

Tesis de Posgrado

Separación y determinación cuantitativa de tungsteno y plomo

Pasimanik, Enrique F.

1944

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

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

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

Cita tipo APA:

Pasimanik, Enrique F.. (1944). Separación y determinación cuantitativa de tungsteno y plomo. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0365_Pasimanik.pdf

Cita tipo Chicago:

Pasimanik, Enrique F.. "Separación y determinación cuantitativa de tungsteno y plomo". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1944.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0365_Pasimanik.pdf

Universidad Nacional de Buenos Aires
Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

.....

Separación y determinación cuantitativa de tungsteno y plomo

.....

Tesis para optar al grado de Doctor en Química

de

ENRIQUE F. PASIMANIK

Tesis: 365

.....

Buenos Aires.

1944.

Agradezco al Dr. Arnoldo Ruspini, el haberme indicado el tema de tesis, así como también por su dirección en la realización del trabajo.

F.C.E.F.N.A.

Nos proponemos el estudio de la determinación, y separación cuantitativa del W y Pb.-

Este tema, poco tratado en la bibliografía general, posiblemente, por no presentarse en la práctica común, análisis de muestras con W y Pb, las que consisten, por lo que se refiere al W, generalmente en minerales como scheelita, wolframita, etc., ha sido abordado en parte por P. Jáuregui (1), refiriéndose a la precipitación con el ClH, del W y Pb aislados, y luego en la misma solución, y también al estudio, en líneas generales, de ciertos métodos cuantitativos.-

Nuestro objeto, es entonces, ensayar varios métodos, algunos de los cuales, no están explícitamente indicados para la separación del Pb y W, pero sí lo están para el análisis de alguno de ellos en particular.

Estos ensayos los haremos con cantidades conocidas de Pb y W, para determinar los mejores de ellos, y aplicar esos métodos, luego, al WO_4 Pb obtenido artificialmente, y al estudio de minerales de tungsteno, a los cuales se les hayan agregado cantidades conocidas de Pb.

Esto último lo haremos, por no haber podido conseguir minerales de W, los cuales ya tengan Pb naturalmente.

Comenzaremos con una reseña bibliográfica de los métodos, luego de lo cual, explicaremos los métodos empleados, con los resultados obtenidos.

.....

(1) Jáuregui P: Separación de W, Pb, Tl.- Tesis 276 F.C.E.F.N. de Buenos Aires.

FOERER

Existencia del metatungstato de plomo ($PbO.4 WO_3$).(1)

La literatura del metatungstato de plomo es contradictoria y confusa.- W. Lotz y Forcher dicen haber preparado la sal, mientras que Rosenheim mantiene que no existe.- S. repitió el método de Forcher, obteniendo los cristales, pero al prepararlo y disolver para purificar, daba un residuo blanco.- Se preparó la sal, disolviendo 50 g. de metatungstato de Na, y cantidad equivalente de $(NO_3)_2Pb$, en 2,5 litros de agua a 80° .- Después de repetidas filtraciones y evaporaciones a 70° , se obtuvo un conjunto de agujas blancas que no resultaron ser el $PbO.4 WO_3$, aq. de seado.- Este polvo insoluble, resultó contener PbO, WO_3 , y J_2O , en las mismas proporciones que un ditungstato, y lo más probable es, que fuera un producto de hidrólisis.

El metatungstato de Na era impuro.

El metatungstato de Ba, se prepara calentando una solución concentrada de sal Na, con su equivalente Cl_2Ba , se agregan unas gotas de ClH , filtra, enfría, y recristaliza los cristales obtenidos.- Tratados con $(NO_3)_2 Pb$ a 70° , se forma el polvo insoluble, como antes.- Si el filtrato de la sal de Pb original, se deja evaporar a temperatura ambiente, en lugar de calentar, en una semana o dos, se separan cristales de $PbO.4 WO_3$, que se pueden analizar en varias formas:

- 1) Por pasaje del Pb, a solución de Cl_2Pb , por tratamiento con ClH concentrado caliente.
- 2) Disolviendo en $NaOH$ o KOH , precipitando Pb sobre esponja de Pt, por electrólisis, redisolverlo en NO_3H diluido caliente, calcinar el $(NO_3)_2 Pb$ y pesarlo como OPb .- Precipitar el W en su solución ácida, con quinina filtrar el precipitado de tungstato quinina, calcinar, y pesar como WO_3 .
- 3) Volatilizar W, pasando Cl_4C sobre la sal, en navecilla por celana, pesar el Pb como Cl_2Pb , y calcinar el complejo de W recogido, y pasar como WO_3

(1) C.A. 21-3840 (1927).- C.A. 21-3171(1927) Chem. News 135, 113-5(1927).

Preparación del WO_3Pb en función del pH. (1)

Con el $\text{WO}_4\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, se hacen soluciones de título conocido. Se saca una cantidad A cm³. Se le agrega una cierta cantidad de soda e ácido acético titulados, se hierve 2 a 4' a fin de que se establezca el equilibrio.- Se enfría a temperatura ambiente.- Se toma el pH por colorimetría o potenciometría.- Se lleva luego a abullición, y se precipita por solución de Cl_2Pb al 10%, en exceso, se filtra, y seca a 100-110°.

Se puede separar el precipitado del filtro, quemar el filtro en cápsula de Pt tarada, y sin perder nada, agregar el precipitado.- Se calcina el precipitado, y se pesa.-

Por otra parte, se precipita el WO_3 del tungstato, que podría encontrarse en el filtrado, y en el agua de lavado.

Conociendo el peso del WO_3 , que corresponde a los A cm³ de la solución titulada de tungstato de sodio, por una parte, y el peso de tungstato pesado, por otra, y el WO_3 encontrado en las aguas de lavado, se calcula fácilmente, la proporción de WO_3 y de OPb , en el precipitado de tungstato de plomo, que es insoluble en NH_3 .-

Se ha empleado también, el método que consiste en analizar el precipitado, calcinado o no, disgregándolo, por medio del ClH concentrado, o por 5 ataques sucesivos con solución de NO_3H al 10% o 14%. Se separa y pesa el WO_3 , y por otra parte, en las aguas de lavado, se dosa el Pb_2 .-

La composición es siempre cercana, a $\text{PbO} \cdot \text{WO}_3$.-

La conductimetría, concuerda con los análisis químicos.-

.....

RESEÑA BIBLIOGRÁFICA DE LOS MÉTODOS DE SEPARACIÓN

Se buscó en la bibliografía contenida en los libros y revistas, mención de métodos de separación del W del Pb, exponiéndose estos métodos en las páginas que siguen.-

E T F N A

1) Tratamiento con ClH concentrado.

a) Este método está indicado, para analizar el Pb).4 WO₃, mencionado en la página 2, para lo cual se pasa el Pb a solución Cl₂Pb, por tratamiento con ClH concentrado caliente.

b) Indicado en el tratamiento del W)₄Pb, obtenido según lo expresado en la página 3, analizando el precipitado, calcinado o no, por medio del ClH concentrado.

.....

2) Tratamiento por electrólisis.

a) Aplicado al metatungstato de plomo, según la cita en la página 2, y que consiste en disolver en KOH o NaOH, precipitar el Pb sobre esponja de Pt, electrolíticamente; redisolverlo en NO₃H diluido caliente, a (NO₃)₂ Pb, calcinar, y pesar como OPb.

Por otra parte, se precipita el W en su solución ácida, con quina, filtra el precipitado de W quinina obtenido, lava, calcina, y pesa como WO₃.

b) Se separa el Pb del ácido tungstico, y también molibdicó, por electrólisis, en solución de ácido nitrofluorhídrico. (1).

.....

(1) Hillebrand-Lundell: Applied Inorganic Analysis, pág. 181 (1929)
J. Am. Chem. Soc. 38, 640 (1916)

FOFNA.

3) Por Volatilización.

a) Este método se cita para el mencionado $PbO \cdot 4 WO_3$ de la página 2, y que consiste en volatilizar W, pasando Cl_4C sobre la sal, en una navicilla de porcelana, pesar el plomo como Cl_2Pb , calcinar el compuesto de W recogido, y pesarlo como WO_3 .

Esta separación, se hace de la manera siguiente: (1)

Se puede obtener, conduciendo una corriente de aire, en un tubo en U. calentado a 100° , y en el cual está burbujeando constantemente Cl_4C .

En lugar del tubo oaro de cuarzo, recomendado por Jannasch (J. prakt. Chem 97 (1918), es mejor usar un tubo de vidrio Jena de 72 cm., del cual 30 cm. (diámetro 1,2 cm.), están doblados en ángulo de 60° , y pescan en un Erlenmeyer abierto, que sirve de receptor.

Trabajando de acuerdo con Jannasch, se obtienen excelentes resultados, con WO_3 , en corriente de Cl_4C-CO_2 , o Cl_4C -aire.

Cuando una mezcla de Fe_2O_3 , y WO_3 , con dos veces su peso, de $ClNH_4$ y $BrNH_4$, se calentaba suavemente, dejaba Cl_3Fe , y repitiendo el calentamiento con más $ClNH_4$ y $BrNH_4$, casi todo el Fe se eliminaba, y en cambio no se eliminaba nada de W.

Por adición de ClK , y calentamiento a temperatura no mayor de 400° , daba por resultado con la total volatilización del W en Cl_4C -aire, obteniéndose un precipitado puro, con bencidina.

b) Otro método de separación por volatilización, es haciendo actuar, una mezcla de Cl_2 y Cl_2S_2 (2):

Bourion y Matignon, han demostrado (Comp. Rend. 760, 1904), que si se hace actuar la mezcla gaseosa: Cl_2 y Cl_2S_2 , sobre el ácido tungstíco, se forma oxícloruros volátiles: WCl_4 y WO_2Cl_2 .

Se constató después, que se produce una reacción análoga, si se hace actuar la mezcla gaseosa, sobre diferentes combinaciones del ácido tungstíco, y que permite separar el W, de sustancias que lo acompañan, en cierto número de casos. Este método es particularmente aplicable, si las sustancias que lo acompañan, no son alteradas, o dan cloruros fijos, en las condiciones de la experiencia.

La sustancia a analizar, está contenido en una navecilla de porcelana, o mejor de SiO_2 , colocada en el interior de un tubo de vidrio, calentado sobre una grilla para análisis. - Entre el tubo y el aparato a Cl_2 , se encuentra un balón, conteniendo Cl_2S_2 , que se calienta muy ligeramente.

El Cl_2 , no debe contener más que cantidades extramedamente débiles de Cl_2S_2 . - Si no se toma esa precaución, una cantidad considerable de S y SO_4H_2 , provenientes de la descomposición del Cl_2S_2 en exceso, por el agua destinada a retener los productos volátiles, vendrá a impurificar estos últimos, y hacer su dosaje difícil, o imposible.

El tubo, cuya extremidad anterior, está en relación con el generador que da la mezcla gaseosa, está ligeramente encurvado, en su otra extremidad, que pesca en una probeta, conteniendo agua.

El tubo de Will y Warentrapp, conteniendo igualmente agua, le sigue.

La sustancia es primeramente calentada, alrededor de 45 minutos a una temperatura de 180-190°, luego el mismo tiempo a 220-250°, y se termina la reacción, calentando progresivamente de 250°, a 500°, durante un tiempo, que varía de 5 a 15 minutos, según los casos.

Después que se termina la operación, se pesa la navecilla, que contiene los productos fijos.

Si se encuentra entre ellos, un óxido inalterado, por ejemplo, SiO_2 , mezclado con un cloruro soluble, se obtiene su peso, recogiéndolo sobre filtro, después de lavar con agua.

Se lava el tubo, y se reúnen esos líquidos a los que contienen los tubos absorbentes; si queda WO_3 contra las paredes del tubo, se le disuelve en agua amoniacal.

Estos líquidos, siempre muy ácidos, son concentrados a baño maría, luego tratados por NO_3H para destruir las sales amoniacales, y transformar en SO_4H_2 , los productos de oxidación inferior del S; y finalmente evaporados a seco, en baño de arena, para eliminar el SO_4H_2 libre.

El residuo, es retomado por solución de NO_3NH_4 , si el ácido túngstico está solo, y por solución conteniendo además ClH , si se encuentra en presencia de Fe, como es el caso de un análisis de wolframita.

Se separa el ácido túngstico, por filtración.

Análisis de dos compuestos ricos en t, muestran un máximo error de 0,5 % WO_3 .

Puede ser aplicado, a wolframita y schoelita.

.....

4) Tratamiento con NO_3H .

a) Aplicado al WO_4Pb , obtenidos según lo indicado en la página 3, por precipitación, y tratándolo con 5 ataques sucesivos, con solución de NO_3H al 10 ó 14%. Se separa y para el WO_3 , y por otra parte, en las aguas de lavado, se dosa el Pb.

b) Este método está aplicado también, en el platineide, aleación de Cu, que tiene:

54,04 % Cu	0,15 % Pb	0,47 % Sn
20,40 % Ni	23,00 % Zn	0,15 % Mn
1-2 % W		

Consiste en lo siguiente: (1): Se ataca con NO_3H diluido, (de 1,2) y se evapora casi a seco. El residuo se toma con NO_3H concentrado, se vuelve a evaporar, y agrega pequeña cantidad de NO_3H concentrado, y se calienta hasta disolver las sales solubles.- Se agrega agua caliente, se deja depositar parcialmente el insoluble, entonces se recoge en papel de filtro, se lava con solución diluida de NO_3H .-

En el filtrado, se determina el Pb, Cu, Fe, etc.-

En el filtro, existen: SiO_2 , si está presente, los óxidos de Sn y W, etc.-

c) Separación del Pb y W, por digestión con NO_3H , y todo Pb coprecipitado, recuperado por solución del ácido del ácido tungstico, en NH_3 y tartrato de amonio, y precipitación del Pb, por el sulfuro de amonio. (2).-

(1): I. Compagno: Analisis de metalli non ferrosi, pág. 105.

(2): Hillebrand-Lundell: Applied Inorganic Analysis, pág. 180 (1929).

5) Tratamiento con ácidos y cinconina

a) Este es el método general, de determinación del W en minerales y está descripto en (1), de la manera siguiente:

Se pesa cuidadosamente, alrededor de 1 g. de polvo fino de mineral, en un vaso de 400 ml.- Se humedece la muestra con 5 ml. de agua, y se añade 100 ml. de ClH concentrado.- Se cubre el vaso, y digiere a alrededor de 60° por lo menos una hora; se agita de tanto en tanto, para prevenir las incrustaciones. Luego, se evapora lentamente a alrededor de 50 ml.- Se añade 40 ml. más de ClH fuerte, 20 ml. de NO₃H concentrado, y se evapora a alrededor de 10 ml. Durante estas operaciones, especialmente cuando se agrega ácido fresco, se agita el material en el fondo del vaso, para que no se formen incrustaciones. Se lava el vidrio que cubre, y los costados del vaso, y se diluye con agua, a alrededor de 150 ml. Si por accidente, la solución se evaporó a seco, durante el tratamiento anterior, se añade 20 ml. de ClH concentrado, y 10 ml. de NO₃H concentrado al residuo, y se evapora a 10 o 15 ml.

A la solución diluida, se le agregan 5 ml. de ClH, cinconina, en solución (12,5 g. de cinconina disueltos en 100 ml. de ClH 6 N), y se calienta sobre el baño maría, por 30' o más.- La solución debe estar a temperatura justo debajo del punto de ebullición, y debe ser agitada de vez en cuando.

Se deja estar el ácido tungstico, y luego se decanta, la solución, a través de un filtro que contenga algo de pulpa, hecha por digestión de papel sin cenizas, con ácido.- Se lava el precipitado 3 veces, con una solución, conteniendo 10 ml. de la solución anterior de cinconina, en un litro de agua caliente.

Luego se transfiere el precipitado al filtro, y se lava con

(1) Treadwell-Hall: Quantitative Analysis, pág. 282, 1935.

esta misma solución, diluida.

El WO_3 restante en el vaso original, se lava con un chorro de agua, usando 25 ml. para cumplir ésto.-Se añade 6 ml. de solución de NH_3 concentrado, y se calienta suavemente, con el vaso cubierto, alrededor de $10'$, para convertir todo el ácido túngstico, en tungstate de amonio.

Se lavan los costados del vaso, con solución caliente diluida, de $ClNH_4$ amoniacal (200 ml. de NH_3 concentrado, 800 ml. de H_2O , y 10 ml de ClH concentrado).- Se agita el contenido del vaso, y se filtra a través del mismo filtro que fué usado para la filtración previa.- Se recoge el filtrado en un vaso de 400 ml, y se lava el vaso original y el filtro, con la solución amoniacal caliente.- La presencia de un poco de $ClNH_4$ en la solución amoniacal, previene al ácido silícico coloidal, de pasar en el filtrado.

El residuo del filtro, está generalmente libre de W, pero debe ser ensayado, dándole el mismo tratamiento que a la muestra original.

Las sales de NH_4 y Na, previenen la completa precipitación del WO_3 , lo que es importante ahora, para eliminar el exceso de NH_3 . Después que se ha eliminado, se añaden 20 ml de ClH concentrado, y 10 ml. de NO_3H concentrado y se evapora a 15 ml. aproximadamente.- Se diluye con 150 ml. de H_2O , y se precipita el resto del ácido túngstico, por tratamiento con solución de cinconina, como se ha descripto antes.

Después de filtrar, y lavar el precipitado como antes, se lo calcina cuidadosamente en crisol de platino pesado.- La presencia de - pulpa de papel, hace que el precipitado forme una masa poroso friable, y lo hace más facilmente oxidable al carbón.- Si la calcinación se hace en mufla, es ventajoso, introducir oxígeno.

Después de quemar el carbón, a la más baja temperatura posible, se pesa el precipitado, y se corrige de sílice, por tratamiento con FH .

Si el ácido tungstico se calienta, sobre la plena llama del mechero, algo de él se pierde por volatilización.- Después de eliminar el SiO_2 , el residuo debe ser calentado al rojo suave, por sólo 1'.

Cuando se calienta en la mufla, la máxima temperatura, no debe exceder los 800° .

El WO_3 calcinado, debe tener un color amarillo limón, limpio.

El ensayo por W, en el residuo que es insoluble en NH_3 , se hace calcinando en un crisol de hierro, y fundiendo la ceniza, con una pequeña cantidad de Na_2O_2 , mezclado con un poco de CO_3Na_2 . Los metales reductores arruinan el crisol de platino, si el residuo y papel de filtro, se calientan en él.

Se extrae con agua, y filtra. Se acidifica el extracto acuoso con ClH , se añade 5 ml. de ClH . cinconina en solución y se calienta por algunas horas, para ver si algo de WO_3 amarillo, se forma.

.....

b) En este mismo método, está mencionado en (1), el caso de separación del W del Pb; para lo cual dice, que si hay sulfatos, en la evaporación, queda el SO_4Pb , junto con el "...- Se disuelve el W con NH_4OH .- El Pb queda en el residuo.

Todo Pb arrastrado en el filtrado del W, puede ser separado por precipitación, como SPb , por agregado de $\text{S}(\text{NH}_4)_2$, quedando el W en solución.

.....

6) Tratamiento con agua regia.a) Método de Watts (1):

Un gramo de mineral, es tratado con 40-50 cc. de agua regia, y mantenido a calor moderado, debajo de ebullición, sobre baño maría, hasta que la solución se evapora a alrededor de 15 cc.- La solución se agita frecuentemente, para prevenir incrustaciones, que formándose en el fondo del vaso, previenen la completa acción del ácido sobre el mineral.

La solución, sacada del baño maría, se diluye a alrededor de 50 cc. con agua destilada caliente, y se deja depositar de $\frac{1}{2}$ a 1 hora.

El líquido claro, es decantado a través de un papel de filtro, y todo residuo que queda, se lava por decantación, con porciones de 25 cc. de agua, débilmente acidulada con ClH .

El WO_3 en el frasco, se disuelve con 20 cc. de 1:5 NH_4OH , conteniendo 2-3 gotas de ClH . La solución se decanta a través del filtro, y todo residuo que queda, se lava por decantación 2 veces, con el reactivo amoniacal.

Si el residuo es blanco, es transferido al filtro.

Si es evidente alguna partícula negra, de mineral sin descomponer, el residuo es de nuevo digerido con 10-15 cc. de agua regia, y tratado como en el primer caso, sólo con porciones, relativamente pequeñas, de solución.- El extracto amoniacal es añadido al filtro, y el filtro lavado en la forma acostumbrada, para eliminar toda la solución de W , dejándolo escurrir sobre el extracto principal.

El filtrado, conteniendo el W , se evapora a sequedad sobre un baño de agua.- Las sales de NH_4 , se eliminan por el calentamiento.

El residuo es enfriado, y tratado con 1-2 gotas de SO_4H_2 , y

(1) Scott W; Standard Methods of Chem. Analysis, pág. 564 (1927) 4a. Edición

alrededor de 2 cc. HF.- La sílice, es eliminada junto con los ácidos, - por calentamiento suave.

El residuo, es ahora calentado al rojo débil, por 5-10', luego enfriado en un desecador, y pesado como WO_3 .

.....

b) En aleaciones de Ni (2), se trata con agua regia en frío, hasta que no se observe desprendimiento gaseoso, y calentando hasta ataque completo.

Si queda algo insoluble, se diluye y filtra, y trata con CO_3 Na_2 KO_3 K_2 , y se lixivía con agua.- El líquido se une al otro.- Se evapara, vuelve a tomar con agua acidulada con ClH caliente, y evapora, y así otra vez.

Queda precipitado el W, y en solución el Pb, que se precipi-
ta con SH_2 .

.....

7) Tratamiento con ClH diluido.

a) En solución de WO_4Na_2 y Cl_2Pb , se agrega ClH al tercio, y lava con ClH caliente.- Pasa el Cl_2Pb soluble, que se evapora con SO_4H_2 .

El precipitado se disuelve con NH_3 , se agrega $S(NH_4)_2$, se hierve, y filtra.- En solución para el $S_4W(NH_4)_2$, - Se acidula y precipita el S_3W , que se calcina. (1).

.....

8) Tratamiento con SO_4H_2 .

a) La solución con Cl_2Pb y ácido tungstico, se evapora con NO_3H para eliminar el ClH, y se precipita el W y el Pb con SO_4H_2 concentrado, el Pb como SO_4Pb , y el W como ácido tungstico.- Luego, se evapora a humos blancos, para eliminar el NO_3H .

Se solubiliza el W con NH_3 , y se precipita como tungstate marcoso.

Algo de W no se solubiliza con NH_3 .- (1)

.....

b) Para el ensayo del mineral en Arizona (2), el mineral se trata en caliente, con SO_4HNa más SO_4H_2 , para disolver el W.

De un mineral de poco porcentaje, la solución filtrada, se hace amoniacal, y se hierve para destruir complejos de W.

(1) Jáuregui P: Separación del W, Pb, Tl. Tesis 276 F.C.E.F.N. De B.Am.

(2) C.A. 36, 1564 (1942) Mining World 3 n° 5 42-3 (1941)

Después de eliminar el exceso de NH_3 , la solución se acidifica con ClH más NO_3H , y se hierve para precipitar WO_4H_2 , que después de añadir cinconina, es filtrado, calcinado y pesado.

Con mineral de alto porcentaje de tungsteno, la solución sulfúrica, es tratada con ClH , NO_3H , y cinconina, y el ácido tungstico, se filtra.

El precipitado lavado, se disuelve en solución de amoníaco, y el exceso de amoníaco se hierve, y la solución se trata con los ácidos clorhídrico y nítrico, para dar un precipitado más puro de WO_4H_2 .

.....

9) Tratamiento con carbonatos alcalinos.

a) En determinación de W en minerales (1), se determina primero, pérdida por calcinación; luego se funde con 10 veces su peso con CO_3KNa , disuelve en agua, acidifica con ClH , evapora a sequedad, trata con un poco de HCl , y 100 cc. H_2O , filtra el precipitado de WO_3 más SiO_2 más insoluble, combina el precipitado con WO_3 adicional, obtenido por evaporación del filtrado, lava con NO_3H al 1 %, seca, calcina y pesa.

Se determina SiO_2 , con FH más SO_4H_2 , se funde el residuo con CO_3KNa , de nuevo, se disuelve con agua, y determina el peso del insoluble.

El peso de WO_3 se encuentra por diferencia.

.....

b) En soluciones de WO_4Na_2 y Cl_2Pb , se aplica la precipitación con CO_3Na_2 , del Pb.- Se filtra, lava el precipitado, y se disuelve en NO_3H , y se dosa el Pb como sulfato. El filtrado, se determina el W con nitrato mercurioso.

Este método, no es cuantitativo. (2)

.....

c) Otro método, es tratando con CO_3Na_2 , en crisol del Pt. Se extrae con agua, filtra y lava con solución diluida de CO_3Na_2 . Los extractos acuosos, contienen el W, Mo, etc.- (3).

(1) C.A. 36,58 (1942)

Chem. Ztg. 65,148-9 (1941).

(2) Jáuregui P: Separación del W, Pb, Tl. Tesis 276 F.C.E.F.N. de B. Aires

(3) Hillebrand-Lundell: Applied Inorganic Analysis, pág. 548 (1929).

10) Tratamiento con SH_2 o $\text{S}(\text{NH}_4)_2$.

a) En solución de WO_4Na_2 y Cl_2Pb , se agrega NH_3 , se pasa SH_2 , y precipita el SPb , que filtra, y lava con solución de $\text{S}(\text{NH}_4)_2$, y se disuelve sobre el filtro, con NO_3H .- En solución pasa el W, al estado de sulfosal.- Se acidifica y precipita el S_3W , que se calcina, y pesa como WO_3 .

El Pb se precipita como SO_4Pb .

Se encontró más Pb, y menos W de lo que en realidad había (1).

.....

b) Se separa el Pb como sulfuro (2), con SH_2 , en la solución tartárica de W, y se determina electrolíticamente como PbO_2 , o sino colorimétricamente como sulfuro.- Límite de sensibilidad: 0,001 % Pb.

.....

c) Se precipita el Pb con $\text{S}(\text{NH}_4)_2$ - (3).

Puede emplearse después del SH_2 , en el caso de un líquido muy ácido, después de neutralización parcial por el NH_3 . El $\text{S}(\text{NH}_4)_2$, completa al efecto del SH_2 , y al mismo tiempo, separa el Pb, como SPb , que es insoluble, de los otros sulfuros que él puede disolver, Se emplea entonces, el sulfhidrato amarillo, en exceso. Es lo que se hace en presencia de: As, Sb, Sn, Se, Te, Mo, W, etc.

(1) Jáuregui P: Separación de W, Pb, Tl.- Tesis 276 F.C.E.F.N. De Bs. Aires

(2) Berl-Lunge 2º tomo, 2a. parte, pág. 1688 (1932).

(3) Carnot A: Traité d'analyse des substances minerales, 3er. tomo, 2a. parte, pág. 472 (1922).

El sulfuro de plomo se recoge, después de lavado cuidadoso por decantación, y sobre filtro, por medio de agua cargada de $S(NH_4)_2$, luego con agua ligeramente sulfurada, y finalmente con agua pura, sin que el sulfuro de plomo, experimente alteración.

Se termina el dosaje, principalmente como SO_4Pb_2 .

.....

11) Tratamiento por fusión.

a) Este método está aplicado en los numerosos minerales que acompañan a la wolframita (Scheelita, stolzita, molibdenita, etc.)

Uno o dos gramos del polvo fino, se mezclan en un crisol de Ni, con 4 gramos de Na_2O_2 , una pequeña pieza de $HONa$ (alrededor de 3 g.), y se coloca la mezcla para que quede en el fondo del crisol, y entonces se calienta el crisol sobre una pequeña llama, hasta que el contenido aparezca completamente húmedo, y luego se calienta a llama más grande, agitando con espátula de Ni. - Se disuelve en agua caliente, y agrega NO_3NH_4 , y se deja precipitar el SiO_2 y el ácido stánnico, y se agrega $(NO_3)_2Hg$, para precipitar el As y ácido fosfórico.

Se filtra, lava con NH_3 . - La solución se hace ácida con NO_3H , y se agrega NO_3Hg , y luego se calcina. - (1).

.....

(1) Lunge Keane; Technical Methods of Chem. Analysis, tomo 2, pág. 341 (1928)
ChemZeit. 24, 870 (1900) J. Chem. Soc. Abstr. 1901, 80, 41.

PLAN

DE

TRABAJO

Y SEGUR

De estos métodos citados anteriormente, elegimos para el estudio, como los más factibles, y más de acuerdo a los que se usan comúnmente en los análisis de minerales de W, el tratamiento con ácidos, con cinconina, el de tratamiento con $S(NH_4)_2$, y el de formación de complejos, que evitan la precipitación del W.

Esto lo haremos de la siguiente manera:

- a) Usando soluciones, con cantidades conocidas de W y Pb.
- 1) Tratamiento con ClH
 - 2) Tratamiento con NO_3H
 - 3) Tratamiento con ClH más cinconina.
 - 4) Tratamiento con NO_3H más cinconina
 - 5) Tratamiento con $S(NH_4)_2$, y luego ClH
 - 6) Tratamiento con $S(NH_4)_2$, y luego ClH más cinconina
 - 7) Tratamiento con ácido tartárico más SH_2 , y luego NO_3H
 - 8) Tratamiento con ácido tartárico más SH_2 , y luego NO_3H más cinconina
 - 9) Tratamiento con ácido cítrico más SH_2 , y luego NO_3H
 - 10) Tratamiento con ácido cítrico más SH_2 , y luego NO_3H más cinconina
- b) Usando WO_4Pb obtenido artificialmente, por precipitación.
- 1) Tratamiento con NO_3H más cinconina
- c) Usando minerales con W, con el agregado de Pb.
- 1) Tratamiento con ácidos más cinconina, de Scheelita
 - 2) Tratamiento con ácidos más cinconina de Wolframita

a) Las soluciones con cantidades conocidas de W y Pb, son de WO_4Na_2 y $(NO_3)_2Pb$, respectivamente, en proporciones aproximadamente equi moleculares.

Se usan 25 ml. de cada solución.

Dosaje de la solución de W.

El dosaje de la solución de W, se hace como WO_3 , de la manera siguiente: Se trata con 20 ml. de ClH concentrado, se añade 10 ml. de NO_3H concentrado, y evapora a 10 ó 15 ml. Se lava el vidrio que cubre, y los costados del recipiente, con agua, y diluye a alrededor de 150 ml. Se añade 5 ml. de ClH cinchonina (preparada disolviendo 12,5 g. de cinchonina, en 100 ml. de ClH 6 N) y se calienta sobre baño maría por 30' o más, agitando de vez en cuando y manteniendo la temperatura justo debajo de ebullición. Se deja el ácido tungstico, depositarse y luego se decanta la solución a través de un filtro, conteniendo algo de pulpa, hecha digiriendo papel de filtro sin cenizas, con ácido. Lavar el precipitado, 3 veces con la anterior solución de ClH cinchonina diluida 100 veces. Transferir el precipitado al filtro y continuar lavando hasta que esté libre de sal alcalina. Calcinar a baja temperatura en un crisol abierto, y pesar el WO_3 residual.

Observaciones: Es difícil precipitar el ácido tungstico, por simple evaporación con ácido. El WO_4Na_2 se une con algo de ácido libre, en parte, para formar un tungstato ácido: $W_4O_{13}Na_2$, y éste no es fácilmente descompuesto por los ácidos. Calentando con NH_4OH , el tungstato ácido, puede ser de nuevo, convertido a tungstato normal, pero añadiendo ácido, se forma algo más de tungstato ácido.

El ClH cinchonina, previene la formación del tungstato ácido, y también previene la formación de suspensiones coloidales, en el lavado.

Durante la calcinación, toda la materia orgánica, es consumida.

El ácido tungstico, es lentamente volatilizado por calentamiento a elevada temperatura. El filtro debe ser consumido a la más baja temperatura posible, y el calentamiento se detiene, cuando se ha ido todo el carbón. (1).

.....

Dosaje de la solución de Pb.

El dosaje de la solución de Pb, se hace como MoO_4Pb (2): Al líquido claro, se le añade 2 g. de ClNH_4 , y luego suficiente acetato de amonio, para destruir el NO_3H libre, es decir, 2 g. por cc. de NO_3H libre, presente. El Pb se precipita, añadiendo 40 cc. de molibdato de amonio, por cada 0,1 g. de Pb presente (4 g. por litro, más 10 cc. de ácido acético), agitando. Después de hervir 2 a 3', el precipitado de MoO_4Pb se deja decantar, filtra, y lava, con pequeñas porciones de agua caliente, con teniendo 2% de NO_3NH_4 , y se calcina sobre un lansen, hasta calor rojo oscuro.

El residuo enfriado, se pesa como $\text{MoO}_4\text{Pb} \times 0,5643 = \text{Pb}$.

Observaciones: Se lava con agua con poco NO_3NH_4 (2 g. nitrato, por 100 cc) para prevenir la posible formación de MoO_4Pb coloidal, que pasa por el filtro. Se filtra con papel de grano fino.

Este método es rápido, y tiene las siguientes ventajas:

- a) Se evita la sulfatación del Pb.
- b) Se elimina la extracción con acetato.
- c) El precipitado puede ser calcinado.
- d) La relación del Pb, a su compuesto molibdato, es menor que del

Pb, a SO_4Pb o CrO_4Pb , disminuyendo la magnitud del error por pesada.

(1) Treadwell-Hall: Quantitative Analysis, pág. 279 (1935)

(2) Scott W: Standard Methods of Chem. Analysis, pág. 506, 5a. Edición (1939)

1) Tratamiento con ClH

La solución se trata con ClH diluido, se digiere, y filtra. El precipitado se lava con solución diluida de ácido, calcina y pesa como WO_3 . La solución se trata con acetato de amonio, para destruir el exceso de ClH, y precipita como MoO_4Pb , que se filtra, y lava con solución de NO_3NH_4 , calcina, y pesa como MoO_4Pb .

	<u>WO_3</u>	<u>MoO_4Pb</u>
Título	: 0,1006 g.	0,1572 g.
Determinación	: 0,0974 g.	0,1595 g.
"	: 0,0972 g.	0,1596 g.
Promedio	: 0,0973 g.	0,1595 g.

Error % WO_3	: 3,3	Error % OPb: 1,5

.....

2) Tratamiento con NO_3H

Se trata la solución, con NO_3H , procediéndose de la misma manera que en el tratamiento con el ClH.

	<u>WO_3</u>	<u>MoO_4Pb</u>
Título	: 0,1006 g.	0,1572 g.
Determinación	: 0,0976 g.	0,1590 g.
"	: 0,0978 g.	0,1594 g.
Promedio	: 0,0977 g.	0,1592 g.

Error % WO_3	: 2,8	Error % OPb: 1,3

.....

En el tratamiento con ácidos, sin cinchonina, se estudiaron las variaciones de la cantidad de WO_3 que queda sin precipitar, según la cantidad de WO_4Na_2 de que se parte.

Los datos que se obtuvieron, permiten expresar, que esta cantidad, es proporcionalmente menor, a medida que se aumente la cantidad de WO_4Na_2 .

Así, tenemos, que con 25 ml. $(NO_3)_2Pb$, y 35 ml. de WO_4Na_2 , se obtiene:

	<u>WO_3</u>		<u>MoO_4Pb</u>
Título	: 0,1397 g.		0,1572 g.
Determinación	: 0,1362 g.		0,1598 g.
"	: 0,1366 g.		0,1598 g.
Promedio	: 0,1364 g.		0,1600 g.

Error % WO_3	: 2,3	Error % OPb	: 1,7

.....

Trabajando con 25 ml. $(NO_3)_2Pb$, y 50 ml. WO_4Na_2 :

	<u>WO_3</u>		<u>MoO_4Pb</u>
Título	: 0,1996 g.		0,1572 g.
Determinación	: 0,1980 g.		0,1584 g.
"	: 0,1978 g.		0,1590 g.
Promedio	: <u>0,1979 g.</u>		<u>0,1587 g.</u>
Error % WO_3	: 0,9	Error % OPb	: 0,9

.....

3) Tratamiento con ClH más cinconina

Se hace de la misma forma, que en el tratamiento con el ClH sólo, agregando después del ClH, 5 ml. de ClH, cinconina, obtenido disolviendo 12,5 g. de cinconina, en 100 ml. de ClH 3 N, digiriendo 30' o más a baño maría, debajo de ebullición, y agitando. Se filtra y lava con la solución anterior de cinconina, diluida 100 veces. La solución se trata de la misma manera, que con ácidos sólo.

	<u>WO₃</u>		<u>MoO₄Pb</u>
Título	: 0,1006 g.		0,1572 g.
Determinación	: 0,0999 g.		0,1574 g.
"	: 0,1002 g.		0,1572 g.
Promedio	: 0,1001 g.		0,1573 g.
<hr/>			
Error % WO ₃	: 0,5	Error % OPb	: 0,07

.....

4) Tratamiento con NO₃H más cinconina

Se trata la solución, en la misma forma, que en el tratamiento con ClH más cinconina.

	<u>WO₃</u>		<u>MoO₄Pb</u>
Título	: 0,1006 g.		0,1572 g.
Determinación	: 0,1007 g.		0,1570 g.
"	: 0,1002 g.		0,1573 g.
"	: 0,1003 g.		0,1572 g.
Promedio	: 0,1004 g.		0,1572 g.
<hr/>			
Error % WO ₃	: 0,02	Error % OPb	: 0

5) Tratamiento con $S(NH_4)_2$ y luego ClH

La solución se trata con $S(NH_4)_2$.- El precipitado de SPb, se lava con solución diluida de $S(NH_4)_2$, se disuelve en NO_3H diluido - caliente. A la solución se le agrega acetato de amonio, y se precipita con $MoO_4(NH_4)_2$ calcina, y pesa. La solución, que proviene del tratamiento con el sulfuro de amonio, y que tiene el W al estado de sulfosal, se trata con ClH diluido al tercio, y precipita así el S_3W , que por calcinación, pasa a WO_3 .

	<u>WO_3</u>	<u>MoO_4Pb</u>
Título	: 0,1006 g.	0,1572 g.
Determinación	: 0,0979 g.	0,1579 g.
"	: 0,0978 g.	0,1583 g.
"	: 0,0974 g.	0,1584 g.
Promedio	: 0,0977 g.	0,1582 g.
<hr/>		
Error % WO_3	: 2,8	Error % OPb : 0,6

.....

6) Tratamiento con $S(NH_4)_2$ y luego ClH más cinconina.

Se hace de la misma forma que en el método anterior, pero con la modificación, de que se agrega además del ClH, 5 ml. de ClH. cinco

	<u>WO_3</u>	<u>MoO_4Pb</u>
Título	: 0,1006 g.	0,1572 g.
Determinación	: 0,0996 g.	0,1578 g.
"	: 0,0994 g.	0,1580 g.
Promedio	: 0,0995 g.	0,1579 g.
<hr/>		
Error % WO_3	: 1,0	Error % Pb : 0,4

En el tratamiento con $S(NH_4)_2$, el líquido conteniendo S_4W $(NH_4)_2$ fué concentrado, para luego precipitar con ClH . Se observó, que al tratar con ClH , se producía un precipitado verde amarillento, que por digestión por varias horas en ese medio ácido, se transformaba lentamente, en WO_4H_2 amarillo, que por calcinación, daba WO_3 .

Para tratar de determinar lo que sucedía, hicimos varios ensayos:

De una solución de sulfotungstato, se precipitó el S_3W en frío, y se calentó: después de varias horas, se transformaba lentamente en un precipitado gris verdoso.

Otro ensayo, fué calentar el $S_4W(NH_4)_2$, con exceso de $S(NH_4)_2$, por alrededor de dos horas, y precipitar en frío con ClH , dando un precipitado verde amarillento.

Se sospechó que se trataba de formas de reducción, para lo cual estos precipitados verdes, se trataron con NO_3H concentrado, en frío, dando inmediatamente el color amarillo de WO_4H_2 . Por otra parte, se ensayó en esos precipitados, la reacción del Zn más ClH , para lo cual, se los disolvió en $HONa$. La reacción fué positiva, dando color azul.

Consultando la bibliografía, se encontró que: Bunsen, vió - que el papel humedecido con WO_4Na_2 , se vuelve azul o verde, cuando es tratado con $S(NH_4)_2$; éstas serían formar hidratadas del óxido azul, que son oxidadas fácilmente por MnO_4K , a ácido tungstico.

El W_2O_5 azul violeta, pasa al WO_3 , calentado en aire o O_2 ; y preparado por vía húmeda, es fácilmente oxidado, por el NO_3H o agua regia.

Una mezcla de azul de tungsteno, y WO_3 amarillo, se usa como pigmento, por Pinchon (1): pigmento verde.

(1) Mellor: A Treatise of Theoretical Chemistry, tomo XI, pág. 745.

La interpretación de lo que ocurre, de acuerdo a los ensayos realizados, sería la siguiente:

Por acción del Sh_2 o $\text{S}(\text{NH}_4)_2$, el W^{+6} es reducido, en parte, a compuestos de W^{+5} . Estos productos son oxidados lentamente en la digestión, por acción del O_2 del aire, pero con NO_3H concentrado, son oxidados inmediatamente, pasando todo a W^{+6} .

El ensayo de reducción, demuestra que son mezclas de compuestos de W^{+6} y W^{+5} , que son las que dan el color verde, ya que por el $\text{Zn} + \text{ClH}$, pasa todo, a W^{+5} , de color azul.

Cuando se calienta el precipitado de S_3W , obtenido en frío, la reducción va más lenta, que en el caso de precipitar con ácidos, de la solución de $\text{S}_4\text{W}(\text{NH}_4)_2$, después de haber calentado ésta, durante cierto tiempo. Esto se podría interpretar, como una menor velocidad de reducción en el medio sólido, que en el líquido.

.....

De los datos expresados en las determinaciones, algunos fueron obtenidos del S_3W , que calcinado daba WO_3 , y otros del producto de reducción verde amarillento, que por digestión en el medio ácido, daba el WO_4H_2 , que por calcinación, da el WO_3 .

Se obtuvieron, prácticamente, los mismos resultados, del producto final, WO_3 .-

.....

7) Tratamiento con ácido tartárico más SH₂, y luego NO₃H.

A la solución conteniendo WO₄Na₂ y (NO₃)₂Pb, se le agrega ácido tartárico, y se trata con SH₂.- El W permanece en solución por acción del ácido tartárico, que forma complejos, que impiden su precipitación con SH₂.- Precipita así el Pb como SPb, que se disuelve en NO₃H diluido caliente, y precipita como MoO₄Pb.

La solución con el W, se trata con NO₃H, y calienta. Después de un cierto tiempo, comienza a precipitar el WO₄H₂.

	<u>WO₃</u>	<u>MoO₄Pb</u>
Título	: 0,0998 g.	0,1418 g.
Determinación	: 0,0967 g.	0,1416 g.
"	: 0,0970 g.	0,1417 g.
Promedio	: 0.0968 g.	0,1416 g.

Error % WO ₃	: 3,0	Error % OPb : 0,14

.....

8) Tratamiento con ácido tartárico más SH₂, y luego NO₃H más cinconina.

De la misma forma que en el método anterior, pero agregando además del NO₃H, 5 ml. de ClH. cinconina.

	<u>WO₃</u>	<u>MoO₄Pb</u>
Título	: 0,0998 g.	0,1418 g.
Determinación	: 0,0987 g.	0,1420 g.
"	: 0.0989 g.	0,1415 g.
Promedio	: 0.0988 g.	0,1417 g.

Error % WO ₃	: 1,0	Error % OPb : 0,07

9) Tratamiento con ácido cítrico más SH_2 y luego NO_3H .

Se hace de la misma manera que en el tratamiento con ácido tartárico más SH_2 , modificándolo, por sustitución del ácido tartárico, por el ácido cítrico.

	<u>WO_3</u>	<u>MoO_4Pb</u>
Título	: 0,0998 g.	0,1418 g.
Determinación	: 0,0970 g.	0,1419 g.
"	: 0,0968 g.	0,1416 g.
Promedio	: 0,0969 g.	0,1417 g.
Error % WO_3	: 3,0	Error % OPb : 0,07

.....

10) Tratamiento con ácido cítrico más SH_2 y luego NO_3H más cinconina.

Se hace semejante, al tratamiento 8), pero sustituyendo el ácido tartárico, por el ácido cítrico.

	<u>WO_3</u>	<u>MoO_4Pb</u>
Título	: 0,0998 g.	0,1418 g.
Determinación	: 0,0991 g.	0,1416 g.
"	: 0,0988 g.	0,1414 g.
Promedio	: 0,0990 g.	0,1415 g.
Error % WO_3	: 0,8	Error % OPb : 0,02

.....

b) Se utilizó WO_4Pb , obtenido artificialmente, por precipitación, siguiendo el método explicado en la página 3.

.....

1) Tratamiento con NO_3H más cinconina

1) A partir de 0,1252 g. de WO_4Pb , se obtuvieron en esta determinación, 0,0631 g. de WO_3 , y 0,1031 g. de MoO_4Pb , que expresados en OPb, serán 0,0626 g. de OPb.

2) A partir de 0,1252 g. de WO_4Pb , se obtuvieron en esta determinación, 0,0625 g. de WO_3 , y 0,1026 g. de MoO_4Pb , que expresados en OPb, serán 0,0622 g. de OPb.

	<u>% WO_3</u>	<u>% OPb</u>
Teórico	: 50,9	49,0
Determinación 1)	: 50,4	50,0
" 2)	: 49,9	49,6
Promedio	: 50,1	59,8

Error % WO_3	: 0,8	Error % OPb : 0,8

.....

c) Se trabajó con minerales de W Scheelita y Wolframita, cedidos por los Dres: Carlos F. Hicketier y Ernesto E.J. Bachmann, a quienes agradezco todas sus atenciones.

Previamente determinóse la presencia de Pb, para lo cual se trató el mineral, con ClH y NO_3H , investigando en el filtrado, la presencia de Pb con CrO_4 — en medio acético; y en el residuo, tratándolo con acetado de amonio en caliente, y determinando con CrO_4 — .-

Se encontraron resultados negativos, en ambos minerales.

Visto esto, se agregó una cierta cantidad de $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$ al mineral, y se hizo el tratamiento con ácidos, y cinconina, descrito en la página 10, pero modificándolo, para poder separar en forma cuantitativa, el W del Pb.

La principal modificación que introducimos, es el agregado de SO_4H_2 , con lo que se precipita el Pb como SO_4Pb , y el W como WO_4H_2 ; se disuelve el W con NH_3 , y el residuo se trata con acetato de amonio, en caliente. Esta separación está mencionada en la página 15, método - 8 a).

El tratamiento, es entonces, el siguiente:

Alrededor de $\frac{1}{2}$ gramo de mineral, se trata en un vaso de 150 ml. Se humedece con agua, se añade 50 ml. de ClH concentrado. Se cubre el vaso, y digiere a alrededor de 60° , por lo menos una hora, se agita de tanto en tanto, para prevenir incrustaciones. Se evapora lentamente a alrededor de 25 ml. Se añade 20 ml. más de ClH, 10 ml. NO_3H , y se evapora a alrededor de 10 ml. Durante estas operaciones, especialmente - cuando se agrega ácido fresco, se agita el material en el fondo del vaso, para que no se formen incrustaciones. Se agrega SO_4H_2 concentrado, y se evapora a humos blancos; se enfría, y agrega agua, y otra vez se evapora a humos blancos de SO_3 . Se lavan los costados del vaso, y se diluye con agua alrededor de 60 ml. Se agregan 5 ml. de ClH cinconina y se calienta sobre baño maría, hasta cerca de ebullición, por 30' o más.

Se deja estar el ácido tungstico y SO_4Pb , y se decanta la solución, a través de un filtro, que contine algo de pulpa, hecha por digestión de papel sin cenizas, con ácidos. Se lava el precipitado 3 veces con SO_4H_2 diluido, se transfiere el precipitado al filtro, y se sigue lavando con esta solución diluida.

Se añade agua en el vaso, y 3 ml. de NH_3 concentrado, y se calienta suavemente, con el vaso sin cubrir, alrededor de 10° , para convertir todo el ácido tungstico, en tungstato de amonio. Se lavan los cogtados del vaso, con solución diluida caliente, de ClNH_4 amoniacal (200 ml. de NH_3 concentrado, 800 ml. de H_2O , y 10 ml. de ClH concentrado). Se agita el contenido del vaso, y se filtra a través del mismo filtro, usado para la filtración previa. Se recoge el filtrado en un vaso, y se lava el vaso original y el filtro, con la solución amoniacal caliente. La presencia de un poco de ClNH_4 en la solución amoniacal, previene al ácido silícico coloidal, a pasar en el filtrado.

En el filtrado, se elimina el exceso de NH_3 , y se precipita, agregando 10 ml. de ClH concentrado, y 5 ml. de NO_3H concentrado, y se evapora a alrededor de 10° . Se diluye con agua, y se precipita el ácido tungstico, con cinconina.

Después de filtrar y lavar, se calcina cuidadosamente en crisol de Pt pesado.- Después de quemar a la más baja temperatura posible, el carbón, se pesa el precipitado, y se corrige de sílice, por tratamiento con FH .

En el filtro primitivo, sobre el cual, se hizo la redisolución del WO_4H_2 , y en el cual estaba precipitado el Pb, se trata con acetato de amonio caliente, y en la solución se precipita el Pb como MeO_4Pb , por el agregado de la solución de molibdato de amonio.

.....

1) Tratamiento de Scheelita.

<u>(NO₃)₂Pb</u> <u>agregado</u>	<u>Scheelita</u>	<u>WO₃</u>	<u>WO₃ %</u>	<u>MoO₄Pb</u> <u>obtenido</u>	<u>MoO₄Pb</u> <u>teórico</u>	<u>Error %</u> <u>OPb</u>
-	0,5241 g.	0,3210 g	61,2 61,0	-	-	-
-	0,6156 g.	0,3748 g	60,8	-	-	-
0,4212 g	0,5651 g.	0,3418 g	60,5 60,7	0,4636 g	0,4645 g	0,2
0,3515 g	0,5394 g.	0,3290 g	61,0	0,3901 g	0,3889 g	0,3

Error % WO₃: 0,3

Error % OPb: 0,25

.....

2) Tratamiento de Wolframita.

<u>(NO₃)₂Pb</u> <u>agregado</u>	<u>Wolframita</u>	<u>WO₃</u>	<u>WO₃ %</u>	<u>MoO₄Pb</u> <u>obtenido</u>	<u>MoO₄Pb</u> <u>teórico</u>	<u>Error %</u> <u>OPb</u>
-	0,6010 g.	0,3377g	56,2 56,5	-	-	-
-	0,5848 g.	0,3322g	56,8	-	-	-
0,3615 g.	0,6245 g.	0,3559g	57,0 56,8	0,4001 g	0,4012 g	0,2
0,5122 g.	0,5522 g.	0,3131g	56,7	0,5671 g	0,5685 g	0,2

Error % WO₃: 0,3

Error % OPb: 0,2

.....

a) Usando soluciones, con cantidades conocidas de W y Pb.-

- 1) Tratamiento con ClH
 - 2) Tratamiento con NO_3H
 - 3) Tratamiento con ClH más cinchonina
 - 4) Tratamiento con NO_3H más cinchonina
 - 5) Tratamiento con $\text{S}(\text{NH}_4)_2$, y luego ClH
 - 6) Tratamiento con $\text{S}(\text{NH}_4)_2$, y luego ClH más cinchonina
 - 7) Tratamiento con ácido tartárico más SH_2 , y luego NO_3H
 - 8) Tratamiento con ácido tartárico más SH_2 , y luego NO_3H más cinchonina.
 - 9) Tratamiento con ácido cítrico más SH_2 , y luego NO_3H
 - 10) Tratamiento con ácido cítrico más SH_2 , y luego NO_3H más cinchonina.
-

b) Usando WO_4Pb , obtenido artificialmente, por precipitación.-

- 1) Tratamiento con NO_3H más cinchonina.
-

c) Usando minerales de W. con el agregado de $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$.-

- 1) Tratamiento de scheelita, por ácidos y cinchonina
 - 2) Tratamiento de wolframita, por ácidos y cinchonina.
-

ACIONES REALIZADAS.

<u>WO₃</u> <u>Teórico</u>	<u>WO₃</u> <u>Promedio</u>	<u>Error</u> <u>WO₃ %</u>	<u>MoO₄Pb</u> <u>Teórico</u>	<u>MoO₄Pb</u> <u>Promedio</u>	<u>Error</u> <u>OPb %</u>
0,1006 g.	0,0973 g.	3,3	0,1572 g.	0,1595 g.	1,5
0,1006 g.	0,0977 g.	2,8	0,1572 g.	0,1592 g.	1,3
0,1006 g.	0,1001 g.	0,5	0,1572 g.	0,1573 g.	0,07
0,1006 g.	0,1004 g.	0,2	0,1572 g.	0,1572 g.	0
0,1006 g.	0,0977 g.	2,8	0,1572 g.	0,1582 g.	0,6
0,1006 g.	0,0995 g.	1,0	0,1572 g.	0,1579 g.	0,4
0,0998 g.	0,0968 g.	3,0	0,1418 g.	0,1416 g.	0,14
0,0998 g.	0,0988 g.	1,0	0,1418 g.	0,1417 g.	0,07
0,0998 g.	0,0969 g.	3,0	0,1418 g.	0,1417 g.	0,07
0,0998 g.	0,0990 g.	0,8	0,1418 g.	0,1415 g.	0,02

<u>WO₃</u> <u>Teórico</u>	<u>WO₃</u> <u>Promedio</u>	<u>Error</u> <u>WO₃ %</u>	<u>OPb</u> <u>Teórico</u>	<u>OPb</u> <u>Promedio</u>	<u>Error</u> <u>OPb %</u>
50,9 %	50,1 %	0,8	49,0 %	49,8 %	0,8

<u>WO₃</u> <u>Teórico</u>	<u>WO₃</u> <u>Promedio</u>	<u>Error</u> <u>WO₃ %</u>	<u>MoO₄Pb</u> <u>Teórico</u>	<u>MoO₄Pb</u> <u>Promedio</u>	<u>Error</u> <u>OPb %</u>
61,0 %	60,7 %	0,3	0,4636 g.	0,4645 g.	0,25
56,5 %	56,8 %	0,3	0,4001 g.	0,4012 g.	0,2

Diferencia en los errores obtenidos, al trabajar con ácidos s_úlo, según sea la cantidad de W en solución.

	<u>±</u> <u>WO₃</u>	<u>±</u> <u>OPb</u>
25 ml. WO_4Na_2 (0,1006 g. WO_3), por tratamiento con ClH	3,3	1,5
25 ml. WO_4Na_2 (0,1006 g. WO_3), por tratamiento con NO_3H	2,8	1,3
35 ml. WO_4Na_2 (0,1397 g. WO_3), por tratamiento con NO_3H	2,3	1,7
50 ml. WO_4Na_2 (0,1996 g. WO_3), por tratamiento con ClH	0,9	0,9

.....

FOFNA

Del trabajo efectuado, mencionado en las páginas anteriores, y cuyo resumen se observa en las páginas 36 y 37, hemos llegado a las siguientes conclusiones:

a) Utilizando 25 ml. de WO_4Na_2 , y 25 ml. $(NO_3)_2Pb$, en proporciones equimoleculares, en la misma solución, y comparando los distintos métodos ensayados, se comprueba que:

1) El tratamiento con ácidos ($ClH-NO_3H$) y cinconina, es el mejor de todos ellos, y permite asegurar una separación cuantitativa, del W y Pb.

2) En la precipitación con ácidos, sin cinconina, se tiene un cierto porcentaje de WO_3 que queda sin precipitar, disminuyendo éste, a medida que aumenta la cantidad de W, en la solución, según puede verse en el cuadro de la página 37.

3) El método basado en el tratamiento con $S(NH_4)_2$, da mayor error que el método de tratamiento con ácidos más cinconina. Por otra parte, se originan en la digestión prolongada del $S_4W(NH_4)_2$, con $S(NH_4)_2$, productos de reducción, explicados en la página 28.

4) El método de formación de complejos del W, que evitan su precipitación (con ácido tartárico o cítrico), da errores mayores, que el tratamiento con ácidos más cinconina.

b) y c) La aplicación del método de tratamiento con ácidos más cinconina, aplicado al WO_4Pb obtenido artificialmente, por precipitación, y al estudio de minerales de W, con el agregado de Pb, da resultados cuantitativos, según se observa en el cuadro de la página 36.-

.....

FCEN-BA

BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

LIBROS

- Hillebrand-Lundell: Applied Inorganic Analysis.
 I. Compagno: Analisis de metalli non ferrosi.
 Treadwell-Hall: Quantitative Analysis.
 Scott W: Standard Methods of Chem. Analysis.
 Berl-Lunge: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden.
 Carnot A: Traité d'analyse des substances minerales.
 Lunge-Keane: Technical Methods of Chem. Analysis.
 Meller: A treatise on Theoretical Chemistry.

.....

REVISTAS

- Comptes Rendus.
 Chemical Zeitung.
 J. Chemical Society.
 Mining World.
 Journal of the American Chemical Society.

Además se consultó, en una gran extensión, el Chemical Abstracts.

.....

TESIS

- P. Jáuregui: Separación del W, Pb. Tl.

.....

Enrique F. Ramirez