro libre de cenizas, se calcina a  $1000^\circ\text{C}$  hasta peso constante, se pesa el  $\text{P}_2\text{O}_7 \text{Mg}_2$ .

#### Sep aración del Cu, Bi y As.-

Los sulfuros precipitados se tratan con  $\text{NO}_3\text{H}$ , se calientan hasta disolverlos, se filtra para separar el S.

El filtrado se hace amoniacal y se filtra, se separa el  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ .

Al filtrado se le agrega ácido tartárico, mas o menos 1 g y se pasa  $\text{SH}_2$ , precipitando el  $\text{SCu}$  y queda en el líquido el As.

-----

ANALISIS DE SCHEELITA

Minerales que acompañan a la Scheelita:-

Elementos: Oro, Bismuto.

Sulfuros: Pirita, Bismutinita, Molibdenita, Galena argentífera, Blenda.

Sulfosales: Calcopirita.

Haloides: Fluorita.

Oxidos: Cuarzo, Limonita, Hematita, Magnetita, Casiterita, Rutilo.

Carbonatos: Calcita, Malaquita, Azurita, Siderita.

Silicatos: -Microclino, Ortosa, Epidoto, Actinolita, Clorita, Biotita, Muscovita, Granates, Turmalina, Topacio, Titanita, Crisocola.

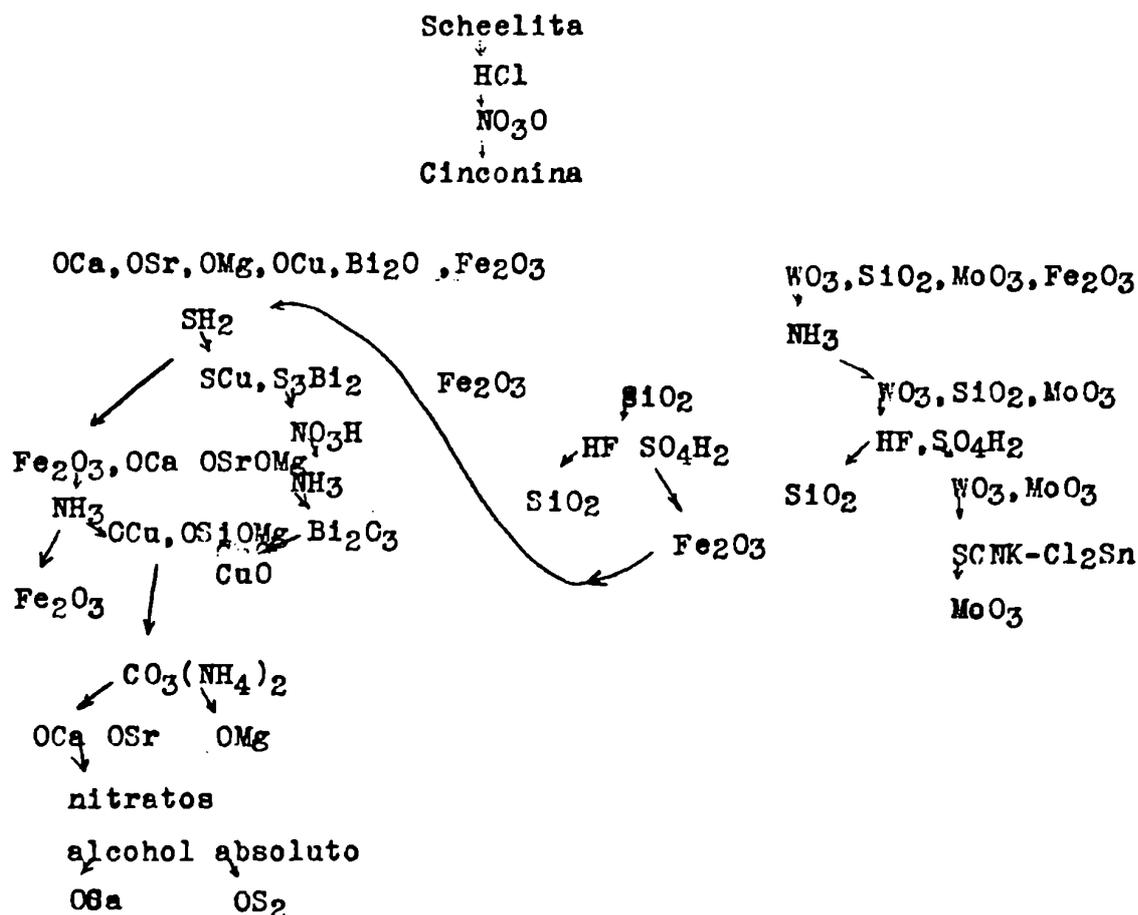
Fosfatos: Apatita.

Tungstatos: Wolframita, Ferrimolibdenita, Ferritungstita, Powellita, Cupro-scheelita.

En las Scheelitas podemos encontrar :  $WO_3$ ,  $OSr$ ,  $OCa$ ,  $OMg$ ,  $OCu$ ,  $SiO_2$ ,  $BiO_3$ ,  $MoO_3$ , (reemplaza en parte al W que puede llegar hasta 8,5%, variando en los cristales de la misma localidad. Las variedades oscuras contienen mayor proporción que las claras).

$Ta_2O_5$ ,  $Dg_2O_3$ ,  $Ce_2O_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $Sm_2O_3$ ,  $Er_2O_3$ ,  $Tb_2O_3$ ,  $Eu_2O_3$ ,  $Nd_2O_3$ ,  $Pr_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ .

ANALISIS DE LA SCHEELITA



El análisis de la scheelita es mucho mas corto y rápido que el de la wolframita.

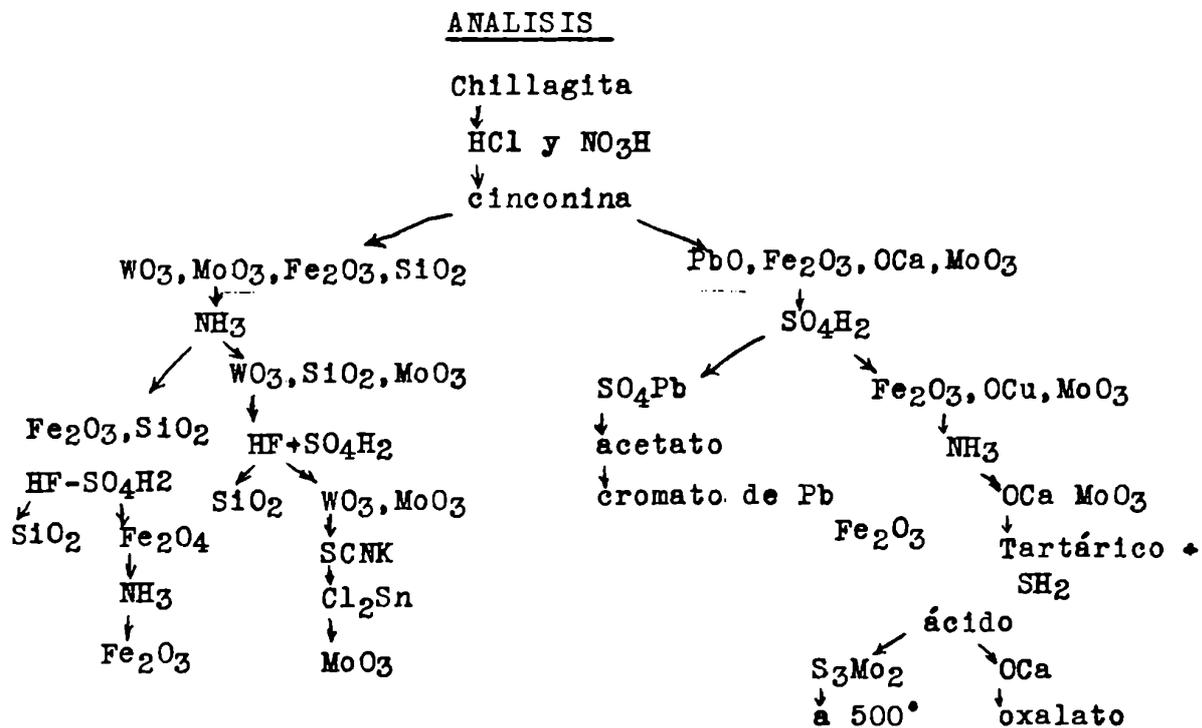
La cantidad de ácido clorhídrico necesario para disolverlo es de 175 ml en vez de 250 ml.

Como suele contener hasta un 8% de Mo, conviene siempre ensayar este elemento en el precipitado de WO<sub>3</sub>.

ANALISIS DE CHILLAGITA

Minerales que acompañan a la Chillagita:

Vanadinita, Cuarzo, Stolzita, Ruffenita, Cerusita, minerales de Zinc y de Pb.



OBSERVACIONES DE MINERALES CON LUZ-ULTRAVIOLETA

Cuando un cuerpo emite luz por acción de una fuente de energía radiante, que puede ser de naturaleza eléctrica, química u ondulatoria, se dice que es luminiscente.

Se dice que existe luminiscencia cuando no se verifica la ley cuantitativa de Kirchoff; en el caso de una radiación puramente calorífica para cada radiación simple de longitud de onda el cociente del poder emisor  $e$  por el poder absorbente  $a$  es constante para todos los cuerpos a la misma temperatura  $\frac{e}{a} = P(t.)$ .

Cuando se hace incidir sobre un mineral un haz de luz ultravioleta se produce una fluorescencia característica que depende del estado en que se presente la muestra en forma masiva o pulverizada o en solución, de las impurezas que pueden estar presentes.

La finura de la división del polvo puede influir en la intensidad y en el color en ciertos, en general la fluorescencia aparece mas brillante si la substancia está pulverizada aunque en casos de extrema subdivisión puede palidecer nuevamente.

Aunque en general la fluorescencia ultravioleta puede ser disminuída por radiación infrarroja (calor) Kautsky, Hirsch, etc., encontraron que la duración de la fluorescencia de substancias enfriadas en aire líquido es triplicada, tambien se produce un corrimiento del espectro hacia la región de las longitudes de onda mayores.

Depende de la longitud de onda de la radiación.

Las fuentes comunes poseen una gama muy amplia de longitudes de onda. Puede elegirse una determinada longitud de onda interponiendo un filtro que en general son vidrios de composición variable.

Nombre del vidrio	Espesor mm.	Limites cuantitativos.	Por ciento de transmisión de luz incidente.
Vidrio	3	3130	0,0
Cuarzo Líte	2	3130	0,0
Cuarzo fundido	2	2300	85
Corex claro	4	2300	59
Vioray	2,5	2800	38
Vita pleno	2	2650	27
Vita Catedral	3,9	2800	27

Gilard, Kögel, Beker y Lenz examinaron los efectos de diferentes sustancias en la transmisión de luz ultravioleta a través de vidrio.

La transmisión aumenta con el aumento del por ciento de Si hasta alcanzar un máximo que depende de los materiales componentes.

La concentración del Ca parece no tener influencia mientras que el aumento en el contenido de Ba ó Zn es favorable para una mayor transmisión.

El agregado del ácido bórico aumenta el rango de transparencia y el potasio es mas efectivo que el sodio para aumentar la transparencia. Un vidrio Corning patentado se compone de 43 partes de anhídrido silícido, 30 partes de óxido de aluminio, 5 á 7 partes de  $B_2O_3$ , 5 á 7 partes de cobalto y  $Fe_2O_3$  y  $TiO_2$ .

La fusión se hace en crisol de grafito.

El filtro de Wood es un vidrio que contiene óxido de níquel.

Para determinar la intensidad de la fluorescencia existen varios procedimientos:

a).-La observación directa no puede dar resultados exactos porque existe el factor personal.

Mejor es observar espectroscopicamente la luz producida y compararla con un espectro de igual intensidad.

La intensidad de la fluorescencia se expresa por un gráfico en el cual las longitudes de onda de la luz se toman como abscisas y como ordenadas las intensidades de cada longitud de onda.

Mejor aún es usar un colorímetro en el cual los matices de luz se obtienen mezclando por medio de un prisma rotativo los tres colores fundamentales; amarillo, rojo y azul, cuya ranura es regulable, permitiendo el paso de mas o menos luz.

El color de la fluorescencia se da de acuerdo al número del vernier que abre o cierra la entrada de luz., en cada filtro, serían por ejemplo 25 amarillo, 3 rojo y 4 azul.

En el método fotográfico son dos los procedimientos que se emplean . En el primero, la luz fluorescente emitida por el objeto es la que se fotografía; en el segundo, la luz ultravioleta reflejada es la que se fotografía.

Para poder fotografiar la luz fluorescente emitida por el objeto, debe separarse la luz ultravioleta por medio de un filtro que contiene nitrato de amonio y cerio 1%, o sino  $\text{NO}_2\text{Na}$  al 2% en un filtro de paredes de cuarzo de 10 mm de espesor.

La luz ultravioleta de longitud de onda determinada puede obtenerse con un espectroscopio o sino haciendo uso de filtros determinados.

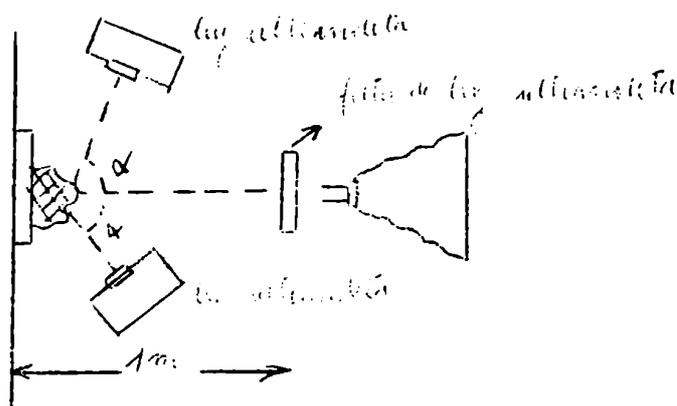
Una disposición para el examen de objetos es la siguiente:

Se aconseja usar dos lámparas para evitar sombras, además el ángulo  $\alpha$  varía de modo que no sea excesiva la cantidad de luz que llega a la cámara por reflexión.

El tiempo de exposición es variable entre 5 y 35 minutos.

Tambien puede usarse para la observación un microscopio común pe-

ro iluminado con luz ultravioleta.



Los lentes son de cuarzo, el aceite de cedro se reemplaza por glicerina, éter, tetracloruro de carbono.

Lutate, considera que la fluorescencia de los minerales no sirve siempre para su clasificación debido a que ésta varía con las impurezas. Sin embargo, sirve como medio de identificación en el caso de la calcita, celestita, fluorita, hidrocincita, rubíes, zircon.

En la Scheelita, el espectro de fluorescencia **sirve** para encontrar tierras raras.

En los estudios sobre la fluorescencia de Scheelita, Wolframita y Hübnerita, F.R. van Hojn, llegó a la conclusión de que el grado de alteración ejerce una influencia potente en la intensidad de los colores observados y la presencia de elementos radioactivos puede también producir resultados variables.

El wolframato de calcio artificial, debe someterse a un calentamiento para que tenga fluorescencia.

La presencia de cantidades pequeñas de Ni del orden de 1 en 1.000.000

reduce la fosforescencia a un mineral extremadamente bajo sin que la fluorescencia quede afectada.

Los espectros de luz de los materiales fluorescentes se extienden a veces hasta las regiones ultravioletas e infrarrojas y están constituidas por bandas continuas.

En algunos casos como en el tungstato de calcio activado con samario, se halla presente también una cierta cantidad de estructura fina. La banda se extiende a veces sobre todo el espectro visible con uno o dos máximos bien definidos.

En otros casos, las bandas son relativamente estrechas y el color resultante está mucho más saturado.

La fluorescencia se explica dentro de la Física Moderna de la manera siguiente:

Se supone debido a la absorción de radiación, el electrón salta de un nivel inferior o banda llena de malla cristalina a la banda de conducción,

El activador suministra electrones para reemplazar los que han dejado el nivel inferior.

La emisión de la luz tiene lugar cuando el electrón vuelve del nivel de conducción a la banda de impureza.

Existe generalmente un óptimo más o menos marcado para la concentración; cuando la concentración aumenta al partir de cero, la fluorescencia aumenta también, pasa por un máximo y tiende generalmente hacia cero cuando la concentración sigue aumentando.

Esto fue observado por Urbain que preparó óxido de calcio purísimo (soporte) que carece de fluorescencia, luego, para obtener una mezcla íntima con el activador (fosforógeno) evaporaba y calcinaba una mezcla de los nitratos, y comprobó que las tierras raras diluidas en el

óxido de calcio dan espectros ricos y variados.

El estudio de estos espectros constituye un método de análisis, pues el espectro es característico del metal de la impureza.

Esto fué comprobado usando como fosforógeno el óxido y el sulfato de Terbio, que dan, con diversos soportes y a diversas concentraciones, espectros idénticos.

Si el tungstato de Ca se expone a la acción de los rayos X, se obtiene una fluorescencia azul si contiene trazos de Mn, Cu, ó Bi, y ésta es verde si contiene Ag, Au, Ni, Cd, Sb ó Pb.

-----

ANÁLISIS DE MUESTRAS DE WOLFRAMITAMUESTRA N° 1.HUBNERITA

Color: pardo rojizo.

Brillo: resinoso.

Raya: pardo amarillenta clara.

Al calentarla en tubo cerrado decrepita y se pone mas rojiza.

Transparente, muy poco pleocroica. Inactiva a la luz ultravioleta.

Densidad: 7,2,

WO<sub>3</sub>: 76,4%.

FeO: 0,8%

MnO: 22,0%.

Relación entre las moléculas de WO<sub>4</sub>Fe y WO<sub>4</sub>Mn 0,02:0,98.

.....

MUESTRA N° 2.

Mina Cerro Aspero.- Situada en la falda oriental de la sierra de Comechingones, casi frente a la confluencia del arroyo Tigre con el del Bosque en el cerro Aspero, Dpto de Calamuchita, Córdoba.

Muestra recogida por el Ingeniero Victorio Angelelli.

Color: rojo pardo.

Brillo: resinoso.

Raya: pardo amarillenta.

Al calentarla en tubo cerrado decrepita, se pone mas rojiza.

Transparente, muy poco pleocroica. Inactiva a la luz ultravioleta.

Densidad: 7,3.

WO<sub>3</sub>: 76,1.

FeO: 2,2.

MnO: 20,9.

Relación de las moléculas de  $WO_4Fe$  y  $WO_4Mn$  0,092:0,908.

.....

MUESTRA N° 3.

Mina Loma Blanca, - Situada a 22 km al Este de La Toma en la falda occidental de la sierra El Morro, Dpto. General Pedernera, San Luis. Muestra recogida por R. Berder, 1918.

Color: pardo.

Brillo: resinoso.

Raya: parda .

Al calentarla en tubo cerrado decrepita.

Transparente; inactiva a la luz ultravioleta.

Densidad: 7,4.

$WO_3$ : 73,0.

$FeO$ : 4,3.

$MnO$ : 21,6

Relación entre las moléculas de  $WO_4Fe$  y  $WO_4Mn$  0,181:0819.

.....

MUESTRA N° 4.

Mina San Rafael, - Situada en la parte norte del Cerro El Bronce en la Quebrada de Arrequeintin, Dpto de Iglesia, San Juan.

Color: pardo.

Brillo: resinoso.

Raya: parda obscura.

Al calentarla en tubo cerrado decrepita.

Mucho menos transparente. Inactiva a la luz ultravioleta.

Densidad: 7,2.

$WO_3$ : 76,1.

FeO:10,2.

MnO:12,6.

Relación entre las moléculas de  $WO_4Fe$  y  $VO_4Mn$  0,43:0,57

.....

MUESTRA N° 5.

Mina San Virgilio.- Situada en la falda oriental y alta de la sierra de Comechingones, Dpto. de Calamuchita, Córdoba.

Muestra recogida por el Ingeniero Victorio Angelelli.

Color: pardo.

Brillo: sub-metálico.

Raya: parda oscura.

Desprende  $SO_2$  y se oscurece al calentarla en tubo cerrado.

Opaca; Inactiva a la luz ultravioleta.

Densidad: 7,3.

$WO_3$ : 75,9.

FeO: 13,1

MnO: 11,1.

(Cb,  $T^a$ ) $_2O_5$ : vestigios.

Relación entre las moléculas de  $WO_4Fe$  y  $WO_4Mn$  0,447:0,553.

.....

MUESTRA N° 6.

Mina Los Cóndores.- Se encuentra a 12 Km al O.SO de la localidad de Concarán sobre la margen derecha del arroyo Las Cañas, Dpto. de Chacabuco, San Luis.

Color: pardo.

Brillo: sub-metálico.

Raya:parda obscura.

Decrepita al ser calentada en tubo cerrado.

Opaca.Inactiva a la luz ultravioleta.

Densidad:7,2.

WO<sub>3</sub>:76,3.

FeO:15,1.

MnO:7,3.

Relación entre las moléculas de WO<sub>4</sub>Fe uWO<sub>4</sub>Mn 0,637:0,363.

.-.-.-.-.-

MUESTRA N° 7.

Proveniente de la Quebrada de los Arboles,Dpto de Tinogasta,Catamarca.

Color:pardo.

Brilb:sub-metálico.

Raya:negra parduzca.

Decrepita al ser calentada en tubo cerrado.

Opaca.Inactiva a la luz ultravioleta.

Densidad:7,1.

WO<sub>3</sub>:75,9.

FeO:18,3.

MnO:4,9.

Relación entre las moléculas de WO<sub>4</sub>Fe y WO<sub>4</sub>Mn 0,772:0,228.

.-.-.-.-.-

MUESTRA N° 8.

Mina San Antonio.- Dpto Belén,Catamarca.Cal. Berder ,1928.

Color:pardo obscuro.

Brillo:sub-metálico.

Opaca.Inactiva a la luz ultravioleta.

Densidad:7,4.

WO<sub>3</sub>:76,2.

FeO:19,2.

MnO:3,8.

(Cb y Tn)<sub>2</sub>O<sub>5</sub> :0,07.

Relación entre las moléculas de WO<sub>4</sub>Fe y WO<sub>4</sub>Mn 0,81:0,19.

.-.-.-.-.-.

MUESTRA N° 9.

Mina del Cantadero.- Situada en el Dpto. Capital,La Rioja.

Color:pardo obscuro.

Brillo:sub-metálico.

Opaca:Inactiva a la luz ultravioleta.

Densidad:7,2.

WO<sub>3</sub>:75,9.

FeO:19,8.

MnO:3,2.

Relación entre las moléculas de WO<sub>4</sub>Fe y WO<sub>4</sub>Mn 0,835:0,165.

.-.-.-.-.-.

MUESTRA N° 10.

Mina Los Cóndores.- Situada en la localidad de Concarán en el

Dpto. Chacabuco, San Luis.

Color:negro.

Brillo:sub-metálico.

Opaca.Inactiva a la luz ultravioleta.

Desprende SO<sub>2</sub> al ser calentada en tubo cerrado.

WO<sub>3</sub>: 76,2.

FeO:22,1.

MnO: 1,2.

Relación entre las moléculas de WO<sub>4</sub>Fe y WO<sub>4</sub>Mn 0,933:0,067.

ANALISIS DE MUESTRAS DE SCHEELITASMUESTRA N° 11.

Mina General Joffre.- Situada en la Pampa del Tamboreo a 50 Km NE de la ciudad de San Luis, provincia de San Luis.

Color:pardo claro.

Raya:blanco amarillento.

Transparente y activa a la luz ultravioleta con fluorescencia violeta.

Densidad:6,10.

WO<sub>3</sub>:77,7.

Ca:20,0.

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:2,1.

.....

MUESTRA N° 12.

Mulas Gil, Cerro La Carolina, San Luis.

Color:blanco.

Raya:blanca.

Densidad: 6,03.

WO<sub>3</sub>:80,16.

Ca:19,7.

Transparente, activa a la luz ultravioleta dando fluorescencia violeta.

.....

MUESTRA N° 13.

Mina La Topyita.- Situada a 4 Km al Oeste de la Ciénaga de Allende en el Dpto de San Alberto, provincia de Córdoba.

Color:blanco .

Raya:blanca.

Densidad:6,12.

Ca:79,3.

WO<sub>3</sub>:20,3.

Transparente.Produce fluorescencia violeta al ser irradiada con luz ultravioleta.

.....

MUESTRA N° 14.

Los Piquillines ,Dpto. San Martín, San Luis.

Color:blanco.

Raya:blanca.

Densidad:6,05.

WO<sub>3</sub>:80,2.

Ca: 17,6.

Transparente.Produce al ser iluminada con luz ultravioleta,una fluorescencia violeta.

.....

MUESTRA N° 15.

Mina Las Cóndores.- San Luis.

Color:blanco.

Raya:blanca.

Densidad:6,08.

WO<sub>3</sub>:79,7.

Ca:20,0.

Transparente.Produce fluorescencia violeta.

.....

MUESTRA N° 16.Mina La Blanca.- Sierra El Morro, San Luis.

Color: blanco:.

Raya: blanca.

Densidad: 6,13.

WO<sub>3</sub>: 79,3.

Ca: 20,4.

Transparente. Tiene fluorescencia violeta.

.-.-.-.-.-

MUESTRA N° 17.Los Reventones.- Villa<sup>1</sup> Praga, Dpto. San Martín, San Luis.

Color: blanco.

Raya: blanca.

Densidad: 6,02.

WO<sub>3</sub>: 79,2.

OCa: 20;1.

Transparente. Produce fluorescencia Violeta.

.-.-.-.-.-

ANALISIS DE MUESTRA DE CHILLAGITA/MUESTRA N° 18.

Densidad: 7,45.

MnO<sub>3</sub>: 8,2.WO<sub>3</sub>: 40.

OPb: 51,2%.

De color amarillo; raya: blanca. Transparente; al ser irradiada con luz

ultravioleta toma un color amarillo mata.

.....

### CONCLUSIONES

Los datos del análisis de la Wolframita llevados a un gráfico, permiten observar que el contenido de anhídrido tungstíco permanece casi constante, siendo su variación muy pequeña.

A medida que el contenido de hierro aumenta, disminuye en la misma proporción el manganeso, indicando esto, que se trata de una mezcla isomorfa. La variación de la densidad no guarda ninguna relación sencilla con la variación de composición.

El color varía con el contenido de Fe haciéndose mas obscuro a medida que éste aumenta el tenor en Fe.

La comparación puede hacerse muy comodamente, haciendo sobre una porcelana despulida una raya con el mineral y comparando el color con otro de composición conocida.

La transparencia guarda tambien relación con la composición, haciéndose mas opacas a medida que aumente el porcentaje de óxido férrico, llegando a ser completamente opacos en los últimos términos de la serie en los que la composición se acerca a la de la ferberita.

La luz ultravioleta es absorbida totalmente por todas las muestras de la serie, no produciendo ninguna fluorescencia.

Es interesante observar que a pesar de que la variación de densidad es pequeña-(lo que indica una variación pequeña del reticulado cristalino)-, la dureza varía mucho aumentando a medida que el porcentaje

de hierro aumenta.

En las Scheelitas se puede observar que a medida que aumenta el contenido de Fe, el color se hace mas obscuro, el color de la raya es mas amarillento.

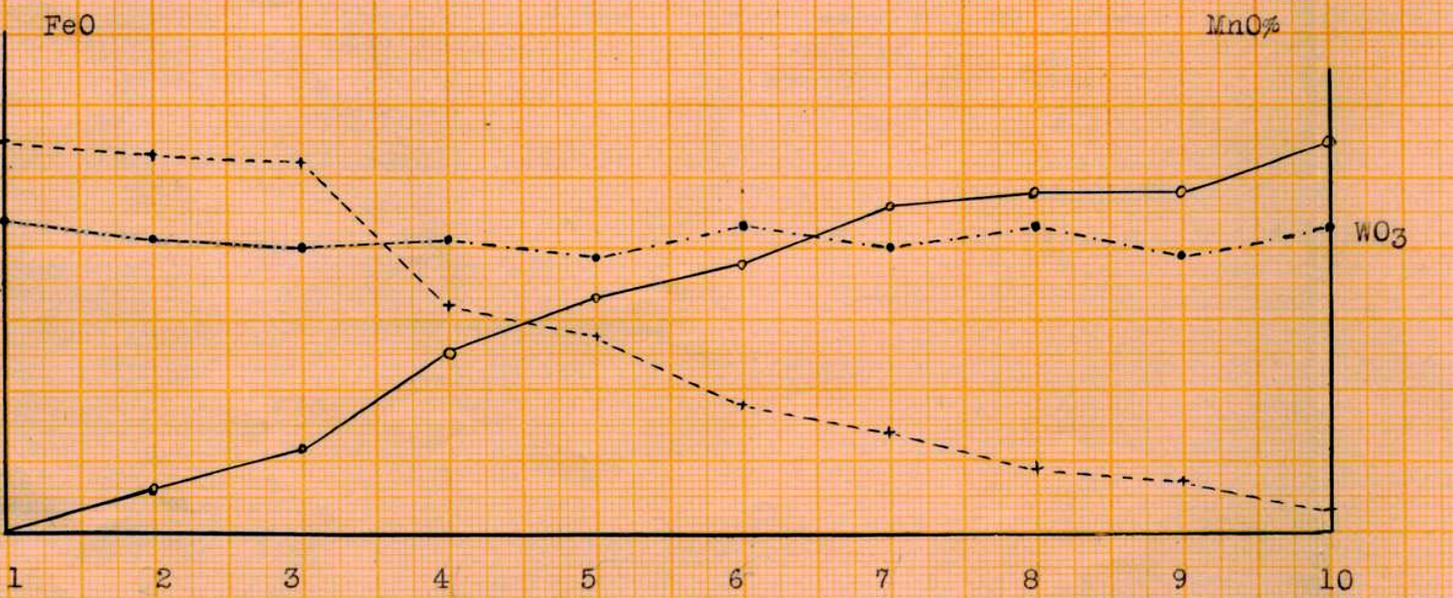
La dureza no varía apreciablemente con la composición.

La densidad varía poco, lo que confirma la ausencia de Moliódeno, pues este elemento tiene la propiedad de disminuir la densidad de las Scheelitas.

Por la fluorescencia se deduce que la impureza que la provoca es la misma en todas las muestras y posiblemente sea óxido de samario que da fluorescencia violeta rosada.

-----

Aspirado



100% MnO  
0% FeO

100% FeO  
0% MnO

- 1- Hübnerita (Mina San Vicente).
- 2- Cerro Aspero
- 3- Loma Blanca.
- 4- San Rafael (Arrequintin)
- 5- San Virgilio

- 6- Los Cóndores.
- 7- Quebrada de Los Arboles.
- 8- San Antonio.
- 9- Cantadero.
- 10- Los Cóndores (Ferberita).

BIBLIOGRAFIA

- J. Ind. Eng. Chem. 3, 627-1911.  
Bischem. Z. 185, 344-1927.  
J. Soc. Chem. Ind. Japan. 29, 132-1926.  
J. Am. Chem. Soc. Ruigh, 51, 1456, 1929.  
" " " " Engel, 52, 1812-1930.  
International Critical Tables, Vol. V.  
Ztschvo techn. Phys., 9-110-115, 1928.  
Chem. Metallurg, Eng, 33, 543, 1926.  
Monatsh chem. 47, 287, 1926.  
Ztechr, angero chem. 40, 667, 1927.  
" " " , 43, 930, 1930.  
Chem. Ztrbl, 1930, II, 2928.  
Minerals in world affairs, T.S. Lowering , 1943.  
Geol. Mag (6), 143, 241, 293, 367, 1928.  
Miner. Journal, 122, 564, 581, 608, 1928.  
Miner, Mag., 20 76, 1919, Campbell.  
Eng. Min. Journal, 121, 94, 1926. F.L. Hess.  
Bull. U.S. Geol. Sur, 625, 1917. Emmons.  
Eng. Min. Journal. 120, 968, 1925. G. J. Young.  
Descriptive List of the New Minerals, G. Letchworth English, 1939.  
Wilfred Scott Standard Methods of Chemical Analysis.  
H. Willard y N.H. Furman . Analisis Químico Cuantitativo.  
Low, Weing. Technical Methods of Ore Analysis.  
Dana Text Book of Mineralogy.  
Dana's System of Mineralogy.

Niggli Lehrbuch der Mineralogie.

Laisen Microscopie determination of the non opaque Minerals.

Winchell Elements of Optical Mineralogy.

Kraus and Hunt Tables for the Determination of Minerals.

Kolthoff and Sandel Text Book of quantitative Inorganic Analysis.

Treadwell Tratado de Química Analítica.

Hillebrand and Lundell Applied Inorganic Analysis.

Ollivier Physique.

F.Ephraim Química Inorgánica.

Ullmann Enciclopedia Química.

Pascal Chemie Inorganic.

Chem. Abstr. 6,949<sup>2</sup>,1938.

Neues Jahrb Mineral Geol. Ref. I,1938,404.

Endeavour, Enero 1943.

Jour.Amer.Ceramic Soc.,1932,122,WH.Cohn.

Ind.Chem.Moore,1932,8,63.

Mellor Inorganic Chemistry.

Chem.Abst.,3929<sup>9</sup>,1941.

Chem.Abst.7887,1941.

Victorio Angelelli, Los Yacimientos de Minerales y Rocas de Aplicación de la República Argentina.

-----