

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE QUÍMICA Y FARMACIA

Investigación y determinación de tantalita y columbita en
un mineral de wolfram de la mina "San Antonio", departa -
mento Belén, Provincia de Catamarca.

Tesis

presentada para optar al grado de

Doctor en Química

por

Martín E. Roselli

1 9 4 8

A MIS HERMANOS

A MIS TÍAS

A LIA

Señores profesores:

Quiero dejar constancia al presentar a vosotros este trabajo, de mi más profundo agradecimiento a los maestros que dentro y fuera del aula contribuyeron a facilitarme los conocimientos que he adquirido.

Quede consignado en este lugar mi sincera gratitud a mi padrino de Tesis Dr. Santiago A. Celsi y al Dr. Pascual Sgrosso, así como también al Dr. Jorge Gascón, autor de las fotomicrografías y a todos aquellos que en una u otra forma me prestaron su colaboración.

INTRODUCCIÓN

El tantalio fué descubierto por Ekeberg en el año 1802 y el metal preparado por reducción del fluotantalato de potasio; un año antes Hatchett halló el columbio (llamado también niobio) y el metal preparado por Blomstrand reduciendo el cloruro con hidrógeno (1864).

Ambos son elementos raros, se encuentran ubicados en el Vº grupo de la tabla periódica, subgrupo A, y tienen la penúltima órbita de electrones incompleta, de ahí que presenten todas las propiedades de los elementos de transición como: valencia variable (III a V), caracter metálico, poder catalítico, punto de fusión alto, etc.

Se les suele denominar "tierras ácidas" debido al caracter ácido de sus óxidos (pentóxidos) de los que derivan sus sales. Ellas en general se hidrolizan con mucha facilidad y se logra mantenerlas en solución por medio del ácido tártrico, oxálico (formación de complejos), con agua oxigenada (formación de per-ácidos), etc.

En la naturaleza las sales de hierro y manganeso son las más comunes y están estrechamente asociadas; se las distingue con el nombre de tantalita $Ta_2O_5 \cdot (FeO)$ y columbita $Cb_2O_5 \cdot (MnO)$; en la primera existe un reemplazamiento isomorfo del ácido tantálico por el colúmbico y una parte del hierro por el manganeso, por ello es que algunos autores opten por llamarlas según el elemento predominante.

La presencia de esta asociación en el mineral wolframita de la mina "San Antonio" fué citada por el señor Sub-Director de Minas y Geología de la Nación, doctor Pascual Sgrosso en el año 1939; posteriormente en el año 1946 en un nuevo viaje realizado al yacimiento tuvo oportunidad de coleccionar varias muestras de cierta profundidad, que fueron concentradas por chancado a mano, seleccionando las partes más puras de elevada ley en wolfram. Se caracteriza-

ban por ser iridescentes las superficies de los cristales seleccionados y porque tenían un clivaje menos definido que en la wolframita típica, a lo que debe agregarse su brillo^{metálico}.

Comprobado en los estudios ópticos macroscópicos la asociación tantalita-columbita, ello dió origen al presente trabajo, cuya finalidad es confirmar dicho hallazgo mediante el estudio químico.

S U M A R I O

1º PARTE

BOSQUEJO TOPOGRÁFICO Y GEOLÓGICO

- Ubicación y vías de acceso.
- Descripción regional.
- Factores de relieve.
- Observaciones geológicas.
- Las labores y su extensión.
- El yacimiento.
- La mineralización útil y de la ganga.

2º PARTE

DETERMINACIONES ANALÍTICAS

- Cualitativas.
- Cuantitativas.

3º PARTE

CONCLUSIONES

- Génesis del yacimiento.
- Sobre la presencia del tantalio y del columbio.

1ª PARTE

BOSQUEJO TOPOGRÁFICO Y GEOLÓGICO (1), (2)

Ubicación y vías de acceso.

El yacimiento de wolfram situado en la mina "San Antonio" se encuentra ubicado en el departamento de Belén, distrito La Ramada, Provincia de Catamarca. En línea recta dista 22 Km. al S.S.O. de la localidad de Londres. La altura de la región mineralizada está comprendida entre 2.000 y 2.250 metros s. n. m. La situación se encuentra indicada en la hoja 13 C. (Fiambalá) del mapa geológico general de la República Argentina en escala 1:200.000.

La estación ferroviaria más próxima es Andalgalá y desde dicho punto al yacimiento es necesario realizar el siguiente trayecto:

Andalgalá.....Belén : camino carretero -	80 Km.
Belén.....Londres: camino carretero -	10 Km.
Londres.....La Ramada: camino carretero -	15 Km.
La Ramada.....Minas S. Antonio: a lomo de mula -	<u>10 Km.</u>
Total	115 Km.

El camino carretero está en buen estado y no existen mayores dificultades para el acceso, máxime teniendo en cuenta la escasa precipitación anual. En consecuencia, tanto su situación, altura, etc., como las mismas condiciones del yacimiento son favorables y lo único que falta realizar es el camino La Ramada.....Minas San Antonio para, de este modo, incrementar las labores.

Descripción regional.

La región donde se encuentran las minas están formadas por un ambiente antiguo que corresponde al relieve de las

Sierras Pampeanas. En efecto, se encuentran esquistos fuertemente metamorfoseados y plegados que corresponden posiblemente al Precámbrico. Estas rocas metamórficas están atravesadas por una intrusión granítica que debe corresponder al Paleozoico Superior - Permotriásico - lo cual significa que el yacimiento se consolidó en tal época geológica. Corresponde al gran bloque de las sierras Fiambalá, que ha sido elevado entre dos cuencas hundidas, una hacia el Este continuando por el campo de Belén y otra hacia el Oeste constituída por la cuenca baja rellenada por donde corre el río Fiambalá y su continuación que lleva el nombre de río Abaucán. En la zona rellenada se encuentra la localidad de Fiambalá. El solo hecho de que estos ríos tengan un rumbo meridional muy característico Norte - Sud con muy poca desviación hacia el Este, permite deducir que el terreno corresponde a grandes fracturas tectónicas a lo largo de las cuales se elevaron los bloques, quedando las cuencas hundidas intermedias. Estos levantamientos y hundimientos ocurrieron en diversos períodos geológicos, desde el Paleozoico Inferior hasta el Terciario Superior. Posteriormente, debido a factores meteorológicos, tanto mecánicos como de alteración química, se destruyó la parte superior del relieve granítico y la mejor prueba de que es un granito intrusivo, está en que siempre se observa una aureola de contacto entre la masa de granito y la roca lateral. Cuando la roca lateral no es calcárea, las soluciones ascendentes con exceso de sílice originaron silicatación lateral con formación de nódulos de cuarzo típicos de alta temperatura o de sílice opalizada de menor temperatura. Cuando se presenta el horizonte calcareo lateral se tiene el fenómeno de contacto con formación de minerales típicos, que son silicatos cálcicos con variable contenido de hierro, magnesio y otros elementos que se forman a alta temperatura y presión. De esta manera se originan los

granates, muy abundantes en las sierras de Córdoba y Catamarca, topacios, piroxenos diopsídicos y otros de estructura reticulada estrecha. (3), (4).

Factores de relieve.

El relieve actual ha sido motivado por la destrucción tanto mecánica como química del relieve preexistente, en primer término el factor térmico, que ha originado en un principio destrucción de carácter mecánico por dilatación y contracción, sin alteración química. En la región estudiada, debido a su clima poco húmedo, la alteración química es de poca importancia, pero en otros lugares de la Provincia de Catamarca, como los yacimientos caolínicos de Mutquin-Sijan la profunda alteración de los silicatos calcosódicos-plagioclasas- y de los alúmino-potásicos -ortosa- han producido un ambiente caolínico de cierta magnitud.

Con respecto a las regiones de estudios el relieve suave se debe a la meteorización de diversa índole y a lo largo de extensos tiempos geológicos. Los últimos levantamientos del relieve correspondiente al Terciario Superior y al Cuaternario han originado un paisaje destructivo de tipo juvenil y en la parte alta de la sierra, donde predomina el corte y arrastre de las rocas preexistentes en bloques y grandes rodados y en los faldeos ya se observa alguna deposición y finalmente todo el material residual constituido por sílice predominante en forma de arena y material arcilloso, ferruginoso, se depositó en su totalidad en la parte baja que es el campo de Belén, correspondiendo a una fosa rellena tanto granítica como de rocas cristalinas. Hacia el Este del campo de Belén se ha formado un bolsón típico en cuya parte más baja se encuentra el solar de Pipanaco, con sales diversas que han sido arrastradas y depo-

sitadas. Al salir de las sierras y llegar al llano las aguas se insumen originando una región desértica con médanos.

Observaciones geológicas.

Geológicamente considerada, la región está compuesta por sierras antiguas de basamento cristalino constituido por esquistos anfibólicos verdes que alternan con cuarcita rosada y con micasitas.

La tectónica regional está representada por grandes fracturas y elevación de montañas en bloques y de cuencas hundidas que fueron rellenadas. Los movimientos posteriores, que fueron varios y de diversa magnitud, dieron origen a series sedimentarias potentes que no siempre son concordantes y se presentan en discordancia que muestran los movimientos oscilatorios. El relieve de los llanos es Cuaternario y reciente, el último constituido por médanos del ambiente lateral Este de la mina "San Antonio".

En cuanto a la edad del granito hemos considerado ya que es Permotriásico.

Las labores y su extensión.

1.- Labores con "veta en mano".

DENOMINACIÓN DE LAS LABORES	DISTANCIA EN METROS
Veta Stroman	80
Veta Jovita	100
Veta S/N entre Jovita y Cuto	10
Veta Cuto	75
Veta Manuel	65
Veta S/N hacia el Este	50
Veta S/N Hacia el Este	53

DENOMINACIÓN DE LAS LABORES	DISTANCIA EN METROS
Veta S/N hacia el Este	15
Veta S/N hacia el Este	25
Veta Trece	40
Veta S/N al Este de la Trece	20
Veta al Este de la Trece y O. de Rajo Largo	13
Rajo Largo	155
Labores irregulares	26
Labor en rampa	15
Otra al Este	7
Otra labor en rampa	<u>10</u>
TOTAL	759 m.

2.- Labores de comunicación.

(pozos, piques, socavones, etc.) ±250 m.

TOTAL GENERAL 1.009 m.

En números redondos, considerando otros pequeños trabajos existentes, no involucrados en lo anterior, se llega a determinar como extensión longitudinal de todas las labores existentes en más o menos 1.050 m.

El yacimiento.

Está constituido por un sistema de vetas o guías paralelas o subparalelas, con guías delgadas cruzadas con las principales y su potencia varía de pocos centímetros a 0,30 cm. La inclinación de las vetas es variable y a veces se cruzan dando enriquecimientos en "wolframita" muy característico. La potencia de la mayor veta observada alcanzó a 1,10 m.

Las pertenencias son de 9 a 10 H. cada una y su rumbo general es el de las vetas.

La mineralización útil y de la ganga.

La mineralización útil está constituida predominantemente por wolframita que está asociada a los siguientes minerales:

mica blanca	}	minerales primarios
berilo		
calcopirita		
covelina		
bornita		
turmalina		
malaquita	}	minerales secundarios
azurita		
crisocola		
ocres de bismuto		
hematita		

Cuarzo blanco como ganga principal.

Por otra parte, citaremos la presencia de tantalita-columbita.

29 PARTE

DETERMINACIONES ANALÍTICASCaracteres físicos de la muestra.

Mineral: wolframita

Composición: $\text{WO}_4(\text{Fe}, \text{Mn})$; contiene asociadas moléculas de ferberita Fe WO_4 y de hübnerita Mn WO_4 .

Cristalización: sistema monoclinico.

Clivaje: no tan definido como en la wolframita típica.

Densidad: 7,1 - 7,5.

Color: negro grisáceo.

Tenacidad: muy frágil.

Lustre: submetálico.

Fractura: desigual.

Dureza: 5 - 5,5.

Magnetismo: débilmente magnética.

Raya: marrón obscura.

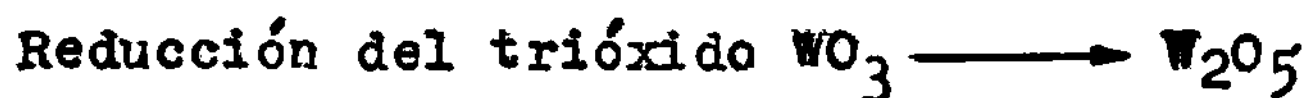
Diafanidad: opaca.

Forma en que se presenta: en masas irregulares.

Caracteres químicos.

El mineral se ataca difícilmente por el ácido clorhídrico: calentando al baño maría durante una hora se forma un precipitado amarillo limón de ácido tungstico (WO_4H_2), pero también se observa abundancia de puntos negros, lo que significa que el mineral no ha sido completamente atacado. Con ácido nítrico concentrado se comporta de la misma manera, no así con agua regia y ataque combinado de ácido clorhídrico y nítrico, en cuyo caso se ataca completamente.

Una porción del precipitado en tubo de ensayo le adicionamos una pizca de Zn en polvo y unos mililitros de ácido clorhídrico, se agita y se calienta levemente, obtenemos color azul:



En el líquido resultante del ataque se investiga hierro con sulfocianuro de amonio ($\text{SCN} \cdot \text{NH}_4$): color rojo fuerte.

Se funde 0,5 gr. de mineral en un crisol de níquel con cinco veces su peso de hidróxido de potasio, se extrae la masa con agua caliente, el color de la solución es verde (formación de manganato: MnO_4^{--}); se acidifica con ácido clorhídrico, la coloración pasa a violeta (permanganato: MnO_4^-); se hierve; el precipitado blanco de ácido túngstico hidratado ($\text{WO}_4\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) se vuelve amarillo (WO_4H_2); adicionamos amoníaco, el precipitado se disuelve: formación de tungstato de amonio ($\text{WO}_4(\text{NH}_4)_2$).

Hemos caracterizado así en forma rápida los elementos que entran en la composición de la wolframita.

Humedad higroscópica.

Alrededor de 30 gr. de muestra tomada por el sistema de cuarteo luego de haber porfirizado el mineral y tamizado (tamiz Nº 200) se colocan en un pesafiltros seco y tarado, se lleva a la estufa y se mantiene a 100 - 105°C durante dos horas, luego se pesa. Se repite el procedimiento pesando con intervalos de una hora hasta que dos pesadas consecutivas sean prácticamente^{constantes} $\checkmark$. (*)

Humedad: 0,04 %

(*) El pesafiltro con la muestra se guarda en desecador con cloruro de calcio. A partir de aquí todas las determinaciones se realizan

Pérdidas por calcinación (8).

1 gr. de la muestra seca se coloca en un crisol de platino, el cual ha sido calcinado al rojo, dejado enfriar en un desecador y pesado. El crisol con sustancia se coloca sobre un triángulo de sílice inclinándolo un ángulo de 45° y se instala el mechero de manera que la llama choque sobre un lado, permitiendo así la libre circulación del aire. Se calienta al principio lentamente con el fin de evitar cualquier arrastre de partículas del interior del crisol, siendo conveniente utilizar primero un mechero común (Bunsen) y en las últimas etapas de la calcinación reemplazarlo por el soplete. Después de haber mantenido al rojo durante 10 minutos se deja enfriar en un desecador y se pesa. Se repite la calcinación durante 5 minutos, pesando nuevamente. Las dos pesadas acusaron constancia aproximada:

Pérdida por calcinación: 0,014 %

Análisis químico cualitativo

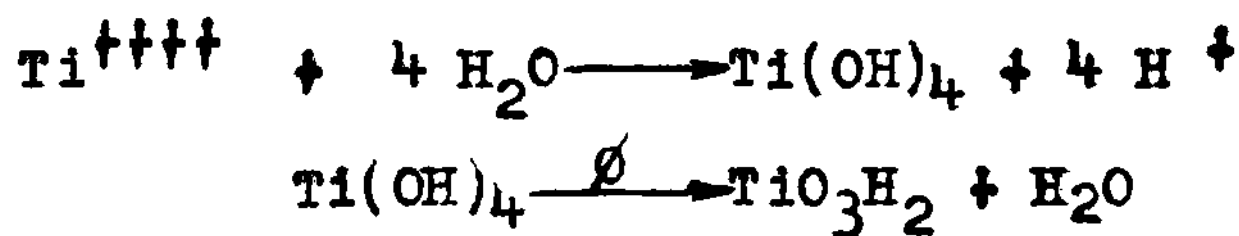
Ataque del mineral (9).

Se colocan 2 gr. del mineral finamente pulverizado en un vaso de precipitación de 600 ml. y se le agregan unos 4 a 5 ml. de agua destilada, de manera de distribuir la muestra en el fondo del vaso, se añaden 100 ml. de ácido clorhídrico (densidad 1,19), se cubre con un vidrio de reloj y se coloca en baño maría calentando sobre sustancia seca. Se repitieron los métodos analíticos cuatro veces y los datos que se consignan son el promedio de tres determinaciones consideradas buenas.

a 60 - 70°C durante dos horas. Durante este calentamiento es aconsejable agitar de vez en cuando, porque se forma una costra muy difícil de quitar luego de las paredes del vaso. Se destapa y se permite que el líquido entre en ebullición y concentre a un volumen de 50 ml., se adiciona entonces 40 ml. de ácido clorhídrico concentrado y 15 ml. de ácido nítrico (D: 1,42), se continúa hirviendo y concentrando a 10 ml.; llegado a este volumen se adicionan 150 ml. de agua destilada a 50° - 60°C y se agita, se deja reposar el precipitado amarillo limón formado, se filtra (filtro Whatman N° 42, de 11 cm. de diámetro). Se lava el precipitado por decantación con ácido clorhídrico al 10% caliente y luego se pasa al filtro continuando el lavado. Tenemos así una solución amarillenta que llamamos S con los cloruros de los probables cationes y un precipitado amarillo canario, P, característico del ácido túngstico, que contiene:

	tungsteno (W)	como ácido túngstico deshidratado
		(WO ₄ .H ₂).
y probablemente:	tantalio (Ta)	como ácido tantálico (Ta ₂ O ₅ .H ₂ O)
	columbio (Cb)	como ácido colúmbico (Cb ₂ O ₅ .H ₂ O)
	sílice (Si)	como ácido silícico (SiO ₂ .n H ₂ O)
	titanio (Ti)	como ácido metatitánico (TiO ₂ .H ₂ O)

que puede quedar aquí por precipitación hidrolítica:



y también: estaño (Sn) como ácido metaestánnico (SnO₂.H₂O) pues la wolframita se encuentra muy comunmente impurificada por casiterita (SnO₂).

Investigación de cationes en la solución S (10), (12).

La solución se concentra a un volumen de 50 ml., se hace débilmente alcalina con hidróxido de amonio y se neutraliza agregando ácido clorhídrico diluido gota a gota. Se adiciona 10 ml. de ácido clorhídrico 3 N y se diluye la solución hasta un volumen de 100 ml. Para comprobar si hay metales del segundo grupo de cationes se ensaya primero sobre 5 ml. de la solución, calentando a 70°C y pasando corriente de hidrógeno sulfurado durante 15 minutos; lo único que se produce es un precipitado blanco amarillento característico del azufre. Diluimos con igual volumen de agua destilada y volvemos a pasar en caliente la corriente de hidrógeno sulfurado; no se produce precipitado que denote sulfuros. Para caracterizar el azufre en suspensión lo agitamos con éter de petróleo, se disuelve completamente, lo que indica que se trataba realmente de azufre formado por un elemento oxidante posiblemente, que bien puede ser el hierro férrico.

Como no existen aniones que puedan interferir (PO_4^{---} , SiO_3^{--} , BO_3^{---} y F^-) en las reacciones siguientes, continuamos con el tercer grupo de cationes.

A la solución le añadimos 4 ml. de solución concentrada de cloruro de amonio, se hace alcalina con 3 a 4 ml. de hidróxido de amonio concentrado, comprobando al tornasol y se calienta pasando luego hidrógeno sulfurado durante 10 minutos hasta que la precipitación sea completa; se calienta suavemente y se deja a baño maría hasta que se conglomeren el precipitado. El color de éste es negro, indicio de sulfuro ferroso (SFe), como también podría ser sulfuro de cobalto (SCo), sulfuro de níquel (SNi); el sulfuro de manganeso (SMn) es de color rosa pálido y el sulfuro de zinc (SZn), blanco. El alu-

minio y el cromo, en caso de existir, precipitan como hidróxidos y el titanio en caso de haber pasado soluble en el ataque del mineral precipita aquí como ácido metatitánico (TiO_3H_2) al calentar la solución. Se filtra y se lava con agua con cloruro de amonio y unas gotas de sulfuro de amonio. El líquido lo acidulamos con ácido acético y lo colocamos en baño de arena para concentrarlo a unos 20 ml. y a la vez, eliminar el hidrógeno sulfurado; se filtra. Rotulamos y reservamos para investigar calcio, bario, estroncio y magnesio.

Al precipitado anterior adicionamos 10 ml. de ácido nítrico concentrado y calentamos; se disuelve totalmente. Es necesario calentar porque si existe ácido metatitánico (TiO_3H_2) éste se disuelve muy lentamente en ácidos minerales. Añadimos ahora 5 ml. de ácido sulfúrico concentrado y calentamos hasta desprendimiento de vapores blancos de ácido sulfúrico (tenemos los metales como sulfatos); dejamos enfriar y diluimos con la mitad de su volumen de agua destilada; obtenemos aquí una solución límpida. Añadimos hidróxido de sodio hasta alcalinidad al tornasol y 0,5 gr. de peróxido de sodio (Na_2O_2), agitamos y calentamos a ebullición suave; se filtra.

A.- En el líquido tendremos: ZnO_2H^- , AlO_2^- y CrO_4^{--} .

B.- En el precipitado tendremos: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{MnO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ y $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Identificación de:

1.- Zinc: 1 ml. en tubo de ensayo, más unas gotas de sulfuro de sodio, ningún precipitado blanco reveló zinc por formación de sulfuro de zinc.

2.- Aluminio: 1 ml. calentamos a ebullición para descomponer totalmente el peróxido de sodio; acidificamos con ácido sulfúrico (descomposición del alumi-

nato), agregamos carbonato de amonio al 10% hasta reacción alcalina y cuatro gotas de agua oxigenada; ningún precipitado blanco gelatinoso reveló aluminio por formación de hidróxido de aluminio.

3.- Cromo: 1 ml. de la solución se acidifica con ácido acético, adicionamos 2 ml. de solución de difenilcarbazida (se disuelve 0,05 gr. en 2 ml. de ácido acético glacial y se diluye a 20 ml. con alcohol de 95%). Ninguna coloración violeta reveló cromo.

El precipitado B lo calentamos con 5 ml. de ácido nítrico concentrado hasta que se disolvió y luego le añadimos 1 ml. de ácido sulfúrico concentrado, calentando hasta vapores sulfúricos. El líquido lo diluimos con algunas gotas de agua destilada y en diferentes porciones investigamos hierro, manganeso, níquel, cobalto y titanio.

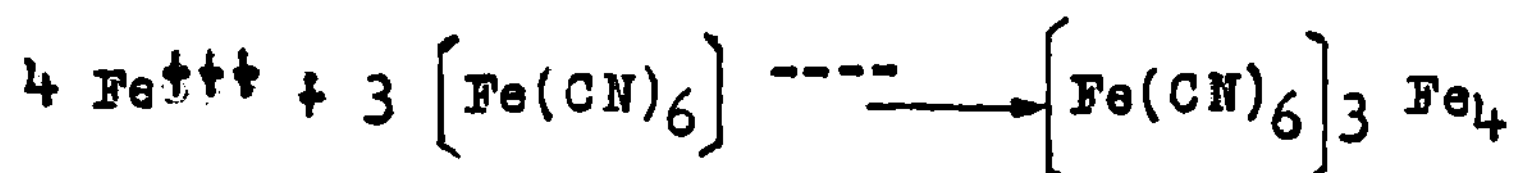
Identificación de:

1.- Hierro: 1 ml. de la solución más 3 ó 4 gotas de solución de sulfocianuro de amonio y 1 ml. de éter sulfúrico; agitamos y dejamos reposar. Una coloración que pasa al solvente orgánico nos confirma la presencia de hierro:

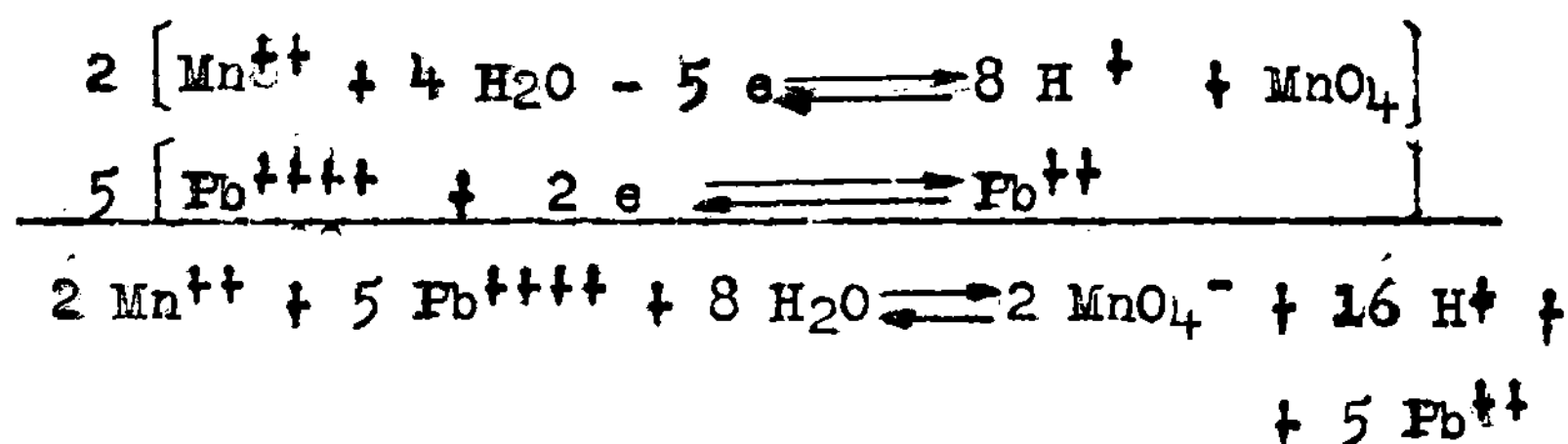


1 ml. de la solución más 1 ml. de ferrocianuro de potasio, se forma un precipitado ligeramente azul de ferrocianuro férrico. El color no es azul oscuro posiblemente por formarse también ferrocianuro de manganeso $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{Mn}_2$, preci-

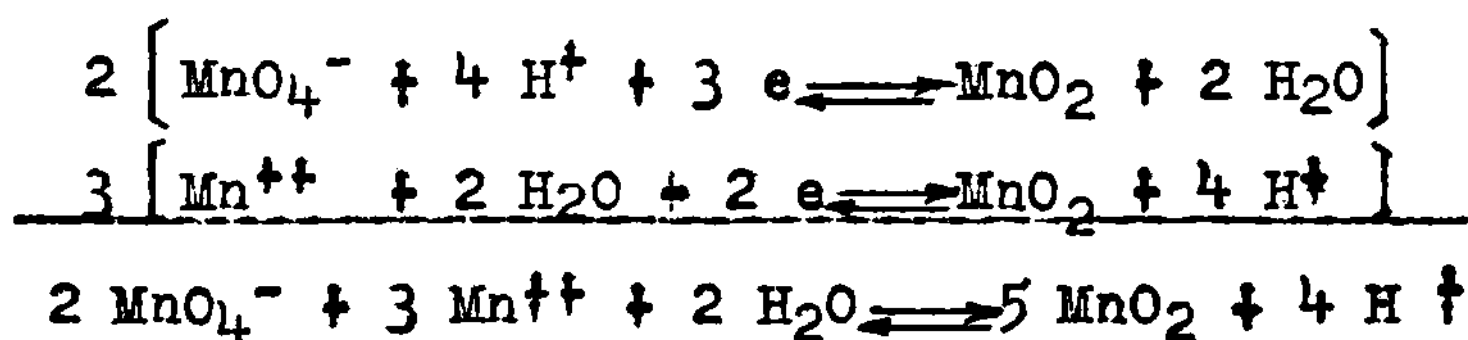
pitado blanco:



2.- Manganeso: 1 ml. de la solución más 1 ml. de agua destilada, pequeña cantidad de bióxido de plomo (PbO_2) y 2 ml. de ácido nítrico concentrado; se hierve, se agregan 2 ó 3 gotas de agua destilada y se deja sedimentar el bióxido de plomo. La coloración violácea del líquido que sobrenada indica manganeso:



La solución fué concentrada en manganeso y hubo, por lo tanto, que diluirla convenientemente; si no, la reacción daba negativa:



Esta reacción es mejor realizarla en medio nítrico; los cloruros molestan porque destruyen el MnO_4^- dando cloro (Cl_2) al calentar.

3.- Níquel: 1 ml. de la solución más hidróxido de amonio a alcalinidad; se filtra, se añade 1 ml. de solu-

ción alcohólica de dimetilglioxima (al 1%) y se hierve. No se formó precipitado ni coloración; ausencia de níquel.

4.- Cobalto: 1 ml. de la solución más 10 gotas de acetato de etilo y una gota de solución saturada de sulfocianuro de amonio; agitamos. La capa de solvente adquiere color rojo por formación de sulfocianuro férrico. En caso de existir cobalto este color rojo puede estar enmascarando el color azul del complejo cobalto-tetra-sulfocianato $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{--}$, entonces agregamos por gotas y agitando, solución concentrada de fluoruro de amonio hasta que desaparezca el color rojo (formación de $[\text{FeF}_6]^{---}$). No se nota ninguna coloración azulada en el solvente, lo que indica ausencia de cobalto. (*)

5.- Titanio: 1 ml. de la solución más gotas de agua oxigenada. No se observa ninguna coloración amarilla; ausencia de titanio.

Investigación de bario, estroncio y calcio:

Al líquido que reservamos para esta investigación se le añade hidróxido de amonio hasta reacción alcalina y luego, agitando, carbonato de amonio 10 ml., a la vez que se calienta evitando que entre en ebullición porque se descompondría el reactivo: $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2 \longrightarrow 2 \text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

(*) Vanossi R.; Anales de la Sociedad Científica Argentina; E. IV, T. CXXXI, pág. 137.

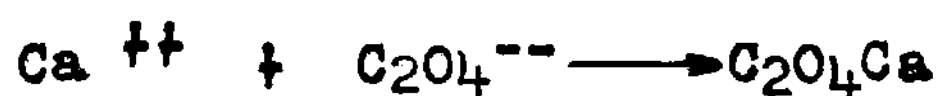
Hay formación de un precipitado escaso, blanco, de apariencia cristalina. Se filtra y el líquido filtrado se reserva para investigar magnesio.

El precipitado puede ser carbonato de calcio, carbonato de bario, carbonato de estroncio. Se disuelve sobre el filtro con ácido acético caliente, recogiendo en tubo de ensayo. Antes de precipitar bario como cromato, se investiga la presencia de este elemento sobre 1 ml. de la solución acética añadiendo gotas de cromato de potasio; no se formó precipitado: ausencia de bario.

Identificación de:

1.- Estroncio: 1 ml. de la solución acética más 2 ml. de solución saturada de sulfato de calcio; se calienta a ebullición y se deja en reposo. No se formó ninguna turbiedad o precipitado: ausencia de estroncio.

2.- Calcio: 1 ml. de la solución se hace alcalina con hidróxido de amonio y se añade oxalato de amonio; se calienta, se forma lentamente un precipitado blanco:



Se confirma de la siguiente manera: se filtra, lo disolvemos en poco ácido clorhídrico caliente y se concentra. Se hace un ensayo a la llama con un hilo de platino. La coloración rojo naranja confirma el calcio.

Investigación de magnesio (10):

La solución la concentramos a un vo-

lumen de 5 ml. y dividimos en dos porciones; en una adicionamos hidróxido de amonio a alcalinidad y 1 ml. de fosfato ácido de sodio (PO_4HNa_2) al 10%, agitamos vigorosamente y enfriamos; no hay formación de precipitado.

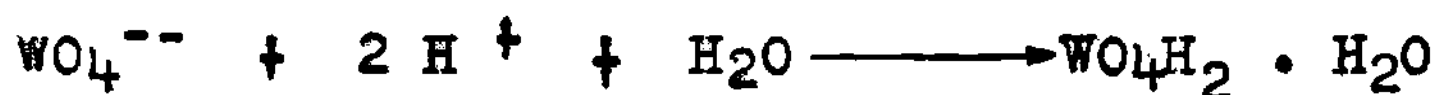
Confirmamos la ausencia de magnesio colocando la otra porción del líquido en pequeña cápsula, adicionamos 1 ml. de ácido nítrico concentrado, llevamos a sequedad y se calcina suavemente (transformación del cloruro de amonio en nitrato de amonio y descomposición de éste a baja temperatura: $\text{NO}_3\text{NH}_4 \longrightarrow \text{N}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O}$); de esta manera se destruye la sal amónica que molesta en la formación de la laca. En frío añadimos 1 ml. de ácido clorhídrico diluido, calentamos y diluimos con agua destilada, pasando a un tubo de ensayo. Agregamos una gota de o-p-dihidroximoncazo p-nitrobenceno y luego agitando, hidróxido de sodio hasta reacción alcalina. No se forma precipitado ni coloración azul. Efectué varios ensayos con esta reacción porque el magnesio es un elemento accesorio muy común en la wolframita. La reacción fué siempre negativa y dada su sensibilidad 1:500.000, podemos asegurar que el magnesio estaba ausente.

Investigación del tungsteno (11):

El precipitado P obtenido en el ataque del mineral (página 10), se coloca en un vaso de precipitación de 400 ml. conjuntamente con el papel de filtro, se agregan 5 ml. de amoníaco (D: 0,90) y se agita con una varilla de vidrio hasta convertir el papel de filtro en pulpa; se calienta suavemente durante 10 minutos y se filtra (filtro de 7 cm. de diámetro); las paredes del vaso se lavan bien con solución de amoníaco diluido, transfiriendo el líquido al filtro. Obtenemos un residuo insoluble en amoníaco, que corrientemente está libre de tungsteno, formado probablemente por

ácidos tantálico, colúmbico, silícico y metaesénico, que reservamos; y una solución de tungstato de amonio ($\text{WO}_4(\text{NH}_4)_2$), en que identificamos el tungsteno:

a.- 2 ml. de la solución más ácido clorhídrico diluido; agitamos, en frío se produce un precipitado blanco: ácido túngstico hidratado:



calentamos en ebullición, el precipitado se vuelve amarillo canario: ácido tungstico deshidratado:



b.- 2 ml. más ácido clorhídrico hasta acidez, más 3 ó 4 gotas de solución de cinconina: precipitado blanco gelatinoso de tungstato de cinconina.

c.- 2 ml. de la solución, pasamos corriente de hidrógeno sulfurado durante unos minutos y luego acidificamos con ácido clorhídrico; se produce un precipitado pardo claro de sulfuro de tungsteno. Primeramente se genera el tiocompuesto, SW_4^{--} y luego al acidificar, el sulfuro de tungsteno (S_3W).

d.- 2 ml. de la solución más zinc en polvo, más ácido clorhídrico hasta acidez; calentamos, precipitado azul: formación de W_2O_5 .

Investigación de titanio, tantalio y columbio (*)

El pequeño residuo que quedó en el filtro luego de solubili -

(*) Citaremos aquí la obra de Schoeller "The Analytical Chemistry of Tantalum and Niobium", London, 1937, de gran valor para estas determinaciones, que no pudo ser conseguida.

zar el ácido túngstico con amoníaco lo colocamos en un crisolito de cuarzo y calcinamos teniendo cuidado en un principio desecar y carbonizar bien el papel de filtro a baja temperatura, manteniendo el crisol alejado de la llama. Si en el pequeño producto obtenido de la calcinación existen los elementos que vamos a investigar, ellos estarán bajo la forma de óxidos: Ta_2O_5 , Cb_2O_5 , TiO_2 y SnO_2 .

Preferimos calcinar en un crisol de cuarzo y no de platino porque el estaño formaría aleación a esa temperatura. Preferimos también el cuarzo al de platino porque así no hay contaminación con este elemento, que después puede molestar en la separación; además, fundiendo con bisulfato éste no da espuma en contacto con la superficie no metálica y se puede calentar rápidamente. Se comprueba que el ataque al crisol de sílice es despreciable pesando antes y después de la fusión (15).

Las pequeñas cantidades de SnO_2 que puedan existir se separan por fusión de los óxidos con bisulfato de potasio y extrayendo con una solución de ácido tártrico, se trata con una corriente de hidrógeno sulfurado y de este modo precipitará el estaño disuelto, que conjuntamente con algo de SnO_2 en suspensión se elimina por filtración (13).

Técnica: Pesando el crisol de cuarzo bien limpio y seco y después con los óxidos, por diferencia tenemos el peso de los últimos; adisionamos 6 a 8 veces su peso de bisulfato de potasio, fundimos colocándolo sobre una placa de amianto. De esta manera la fusión se realiza en forma tranquila y no hay peligro de salpicaduras. Luego se toma con pinzas y se le da un movimiento de rotación alrededor de la llama, hasta que la masa fundida sea clara. Se retira de la llama y sigue rotando, permitiendo así que al solidificarse la torta lo haga sobre las paredes del crisol. Una vez frío empastamos la mis-

ma con gotas de solución de ácido tártrico al 20%, caliente, y calentamos suavemente con llama corta hasta que se desprenda. Transferimos a un vaso de precipitación, enjuagamos con la solución tártrica bien el crisol y los líquidos unidos al anterior, llevamos a ebullición para que se desintegre y disuelva la torta. Queda un residuo blanco característico de sílice, que separamos por filtración. Se pasa por la solución corriente de hidrógeno sulfurado durante diez minutos, no se forma ningún precipitado que denote presencia de estaño. Se vuelve a pasar corriente otros cinco minutos.

En caso de formarse algún precipitado, se filtra, disuelve con ácido clorhídrico, agrega un clavo de hierro bien limpio para reducir el ión estánnico a estannoso y adiciona unas gotas de cloruro mercurico. Si hay estaño se formará un precipitado blanco de cloruro mercurioso:



La solución tártrica, que contiene el tantalio y columbio bajo la forma de complejos como ácidos tartritántálico y tartricolúmbico: $(\text{CO}_2\text{H}.\text{CHO})_4 \text{ Me}.\text{OH}$ (Me: metal), se acidifica con ácido acético y calienta hasta eliminación completa del hidrógeno sulfurado, luego se añade un gramo de tanino disuelto en 15 ml. de agua destilada, se lleva a ebullición y se deja reposar el precipitado formado en baño maría durante media hora.

El precipitado es de color marrón y se debe a la formación de complejos de adsorción del tantalio-columbio, como también del titanio, con el tanino. Para investigar el titanio, se lo separa previamente del tantalio y columbio según el método de Schoeller (14), que se basa en una fusión con bisulfato y extracción de la masa con una solución de tanino acidificada con ácido sulfúrico. Este ácido

no permite ahora que se compleje el titanio, el cual permanece soluble bajo la forma de sulfato, $(\text{SO}_4)_2\text{Ti}$, mientras los complejos de las "tierras ácidas" precipitan, permitiendo separar por filtración. En el líquido, luego de destruir la materia orgánica (tanino), se investiga el titanio con agua oxigenada.

Técnica: El precipitado anterior se calcina en crisol de sílice y luego se funde con bisulfato con las precauciones dadas anteriormente. Una vez solidificada la masa en las paredes del crisol, se añaden unos mililitros del reactivo tanino ácido previamente calentados, (1 gr. de tanino se disuelve calentando, en 90 ml. de agua destilada y 10 ml. de ácido sulfúrico al 50%) y se calienta el crisol girándolo alrededor de la llama hasta que la torta se desintegre y desprenda. Se pasa a un vaso de precipitación de 400 ml. y se enjuaga bien el crisol con el reactivo caliente. Se lleva a ebullición, luego se deja en baño maría durante un cuarto de hora y se observa la formación de un precipitado color naranja oscuro, pequeño, que sedimenta.

El complejo de adsorción que forma el tantalio con el tanino es de color amarillo y el de columbio, rojo; son ambos muy voluminosos, particularidad que permite precipitar trazas de estos elementos.

Tanto el color como la cantidad de precipitado es un indicio de sumo valor en la investigación; por el primero, según predomine el tantalio o columbio, el precipitado tomará un matiz que varía del amarillo al rojo, pasando por el anaranjado. El obtenido por nosotros fué de color anaranjado oscuro, lo que indica que las cantidades de tantalio son menores que las de columbio; en cuanto al tamaño poco voluminoso, nos dice que ambos elementos se encuentran en proporciones bajas.

Al líquido obtenido por filtración (filtro Whatman Nº 41) y lavado del precipitado con una solución de ácido sulfúrico al 2% a la que se le ha agregado un poco de tanino, se le adiciona 5 ml. de ácido sulfúrico concentrado y se concentra a unos 30 ml., calentando a baño maría; se nota que ennegrece por carbonización de la materia orgánica. En este momento se agrega ácido nítrico concentrado, gotando desde bureta, al mismo tiempo que se agita. Hay producción de humos rojos en un principio y luego comienza la eliminación de vapores blancos sulfúricos; en este punto el líquido es incoloro, lo que nos demuestra la total destrucción de la materia orgánica. Se deja enfriar y diluimos con un cuarto de su volumen de agua destilada. Se investiga el titanio tomando unos mililitros en tubo de ensayo y añadiendo cuatro gotas de agua oxigenada o más (un exceso no molesta), el líquido permanece incoloro, no toma coloración amarilla característica del ácido pertitánico: ausencia de titanio.

El precipitado del complejo tanino-tierras ácidas impurificado con sílice, se transfiere junto con el papel de filtro al crisol. Se carboniza el papel a baja temperatura y luego se calcina. Obtenidos los óxidos se funde como antes hemos indicado con bisulfato de potasio. Si el producto no es claro, se deja enfriar, se agrega unas gotas de ácido sulfúrico y se funde de nuevo.

Se humedece la torta fría con ácido tártrico al 20% caliente, de modo que se empaste y se rota el crisol alrededor de una pequeña llama calentando con preferencia en los lugares donde la torta está adherida. De este modo conseguimos desprenderla totalmente. Se pasa a un vaso de precipitación, se enjuaga bien el crisol con la solución de ácido tártrico, pasando el líquido al vaso y luego con agua destilada aparte; se seca y se pesa.

Se compara este peso con el anterior a la fusión; ellos son

prácticamente iguales, lo que indica que el crisol no ha sido atacado. El líquido tártrico, cuyo volumen total es de 40 ml., se calienta y se agita hasta que las distintas porciones de la torta se disuelvan. En la solución tenemos el tantalio y columbio en forma de complejos solubles más o menos estables (más el de columbio que el de tantalio). De esta manera logramos que no se produzca la hidrólisis con la consiguiente precipitación de los ácidos. Esto ocurre si luego de una fusión con bisulfato extraemos con agua caliente; el tantalato y columbato alcalino se hidrolizan rápidamente con precipitación de los ácidos correspondientes.

Calentamos la solución anterior a ebullición y adicionamos un cuarto de su volumen de ácido nítrico concentrado; continuamos la ebullición por diez minutos. Aparece un precipitado pequeño, blanco y floculento de ácidos tantálico y colúmbico: $Ta_2O_5 \cdot H_2O$ y $Cb_2O_5 \cdot H_2O$.

Esta reacción de hidrólisis en medio tártrico es específica y muy sensible.

Se recoge el precipitado en un filtro de poro fino, de siete centímetros de diámetro y se lava con ácido clorhídrico diluido. Se seca, carboniza y calcina en crisol de cuarzo, se adiciona una pequeña porción de bisulfato y se funde. Se prepara una solución saturada de oxalato de amonio (solubilidad: 11,8 gr. en 100 ml. de agua a $50^{\circ}C$) y con ella en caliente, se extrae el producto de la fusión, con la misma técnica que hicimos la extracción tártrica. Los dos elementos pasan en solución estable en medio ácido, como ácidos oxalotantálico y oxalocolúmbico, $(C_2O_4H)_5 Me$. Se calienta a ebullición, se adiciona 0,2 gr. de tanino disuelto en 10 ml. de agua caliente y desde bureta neutralizamos con amoníaco 0,5 N hasta que se forme precipitado floculento. Se continúa la ebullición durante tres minutos y luego se deja en baño de agua durante dos horas. El precipitado, constituido por

los complejos tanino-tantalio-columbio los filtramos por dos papeles de filtro (Whatman N° 41) dividiéndolos en dos porciones más o menos iguales y lo lavamos con solución de cloruro de amonio al 2% (15).

Identificación del columbio. Ensayo de Giles (16), (17).

Una de las porciones del precipitado se calcina en crisol de platino, se adiciona cuando se enfría, una pequeña cantidad de carbonato de potasio y se funde, calentando al rojo con un mechero Bunsen. Se mantiene la fusión por diez minutos, luego el crisol aún caliente se introduce, tomándolo con pinzas (puntas de platino) en un vaso de precipitación con agua, de modo que quede sumergido unos dos tercios de su altura. De este modo conseguimos, por la contracción producida en la masa en fusión, desprenderla totalmente. Por medio de unos mililitros de agua caliente transferimos la torta a un pequeño vaso, enjuagando el crisol y tratando de obtener un volumen no mayor de 10 ml. El líquido se calienta suavemente hasta que se disuelve la masa. El tantalio y columbio pasan solubles como sales alcalinas: 4:3 potasio-tantalato y 4:3 potasio-columbato, cuyas fórmulas son: $4 K_2O \cdot 3 Ta_2O_5$ y $4 K_2O \cdot 3 Cb_2O_5$ (18). Se trata de no diluir mucho la solución porque el tantalato se hidroliza fácilmente, precipitando ácido tantálico. Se toman 2 ml. en un tubo de ensayo y añade 1 ml. de ácido fosfórico (D: 1,70); la solución se enturbia, se calienta hasta que se aclare, al mismo tiempo que adquiere una consistencia viscosa. Se diluye con igual volumen de agua, se añade 0,5 a 1 gr. de zinc en polvo y se calienta. El líquido toma coloración morena, reacción positiva para columbio. En esta reacción el color depende de las cantidades del elemento y aumenta con su concentración hasta tomar matiz oscuro (19); ella se interpreta como una reducción del Cb^{++++} a compuestos

de valencia inferior. El tantalio no molesta, pues no se reduce.

Reacción con pirocatecol (16).

1 ml. de la solución se añade 0,2 gr. de acetato de sodio y una gota de solución de pirocatecol; se agita y el líquido toma color amarillo neto. En esta reacción el W^{+++++} no interfiere; elemento que molesta en la reacción anterior, pero sí el hierro férrico que generalmente impurifica la solución.

Identificación de tantalio como fluotantalato de potasio.

Ensayo microcristalográfico (20).

El único ácido que tiene la propiedad de disolver los pentóxidos de tantalio y columbio es el fluorhídrico; ambos elementos pasan al estado de halogenuros (21). El pentafluoruro de tantalio (F_5Ta) y el pentafluoruro de columbio (F_5Cb) por adición de halogenuros metálicos como el fluoruro de potasio forman ácidos metálicos halogenados, combinaciones complejas que presentan el índice de coordinación siete $(Cb, Ta)F_7Me_2$. Estas combinaciones en su carácter de complejo se hidrolizan muy difícilmente y calentando pasan al estado de sales oxihalogenadas: $(TaOF_5)Me_2$ y $(CbCF_5)Me_2$ más insolubles que las anteriores.

El fluotantalato de potasio (TaF_7K_2) es mucho más insoluble que el fluocolumbato de potasio; la solubilidad del primero es de una parte en 200 partes de agua y la del segundo, una parte en 12 de agua. Esta propiedad no sólo se emplea en su separación analítica (Marignac) cuando se dispone de cantidades de los elementos citados sino que también en su separación industrial (Clarence W. Balke) y en su reconocimiento microquímico.

El fluotantalato de potasio (TaF_7K_2) cristaliza en prismas rómbicos aciculares, incoloros y refringentes muy característicos; su

tamaño oscila de 30μ a 150μ .

técnica: La segunda porción del precipitado complejo tanino-tierras ácidas que habíamos reservado (pagina 24) introducimos junto con el papel de filtro doblado adecuadamente en un crisol de platino, secamos, carbonizamos y calcinamos de manera conocida para obtener los pentóxidos. Disolvemos el pequeño residuo añadiendo 1 ml. de ácido fluorhídrico y 2 ml. de agua destilada.

Se prepara un portaobjetos de la manera siguiente: se lava bien con jabón, con agua y luego con solución de hidróxido de sodio concentrado para desengrasar, después con agua y luego con alcohol, se deja secar. Con una varilla de vidrio se extiende una fina capa de colodion pro-análisis al 4% y se deja al ambiente hasta que el solvente se ha evaporado totalmente. Así se evita la acción del ácido fluorhídrico sobre el vidrio (22).

Con un alambre de platino de 0,5 mm. de diámetro, doblado uno de sus extremos en ángulo agudo (porción doblada de una longitud de 1,5 mm.) se deposita una gota de la solución de tantalio a investigar y en medio de ella una gota de reactivo, solución saturada de fluoruro de potasio, (se prepara disolviendo 10 gr. en 10 ml. de agua destilada; solubilidad 99,3 gr. en 100 ml. de agua a 18°C), dejando que se extienda por difusión. Luego de 10 a 15 minutos se observa al microscopio, teniendo la precaución de pegar con vaselina sobre el objetivo un cubreobjetos, para de este modo preservar la lente del ácido fluorhídrico que se desprende. Se ve formarse en el centro de la preparación un conglomerado de cristales muy difíciles de diferenciar; recorriendo la misma por los bordes se distinguen algunos cristales largos de fluotantalato de potasio ($\text{F}_5\text{Ta} + 2 \text{FK} \longrightarrow \text{TaF}_7\text{K}_2$), muy aislados unos de otros y todos de tamaño aproximadamente iguales.

Efectué otra preparación depositando esta vez la gota del reactivo cerca de la gota de la solución a analizar y dejando que entren en contacto por sus bordes. En el punto de contacto se observa conglomerados de cristales como en la preparación anterior y hacia uno de los bordes varios de fluotantalato de potasio. Se aprovechó esta preparación para sacar una fotomicrografía; en ella se ven cristales diferentes a los de fluotantalato de potasio, originados posiblemente por los elementos acompañantes como el columbio, sílice y el exceso de reactivo, teniendo en cuenta además que la preparación había secado completamente. Fotomicrografía Nº 1.

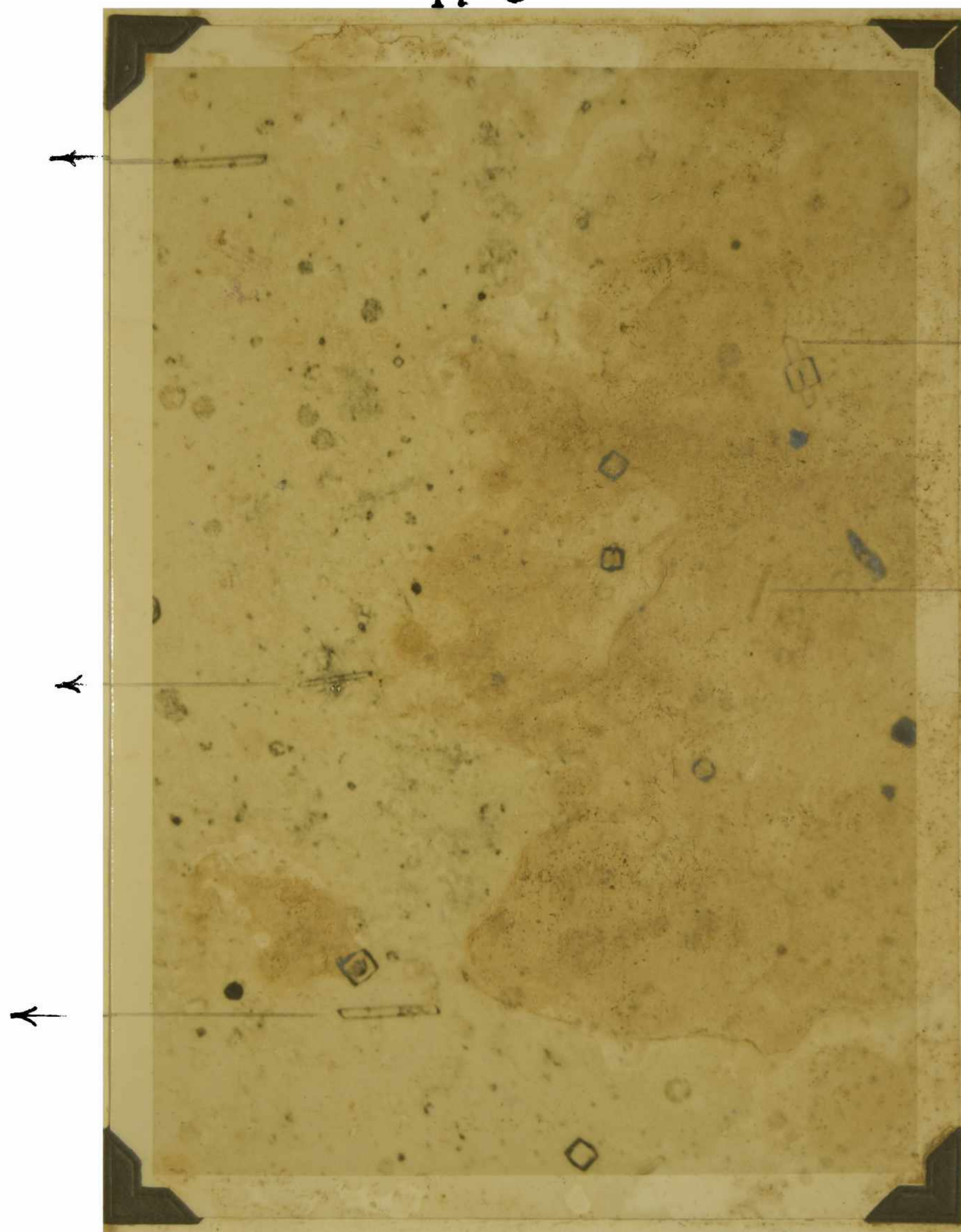
Siendo la concentración de la solución fluorhídrica y del reactivo el factor principal en la formación de los cristales, realicé varias preparaciones a distinto grado de dilución de la solución de los pentóxidos y utilizando solución de fluoruro de potasio al 20%, de manera que el exceso de reactivo en menor cantidad no moleste al secarse la preparación.

Deposité la gota de la solución a investigar y reactivo separadas por una distancia de dos centímetros y uní por medio de una fibra de algodón, obteniendo así una difusión lenta. Se observó a los 15 minutos gran cantidad de cristales de fluotantalato de potasio. Al sacar la microfotografía con la preparación ya seca, aparecen en ella también, las impurezas acompañantes.

Es fácil notar algunos cristales de columbio como oxifluoruro, en láminas ($\text{CbOF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Fotomicrografía Nº 2.

Comparar con los grabados del tratado de Beherens-Kley (20) y de W. Geilman (23).

Nº 1

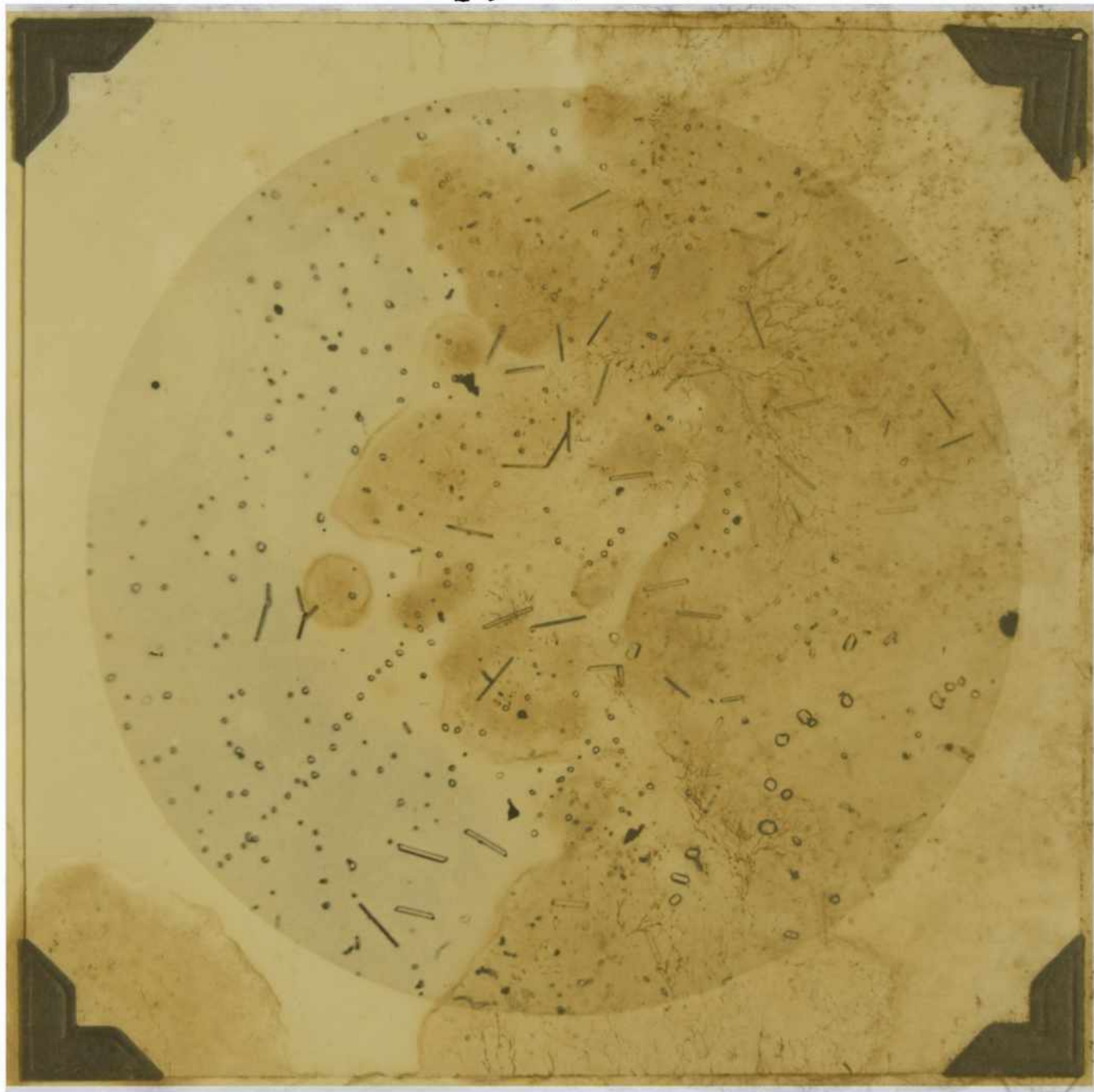


γ

→ TaF₇K₂

Aumento 270 diámetros

Nº 2



Aumento 130 diámetros

ANÁLISIS QUÍMICO CUANTITATIVO

El procedimiento de ataque del mineral para esta clase de determinaciones es la misma que hemos empleado en la investigación que antecede. La determinación del tungsteno la hacemos sobre 1 gr. de mineral, determinando aquí también, sílice por diferencia. Para tantalio o columbio trabajamos sobre 5 gr. de muestra o más, puesto que estos elementos se encuentran en cantidades muy bajas. Hierro, manganeso y calcio evaluamos en una sola marcha, separando primero hierro y manganeso del calcio y luego los dos primeros por el método del acetato básico.

DETERMINACIÓN DEL TUNGSTENO (9)

Alrededor de 1 gr. de mineral se ataca por el método dado en la parte cualitativa. Después de diluir con 150 ml. de agua caliente se añade 5 ml. de una solución de cinconina (se disuelven 12 gr. en 100 ml. de ácido clorhídrico al 50%; llamamos solución a) y un poco de pulpa de papel Whatman sin cenizas, se agita y coloca en baño maría durante una hora. El líquido que sobrenada lo pasamos a través de un filtro Whatman Nº 42 de 9 cm. de diámetro y el precipitado de ácido túngstico se lava por decantación con una solución de cinconina caliente preparada a partir de unos mililitros de la solución primitiva (a) que diluimos al 1% en agua destilada (llamamos solución b). Luego lavamos el precipitado cinco o seis veces, se pasa al filtro continuando el lavado; finalizando éste con una solución de ácido clorhídrico al 2% para eliminar la cinconina. El volumen total del líquido filtrado y de lavado se reserva para recuperar las menores trazas de ácido túngstico que puedan haber pasado.

El papel de filtro conteniendo el precipitado se coloca en

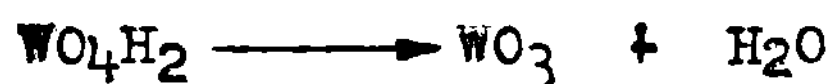
el vaso de precipitación que usamos para el ataque de la muestra, se añaden 25 ml. de agua caliente y se lleva a ebullición tranquila por un minuto mientras se agita con una varilla de vidrio hasta convertir el papel de filtro en pulpa. Se adicionan 6 ml. de amoníaco (D: 0,90) y continúa el calentamiento en forma moderada durante diez minutos. Se filtra; el vaso y el pequeño residuo que queda en el filtro se lavan bien con solución de amoníaco caliente (10 ml. de amoníaco d. 0,90 más 1 ml. de ácido clorhídrico d. 1,19 y c. s. de agua para 100 ml.) con porciones de 5 ml. durante quince veces y luego con solución de cloruro de amonio al 0,3% caliente, cuidando que el volumen total del filtrado no exceda de 250 ml. El residuo puede contener trazas de ácido túngstico, conjuntamente con las pequeñas cantidades de ácido tantálico, columbio y sílice, lo reservamos para una posible recuperación.

El vaso conteniendo la solución de tungstato de amonio lo colocamos en baño de arena hasta que se concentre a un volumen de 15 ml., añadimos 20 ml. de ácido clorhídrico d. 1,19 y 10 ml. de ácido nítrico d. 1,42; se hierve y se concentra a 15 ml.; nuevamente precipita de esta manera todo el ácido túngstico deshidratado, amarillo limón. Se adicionan 125 ml. de agua caliente, un poco de pulpa de papel y 10 ml. de solución (a) de cinconina, agitamos y dejamos en bañomaría una hora. Filtramos, lavamos con solución (b) de cinconina y los líquidos de filtrado y lavados los adicionamos al líquido obtenido en la primera filtración.

El precipitado adherido a las paredes del vaso se arrastra frotando con una varilla de vidrio con punta de goma (policeman) y con la ayuda de pulpa de papel.

Colocamos el precipitado conjuntamente con el filtro en crisol de platino seco y tarado. Sobre el triángulo de sílice calentamos.

con mechero común con llama corta, de manera que a baja temperatura se seque y carbonice bien pulpa y papel. Calcinamos a 700 - 750°C durante cinco minutos hasta la obtención del anhídrido túngstico amarillo limón:



Es necesario que la temperatura no alcance valores superiores a los 800°C porque a 850°C se volatiliza el anhídrido túngstico. La pulpa de papel que se ha agregado permite al hacer el precipitado poroso y esponjoso, que el oxígeno penetre completamente; de esta manera se puede quemar más fácilmente el carbón y se oxida mejor el tungsteno.

Se deja enfriar en desecador y se pesa. Generalmente está impurificado por algo de sílice; entonces adicionamos una gota de ácido sulfúrico y 3 ml. de ácido fluorhídrico de manera de humedecer; calentamos a vapores sulfúricos en baño de arena y luego calcinamos a 750°C durante diez minutos; dejamos enfriar y pesamos. Repetimos hasta constancia de peso.

El anhídrido túngstico corrientemente está impurificado por óxido férrico porque las cantidades de hierro en el mineral es elevada. Corregimos el peso de este óxido: añadimos cinco veces su peso de carbonato de sodio y fundimos con mechero Mecker, dejamos enfriar, humedecemos con unas gotas de agua y calentamos el crisol levemente alejado de la llama hasta que la torta se desprenda, pasamos a un vaso, enjuagamos bien el crisol con agua caliente y añadimos más agua al vaso de precipitación, calentando hasta disolución. El pequeño residuo lo filtramos, lavamos con agua caliente, calcinamos y fundimos nuevamente con carbonato de sodio; repetimos la extracción, filtramos y al residuo lo calcinamos y pesamos. El peso lo restamos del

anterior, obteniendo así el de anhídrido tungstico.

Recuperación de tungsteno de los líquidos de filtrado y lavado.

El volumen total de los líquidos obtenidos por filtración y lavado se concentran a un volumen de 250 ml., se añaden 5 ml. de solución (a) de cinconina y se deja en baño de agua a 70 - 80°C durante toda la noche. Al otro día se nota la floculación de un pequeño precipitado blanco gelatinoso de tungstato de cinconina; se adiciona un poco de pulpa de papel y se filtra, se lava con solución (b) de cinconina, luego con ácido clorhídrico al 2%. Se coloca el papel de filtro con el precipitado en vaso de precipitación de 200 ml., se añaden 5 ml. de agua caliente, se agita hasta disgregar el papel y luego, 2 ml. de amoníaco d. 0,90; se calienta unos minutos y se filtra. El líquido se concentra alrededor de 10 ml y se añaden 5 ml. de ácido clorhídrico concentrado y 2 ml. de ácido nítrico concentrado y se evapora a mitad de su volumen. El pequeño precipitado de ácido tungstico amarillo formado se filtra con ayuda de pequeña cantidad de pulpa y luego se calcina en crisol de platino, como indicamos anteriormente y pesamos. Añadimos una gota de ácido sulfúrico concentrado, humedecemos con ácido fluorhídrico y llevamos a vapores de ácido sulfúrico en baño de arena; calcinamos y pesamos. Sílice por diferencia.

Recuperación del tungsteno del residuo insoluble en amoníaco.

El residuo se calcina en crisol de platino seco y tarado, se añaden dos gotas de ácido sulfúrico y se humedece con algunos mililitros de ácido fluorhídrico, se lleva a baño de arena hasta vapores sulfúricos (eliminación de sílice), calcinamos luego durante cinco minutos y pesamos. Repetimos hasta constancia de peso.

Añadimos cinco veces su peso de carbonato de sodio; fundi -

mos, calentamos con un Mecker, se deja enfriar y se extrae con agua caliente, lavando bien el crisol. El líquido turbio se filtra, llevamos a acidez con ácido clorhídrico y calentamos hasta que se elimine completamente el anhídrido carbónico; conseguido esto adicionamos 5 ml. de solución (a) de cinconina y dejamos en baño de agua durante toda la noche. El pequeño precipitado de tungstato de cinconina formado está acompañado de las pequeñas cantidades de ácidos tantálico y colúmbico, que al quedar en el residuo pasaron solubilizados en la fusión con carbonato y han precipitado nuevamente. Se disuelve en amoníaco y continúa con igual procedimiento que en la recuperación anterior.

DETERMINACIÓN DE TANTALIO Y COLUMBIO

Se atacan por el método conocido, alrededor de 5 gr. de mineral; una vez obtenido el precipitado de ácido túngstico conjuntamente con ácidos tantálico, colúmbico y silícico se filtra y se lava repetidas veces con ácido clorhídrico al 10% en caliente. El precipitado con el papel de filtro se seca, carboniza y calcina en crisol de platino; obtenemos el anhídrido túngstico (WO_3) más el óxido de tantalio (Ta_2O_5) y el óxido de columbio (Cb_2O_5), acompañados de sílice. Se pesa.

Separación de la sílice

Se añade al crisol dos gotas de ácido sulfúrico concentrado y 3 a 4 ml. de ácido fluorhídrico; se calienta en baño de arena hasta desprendimiento de vapores blancos de ácido sulfúrico. Colocamos en triángulo de cuarzo y calcinamos al rojo diez minutos. Dejamos enfriar, pesamos y repetimos la eliminación de la sílice como anteriormente y volvemos a pesar.

Separación de tantalio y columbio del tungsteno (24)

No empleamos aquí la separación del ácido tungstico por el amoníaco, ya que según los trabajos de Rose como de Schoeller, Powell y Jahn (25) con este procedimiento no se puede eliminar completamente y especialmente aquí donde la relación de tungsteno a tierras ácidas es muy alta. También porque el ácido colúmbico no es completamente insoluble en amoníaco.

1.- Con mixtura magnesiana (26):

Este método se basa en la fusión de los óxidos con carbonato de potasio y de la mezcla de las sales de potasio se precipitan las tierras ácidas con solución amoniacal de sal de magnesio; el tungstato de potasio pasa en solución. Los compuestos de tantalio o columbio que probablemente se forman según Rose son: $\text{Cb}_2\text{O}_5 \cdot \text{MgO} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot 4 \text{MgO}$.

Técnica: Después de haber eliminado la sílice, los óxidos se funden con seis veces su peso en carbonato de potasio en crisol de platino durante quince minutos, calentando al rojo. Antes que enfríe completamente se introduce el crisol en agua para desprender el producto de la fusión; se transfiere la torta a un vaso de precipitación de 400 ml. por medio de 200 ml. de agua caliente, al mismo tiempo que se enjuaga bien el crisol. Se calienta a ebullición y agita con varilla de vidrio para desintegrar y disolver. Se filtra para eliminar un pequeño residuo y lava con agua caliente. Se trata la solución con la mezcla magnesiana, gota a gota (sulfato de magnesio cristalizado 1 gr., más 2 gr. de cloruro de amonio, se añaden 25 ml. de agua destilada y cuatro gotas de amoníaco d. 0,90). Se cubre el vaso con un vidrio de reloj y se mantiene en el baño maría durante una hora. El precipitado blanco coposo se filtra (filtro

Whatman nº 40, de 9 cm. de diámetro) y se lava con solución de cloruro de amonio al 5%. El precipitado de sales de magnesio se transfiere a un vaso, arrastrándolo por medio de la misma solución de cloruro de amonio y el papel de filtro, doblado adecuadamente, se calcina en crisol de platino.

La suspensión de las sales de magnesio se acidifica con ácido clorhídrico, se cubre el vaso y se mantiene una hora en el baño maría. Se añaden 3 gr. de cloruro de amonio y con amoníaco diluido se lleva a débil acidez, tomando la reacción con papel de tornasol. Se calienta a ebullición y se añaden 2 gr. de acetato de amonio, se mantiene el calentamiento mientras adiciona gota a gota desde una bureta, solución de tanino al 5% hasta que flocule completamente el precipitado pardo de tanino-tierras ácidas. Se deja en baño maría dos horas, sedimentando completamente; se filtra (filtro Whatman nº 41), se lava con cloruro de amonio varias veces y luego se calcina en el crisol donde teníamos las cenizas del papel de filtro. Dado el tenor grande de tungsteno es necesario hacer un nuevo tratamiento fundiendo con carbonato, precipitando con mezcla magnesiánica, luego con tanino y calcinando ahora en crisol de cuarzo y pesando. Obtenemos así el peso de los pentóxidos de tantalio y columbio: $Ta_2O_5 + Cb_2O_5$.

2.- Como sales de sodio insolubles en solución de alta concentración de iones sodio (25):

Obtenido por fusión el tungstato, columbato y tantalato de sodio se puede, haciendo alta la concentración de iones sodio en la solución, insolubilizar las sales de tantalio y columbio mientras el tungstato de sodio se separa por filtración.

La técnica varía según se trate de pequeñas cantidades de

tungsteno en mucho tantalio y columbio o viceversa.

Bajo contenido de óxido de tantalio (Ta_2O_5) y óxido de columbio (Cb_2O_5) en grande cantidades de anhídrido túngstico (WO_3).

Técnica: Atacado el mineral, obtenido los ácidos y calcinados a óxidos en crisol de níquel, se pesan y se adicionan del doble de su volumen de hidróxido de potasio. Para evitar la fuerte reacción que puede producir el álcali y los óxidos, conviene humedecer por unas gotas de agua y calentar a baja temperatura; de esta manera funden y se disuelven los óxidos antes que el agua se elimine completamente. Evaporada ésta, se lleva al rojo durante medio minuto; se deja enfriar. Se prepara una solución de cloruro de sodio saturada y se diluye al medio; con 10 ml. de ella se extrae el producto de la fusión, manteniéndolo durante media hora en baño de agua y luego dejando reposar a la temperatura ordinaria dos horas. Se obtiene un precipitado de 4:3 sodio tantalato y 7:6 sodio columbato, cuyas fórmulas son: $4 Na_2O \cdot 3 Ta_2O_5$ y $7 Na_2O \cdot 6 Cb_2O_5$. (18), (24).

Se añade un poco de pulpa de papel y se filtra rapidamente y lava con solución de cloruro de sodio a media saturación, en porciones de 1 ml., hasta que el líquido de lavado sea neutro al tornasol. Se transfiere pulpa y precipitado a un vaso, se agregan unos ml. de ácido clorhídrico diluído y se calienta en baño de agua a $60 - 70^{\circ}C$ durante una hora. Sedimentado el precipitado de ácidos tantálico y colúmbico se filtra, se lava con solución diluída de nitrato de amonio, se seca, carboniza, calcina y pesa.

Separación de tantalio del columbio y su determinación (24), (27).

De las soluciones oxálicas de tantalio y columbio es posible por intermedio del tanino y neutralizando con amoníaco, es decir en solución amoniaca, precipitar los complejos de los dos ele-

mentas. Sin embargo, la estabilidad de los complejos oxalitantálico y oxalicolumbico es diferente: el de tantalio se disocia facilmente a determinada acidez, acidez débil, mientras permanece estable el de columbio, el cual precipita cuando se neutraliza con amoníaco. El color varía, siendo el de tantalio amarillo y el de columbio rojo, pero encontrándose ambos y sobre todo en este caso en que predomina el último, al precipitar el tantalio lo hace arrastrando algo del otro elemento. Esto hace que el color del precipitado varíe desde el rojo para baja relación tantalio-columbio, hasta el amarillo para tantalio puro.

Se logra la separación precipitando fraccionadamente. Las tres fracciones que se obtienen son:

- 1- Tantalio puro, precipitado amarillo.
- 2.- Tantalio-columbio, precipitado anaranjado o rojo según la menor o mayor cantidad de columbio.
- 3.- Columbio en solución.

La fracción 2 se somete a un nuevo tratamiento, obteniendo nuevamente las tres porciones anteriores y mientras la fracción intermedia sea anaranjada, se repite sistemáticamente el tratamiento hasta obtener el precipitado amarillo de tantalio-tanino. El número de fraccionamientos depende del matiz que va adquiriendo esta fracción intermedia; generalmente cuando ella es anaranjada pálida podemos afirmar con seguridad que hemos logrado separar los elementos cuantitativamente.

Todas las fracciones de tantalio se calcinan juntas y el columbio se determina por diferencia o precipitándolo en los líquidos de filtrado.

Técnica: Los óxidos obtenidos en uno de los métodos de separación del tungsteno se funden con ocho veces su peso de bisulfato de

potasio en crisol del cuarzo, calentando sobre placa de amianto, de manera que la fusión se produzca tranquilamente. Se deja enfriar, se humedece con solución saturada de oxalato de amonio caliente y se rota el crisol alrededor de la llama hasta que el producto de fusión se desprenda. Se transfiere a vaso de 400 ml. con la ayuda de solución oxálica, enjuagando bien el crisol.

1º fraccionamiento: El líquido, unos 200 ml. se calienta a ebullición hasta que se disuelva la torta y adicionamos 10 ml. de solución de tanino recientemente preparada al 2%; se continúa la ebullición tranquila y agrega desde bureta amoníaco 0,5 N gota a gota hasta que se produzca una fuerte turbiedad.

Se controla fácilmente porque en el lugar donde cae la gota de amoníaco se produce turbiedad que desaparece por agitación, llegando un momento en que ella se mantiene y extiende totalmente al líquido. Adicionamos 5 ml. de solución de tanino y 5 gr. de cloruro de amonio, se agita y mantenemos en ebullición diez minutos, dejando el precipitado, para que flocule completamente, en baño maría durante una hora.

El precipitado es en este caso, rojo por la mayor proporción de columbio.

Se filtra utilizando una débil succión y papel de filtro resistente (Whatman N° 40, de 11 cm. de diámetro); evitamos cualquier perforación doblando conjuntamente con el papel de filtro un trozo circular de muselina de 5 cm. de diámetro. Se lava con solución de cloruro de amonio al 2% por decantación, luego se transfiere al filtro y se sigue lavando. Se calcina luego en crisol de cuarzo. Esta primera fracción la llamamos P₁.

El filtrado se calienta a ebullición y tratamos con 5 ml. de solución de tanino y luego como anteriormente, con amoníaco 0,5 N

gota a gota; cuando se produce la turbiedad se continúa hirviendo cinco minutos, luego se deja en baño maría dos horas, dejándolo sedimentar durante toda la noche. En precipitado anaranjado oscuro obtenido se filtra; al otro día, se lava con cloruro de amonio al 2% y se añade a la fracción anterior P_1 y se calcina.

Tenemos hasta aquí una fracción $P_1 + P_{1a}$ con todo el tantalio y algo de columbio y un filtrado con este último elemento. A éste, que llamamos L_{1a} lo concentramos a mitad de su volumen.

2º fraccionamiento: $P_1 + P_{1a}$ se funden con bisulfato y extraemos con oxalato de amonio, calentamos a ebullición, añadimos tanino y amoníaco 0,5 N, se obtiene nuevamente precipitado color anaranjado oscuro P_2 .

En el líquido se repite el tratamiento anterior obteniendo un precipitado anaranjado P_{2a} .

A los líquidos de filtrados y lavados $-L_{2a}-$ los concentramos y añadimos a L_{1a} .

Con $P_2 + P_{2a}$ repetimos el tratamiento el número de veces necesario hasta obtener en la primera precipitación el complejo amarillo de tantalio-tanino.

3º fraccionamiento:

P_3 : anaranjado.

P_{3a} : anaranjado oscuro.

L_{3a} : que concentramos y añadimos a $L_{1a} + L_{2a}$

4º fraccionamiento:

P_4 : amarillo anaranjado.

P_{4a} : anaranjado.

L_{4a} : que concentramos y añadimos a $L_{1a} + L_{2a} + L_{3a}$

5º fraccionamiento:

5º fraccionamiento:

P₅: amarillo.

P_{5a}: anaranjado.

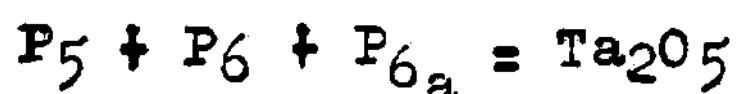
L_{5a}: que concentramos y añadimos a L_{1a} + L_{2a} + L_{3a} + L_{4a}

La fracción P₅ calcinamos en crisol de porcelana. En esta etapa de fraccionamiento hemos obtenido: P₅ tantalio puro, P_{5a} tantalio- columbio y L líquido con columbio.

6º fraccionamiento: La fracción P_{5a} la fundimos en crisol con bisulfato de potasio, extraemos con oxálico y precipitamos nuevamente con tanino. El precipitado ahora obtenido es amarillo -P₆- lo calcinamos en el crisol de porcelana donde tenemos la fracción P₅.

Al líquido filtrado lo concentramos, añadimos 5 ml. de solución de tanino y en ebullición, amoníaco 0,5 N gota a gota hasta que aparece una coloración anaranjada alrededor de la gota. Añadimos 2 gr. de cloruro de amonio y permitimos que floccule calentando en baño maría durante dos horas. Se deja toda la noche a la temperatura ambiente. Se filtra y lava con cloruro de amonio al 2%.

El precipitado fué amarillo -P_{6a}-; lo calcinamos en el mismo crisol de porcelana conjuntamente con P₅ + P₆. Pesamos.



El filtrado L_{6a} lo añadimos a los anteriores.

El peso de Ta₂O₅ se corrige de las impurezas que pueda haber arrastrado, como alguna sal que se emplea en el método y sílice de las cenizas del filtro. Se transfiere a un vaso y se trata con unos pocos mililitros de ácido clorhídrico diluido. Se filtra, se calcina y se pesa. Se funde con bisulfato, extrae con oxálico y un pequeño residuo que queda se filtra, calcina y pesa como anhídrido silícico, restándolo del peso anterior.

Determinación del columbio:

Por diferencia:



Directamente: los líquidos anteriores $\text{L}_{1a} + \text{L}_{2a} + \text{L}_{3a} + \text{L}_{4a} + \text{L}_{5a} + \text{L}_{6a}$, se lleva a ebullición, añade un gramo de tanino y neutralizamos con amoníaco, añadiendo dos o tres gotas en exceso.

Precipita el complejo columbio-tanino rojo, dejamos dos horas en baño maría y luego filtramos por succión. Secamos, carbonizamos y calcinamos en crisol de porcelana. Pesamos y corregimos el peso de las impurezas como hicimos para tantalio.

DETERMINACIÓN DE HIERRO, MANGANESO Y CALCIO

Separación de hierro y manganeso del calcio (31):

Se ataca un gramo del mineral por ácido clorhídrico y nítrico concentrado, como hemos efectuado anteriormente. Se filtra y lava el precipitado varias veces con solución de ácido clorhídrico al 10% en caliente. Generalmente algo de hierro queda adsorbido y es difícil de eliminar por lavado. Al precipitado lo calcinamos en crisol de platino y fundimos con seis veces su peso de carbonato de potasio, extraemos con agua caliente, transfiriendo a un vaso y agitamos; un pequeño residuo insoluble lo separamos por filtración, lavando sobre el filtro con agua caliente y nuevamente lo calcinamos y fundimos con carbonato. Repetimos la extracción y el residuo lo transferimos a un vaso y lo disolvemos calentando con 10 ml. de ácido clorhídrico diluido. Añadimos esta solución a la anterior proveniente del ataque. Evaporamos en baño maría a sequedad, añadimos 20 ml. de ácido clorhídrico concentrado, llevamos nuevamente a sequedad, repitiendo el tratamien

to una tercera vez. El residuo exento de ácido nítrico, le añadimos 200 ml. de agua destilada, 5 ml. de solución saturada de cloruro de amonio e hidróxido de amonio a alcalinidad. Calentamos a 70 - 80°C y agregamos solución de sulfuro de amonio en ligero exceso. Mantenemos en digestión durante diez minutos, al mismo tiempo que se toma la reacción con papel de tornasol cuidando mantenerla alcalina. El precipitado de sulfuro ferroso y de sulfuro manganesoso se conglomerase conglomerase y sedimenta. Se filtra y lava con agua conteniendo gotas de sulfuro de amonio y cloruro de amonio, recogiendo los líquidos de lavado conjuntamente con el filtrado. El volumen total lo acidificamos, hervimos hasta eliminación del hidrógeno sulfurado y reservamos para el calcio.

Separación de hierro del manganeso. Método del acetato básico (28), (29):

El precipitado de los sulfuros se disuelve en vaso con un mínimo de ácido clorhídrico diluído, adicionamos unas gotas de ácido nítrico concentrado, se calienta suavemente para eliminar el nítrico y se diluye a unos 100 ml.

Filtramos; lavamos con agua clorhídrica varias veces. El líquido obtenido, 150 ml., se trata con solución concentrada de carbonato de sodio adicionándola desde bureta, gota a gota con constante agitación, hasta que el precipitado que se forma al añadir la solución desaparece lentamente; entonces adicionamos solución diluída de carbonato de sodio que suspendemos en el momento que el precipitado permanece después de uno o dos minutos de agitación. El color del líquido es pardo claro debido a cantidades altas de hierro que contiene. Disolvemos añadiendo 3 ml. de ácido acético concentrado; la solución es algo turbia, por lo que repetimos el procedimiento, añadiendo unas gotas de ácido acético diluído y volviendo a neutralizar

como antes.

Se diluye la solución a 400 ml. y calienta a ebullición adicionando 6 ml. de acetato de sodio (se prepara disolviendo 16,7 gr. en 50 ml. de agua destilada), continúa la ebullición por un minuto permitiendo que flocule el precipitado de acetato básico de hierro:



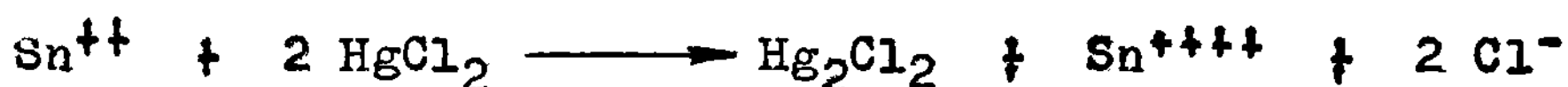
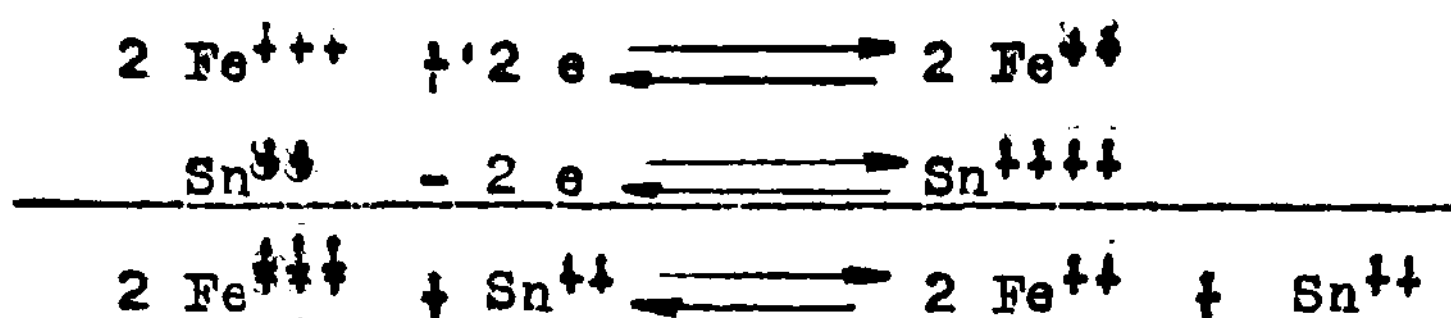
Se deja sedimentar y aún caliente se filtra, lavamos por decantación con agua caliente conteniendo acetato de sodio (5%). El precipitado se disuelve en ácido clorhídrico diluido desplegando el filtro sobre una cápsula de porcelana, arrastrándolo completamente con la ayuda de ácido y agua caliente. Se transfiere a un vaso enjuagando bien la cápsula y se repite el procedimiento de neutralización y precipitación.

A los líquidos obtenidos del filtrado y lavado le añadimos 5 ml. de ácido clorhídrico concentrado, evaporamos a mitad de su volumen y se reserva para la determinación del manganeso.

Determinación del hierro. Método de Zimmernan - Reinhardt (29), (30), (31):

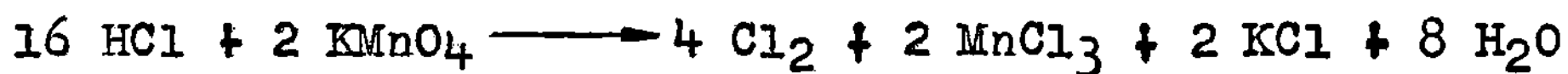
El precipitado de acetato básico de hierro se disuelve en ácido clorhídrico 1:1 y se lleva a un volumen de 100 ml. con agua destilada hervida y fría, se calienta a ebullición y añade solución de cloruro estannoso gota a gota y agitando constantemente (se prepara disolviendo 12,5 gr. de cloruro estannoso en 10 ml. de ácido clorhídrico concentrado y agua destilada a 100 ml.), hasta decoloración total del líquido.

Se deja enfriar y se agrega 10 ml. de solución saturada de cloruro mercurico; de este modo destruimos el exceso de Sn^{++} por oxidación:



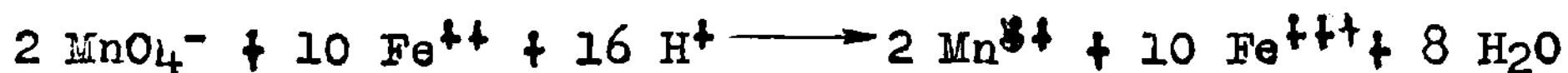
Diluimos hasta 400 ml. y adicionamos 8 ml. de reactivo de Zimmermann (6,7 gr. de sulfato de manganeso tetrahidratado ($\text{SO}_4\text{Mn} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$) en 50 ml. de agua, l s 13,8 ml. de ácido fosfórico d. 1,7 más 13 ml. de ácido sulfúrico d. 1,82 y c. s. de agua para 100 ml.).

El sulfato manganeso permite hacer la valoración cuantitativa al inhibir la reacción entre el ácido clorhídrico y el permanganato, cuya ecuación probable sería:



La modificación de Reinhardt es la adición de ácido fosfórico, el cual elimina la coloración amarilla del cloruro férrico, permitiendo apreciar con seguridad el punto final de la titulación. Se da como probable la formación de un fosfato de hierro incoloro.

Se titula en frío con solución de permanganato de potasio 0,1 N agitando constantemente. Expresamos el resultado en óxido ferroso:



Determinación del manganeso como pirofosfato (29), (30), (31).

El líquido conteniendo el manganeso concentrado a un volumen de 150 ml., en frío le añadimos 10 ml. de solución saturada de fosfato de amonio y sodio (solubilidad: 17 gr. en 100 ml. de agua), luego unos gramos de cloruro de amonio y amoníaco diluido cinco o seis gotas en exceso con respecto a la alcalinidad. Calentamos a

ebullición hasta formación de precipitado cristalino y luego se deja en reposo a la temperatura ambiente durante dos horas. Se filtra y lava con solución amoniacal al 5% en frío. Se seca el precipitado en estufa y luego se transfiere a un vidrio de reloj. Se carboniza y calcina el papel de filtro en crisol de porcelana y luego se añade el precipitado, se calienta suavemente con mechero y luego al rojo.

El precipitado calcinado toma color blanco ligeramente rosado. Se deja enfriar y desecador y se pesa.



Se expresa el resultado en óxido manganeso, multiplicando el peso del precipitado calcinado por 0,4998 y luego dividiendo por el peso del mineral tomado.

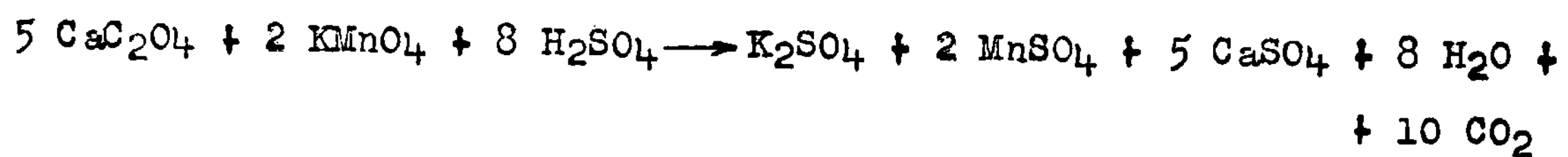
Determinación del calcio por volumetría (29), (30), (31).

La solución que contiene el calcio se lleva a ebullición y se añade 2 gr. de oxalato de amonio manteniendo el calentamiento unos minutos; se adiciona luego amoníaco a alcalinidad, tapamos el vaso con un vidrio de reloj y seguimos calentando en baño de agua durante dos horas.

Se filtra en frío y se lava tres a cuatro veces con solución de oxalato de amonio al 0,25% y luego con agua caliente. El precipitado húmedo se transfiere a un vaso, perforando el fondo del filtro y por intermedio de agua caliente y ácido sulfúrico 1:4, lavando bien el papel de filtro con el ácido diluido caliente.

Adicionamos 20 ml. de ácido sulfúrico 1:1, calentamos a 60 - 70°C y titulamos con solución de permanganato de potasio N 0,1 hasta color rosa permanente.

La reacción que tiene lugar es la siguiente:



Se expresa el resultado en óxido de calcio.

MINA "SAN ANTONIO"

RESULTADO DEL ANÁLISIS QUÍMICO

Anhidrido túngstico (WO_3).....	71,40 %
Óxido ferroso (FeO).....	12,32 %
Óxido manganeso (MnO).....	11,17 %
Anhidrido silícico (SiO_2).....	2,98 %
Óxido de columbio (Cb_2O_5).....	0,91 %
Óxido de tantalio (Ta_2O_5).....	0,38 %
Óxido de calcio (CaO).....	0,75 %

SOBRE LA POSIBLE RECUPERACIÓN DE TANTALIO

En este trabajo de recuperación de tantalio pretendo solamente dejar sentada una base para posteriores estudios completos, ya que es posible obtener este metal de uno de los residuos de la metalurgia del tungsteno de la mina San Antonio.

Procedimiento industrial.

En la industria se parte generalmente del mineral tantalita o columbita, asociación de los dos elementos en proporciones muy amplias.

Los yacimientos mundiales más importantes son: en los Estados Unidos, los de Texas, Carolina del Norte y los de Dakota del Sud en Black Hills; en este último el tenor de óxido de tantalio oscila del 15 al 50 %, con variada cantidad de óxido de columbio. En África del Sud los yacimientos más ricos son de tantalita con muy bajo contenido en columbio; la ley de óxido de tantalio es de 18 a 50 %. En Australia existe un yacimiento muy rico; el óxido de tantalio se encuentra en proporción del 60 a 70 %.

El tratamiento aplicado a los minerales de tantalio se puede dividir en dos operaciones: ataque y eliminación de las impurezas secundarias (tungsteno, estaño, silicio, hierro, manganeso, titanio); separación de tantalio del columbio por cristalización como fluoruro doble. Éste es uno de los métodos de separación analítica que se aplica en escala industrial.

El ataque se puede realizar con soda cáustica, con carbonato o bisulfatos alcalinos. Clarence W. Balke (32), (33), (34), indica la fusión de la tantalita finamente pulverizada con soda cáustica. Se convierte así el tantalato y el columbato de hierro y manganeso en las respectivas sales de sodio, pero impurificadas. Ambas son in-

solubles en el agua conteniendo álcali libre; el exceso de éste se elimina por extracción con agua. Se separan las sales por filtración y se digieren con ácido clorhídrico acuoso para desalojar el hierro e impurezas solubles mientras quedan los ácidos tantálico y columbico. Se disuelven en ácido fluorhídrico y se filtra, tratando la solución con suficiente cantidad de fluoruro de potasio, alrededor de una parte por cuatro partes de óxidos, para convertir el tantalio y el columbio en sus respectivos dobles fluoruros. Se concentra la solución a un volumen de 10 ml. por gramo de óxidos y se deja cristalizar por enfriamiento.

Aunque la diferencia de solubilidad del fluotantalato de potasio y fluocolumbato de potasio es grande, éste último generalmente impurifica los cristales del fluotantalato de potasio al cristalizar como oxifluoruro, $K_2CbOF_5 \cdot H_2O$, muy característico, en láminas.

La purificación se efectúa por recristalización fraccionada, disolviendo en ácido fluorhídrico diluido para impedir la hidrólisis y consiguiente precipitación del tantalio como oxifluoruro. De esta manera, por recristalización repetida, se logra separarlos completamente.

El columbio se obtiene de la solución fluorhídrica por cristalización y recristalización en agua como oxifluoruro. La purificación de éste es mucho más dificultosa que la anterior por las impurezas que lo acompañan, que son generalmente estaño, tungsteno y titanio.

El tantalio se prepara por calentamiento del fluotantalato con trocitos de sodio en crisoles de níquel; una vez iniciada la reacción se calcina fuertemente. Luego de frío se hierve con agua el producto obtenido y se lava con ácido nítrico. El metal obtenido es impuro por las cantidades grandes de óxido que se forma; se purifica

por electrólisis o por fusión en el arco eléctrico.

El proceso de obtención del metal por electrólisis del fluorantato de potasio no es bien conocido y está en manos de la compañía Siemens y Halske. Las células electrolíticas son de hierro, que actúa como cátodo y los ánodos, son de grafito. El tantalio se deposita en las paredes del recipiente.

Otro de los procedimientos de ataque del mineral es con bisulfato de potasio en grandes recipientes de hierro (35).

La masa fundida se extrae con agua y se hierve largamente para producir la precipitación de los ácidos por hidrólisis. Se separan por filtración y se tratan en cápsulas de plomo con ácido fluorhídrico hasta total disolución. Se separan y purifican como sales dobles de potasio.

Parte experimental.

En un vaso de precipitación de dos litros se atacan 100 gr. del mineral concentrado con 800 ml. de ácido clorhídrico comercial, manteniendo en baño maría con el vaso tapado, para evitar la concentración del ácido, durante cuatro horas. Se destapa luego de este lapso y se permite que se evapore a mitad de su volumen. Se añade la tercera parte de ácido nítrico y se continúa el calentamiento llevando casi hasta sequedad. El mineral atacado completamente da un precipitado abundante de ácido tungstico. Se lava con varias porciones de ácido clorhídrico al 30% caliente, agitando y dejando sedimentar, se pasa el líquido a través de un filtro. Se añade luego 300 ml. de una solución de amoníaco al 50% y se calienta a digestión agitando constantemente. Se pasa el líquido a través del filtro anterior repitiendo el procedimiento de eliminación del tungsteno con otras dos porciones de la solución de amoníaco. Por último se lava el residuo con solución de amoníaco diluido y con ácido clorhídrico al 10 %, se

transfiere al filtro.

Este residuo está formado por los ácidos tantálico y colúmbico impurificado por algo de tungsteno y sílice. Se calcina en crisol de platino y se pesa. Se añade seis veces su peso de bisulfato de potasio y se funde hasta la obtención de un producto claro; se deja enfriar y solidificar. Se humedece con agua, desprendiendo la torta por calentamiento, se transfiere a un vaso, se añaden 400 ml. de agua y se calienta a 70 - 80°C durante dos horas. En tantalio y columbio se hidrolizan dando un precipitado blanco gelatinoso de los respectivos ácidos.

Obtención del tantalio como fluotantalato de potasio:

Aquí las filtraciones de la solución fluorhídrica se realizaron con embudos parafinados (se sumergen y retiran en parafina fundida dejando solidificar a la temperatura ambiente) y las soluciones se recibieron en vaso igualmente parafinados. La concentración y cristalización se realizó en una cápsula de platino de 10 cm. de diámetro.

El precipitado anterior se filtra y pasa a una cápsula de platino, se añaden 30 ml. de ácido fluorhídrico al 20% y se calienta en baño de arena a disolución. Se deja enfriar y se filtra. Se transfiere el líquido a la cápsula, se añade 1 ml. de una solución de fluoruro de potasio a media saturación y se evapora en baño de arena a un volumen de 10 ml. Se deja enfriar para que cristalice el fluotantalato de potasio.

La pureza de los cristales la observé al microscopio depositando sobre portaobjeto cubierto con una capa de colodion una gota de la solución a cristalizar. En la primera cristalización se observaron los cristales de fluotantalato de potasio, así como también

cantidad de láminas incoloras de $\text{CbOF}_5\text{K}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Para purificar se separan los cristales por filtración y en la cápsula de platino se disuelven con ácido fluorhídrico al 10% calentando levemente. Se deja enfriar y se añaden tres gotas de la solución de fluoruro de potasio y se concentra, dejando luego cristalizar por enfriamiento. Repetí la cristalización dos veces más siguiendo análogo procedimiento y observando al microscopio. En la segunda eran abundantes las láminas de oxifluoruro de columbio, en la tercera escasas y muy abundantes los cristales de fluotantalato de potasio, en la cuarta la pureza de éstos era casi completa, pues sólo se observaron dos o tres láminas de oxifluoruro de columbio.

CRISTALIZACIÓN	GRS. % DE TaF_7K_2	EXPRESADO EN:	
		Ta_2O_5	Ta
1ª	0,580	0,33	0,27
2ª	0,560	0,31	0,25
3ª	0,507	0,28	0,23
4ª	0,500	0,28	0,23

3ª PARTE

C O N C L U S I O N E S

Génesis del yacimiento.

1.- Se trata de un yacimiento formado a alta presión y temperatura. La roca portadora de la mineralización ha sido el granito y el yacimiento, considerando la clasificación de Lindgren, es de tipo hipotermal.

2.- El ambiente regional está constituido por un cuerpo de granito que es intrusivo en esquistos precámbricos fuertemente plegados, típicos de las Sierras Pampeanas. Dichos granitos son de grano mediano y fino, predominando los de color rosado y amarillento hasta verdoso, dentro de los cuales, y como diferenciación de los mismos, se hallan filones aplíticos con presencia frecuente de cristales de turmalina y vetas con wolframita que constituyen el mineral útil y una ganga de cuarzo predominante.

3.- La secuencia mineral ha sido la siguiente: wolframita primero, luego pirita, calcopirita y cuarzo entre los principales.

4.- La mineralización del wolfram correspondiente a altas temperaturas y presiones determinan en forma constante y como una verdadera característica de la mina San Antonio, la presencia de la asociación wolframita-tantalita-columbita.

Sobre la presencia de tantalio y columbio.

1.- Del análisis realizado se revela que es una wolframita típica de elevada ley en wolfram (WO_3 : 71,40 %) con bajo tenor de tantalio (Ta_2O_5 : 0,38 %) y columbio (Cb_2O_5 : 0,91 %). El 2,98 % de anhídrido silícico corresponde a sílice interpuesta dentro de los cristales de wolfrámite.

2.- La composición química de la wolframita, tungstato de hierro y manganeso, está alterada por un reemplazamiento isomórfico del tungstato por el tantalato y columbato.

3.- Dada la baja relación de tantalio a columbio, aproximadamente igual a 0,4, podemos denominar la citada asociación como una columbita.

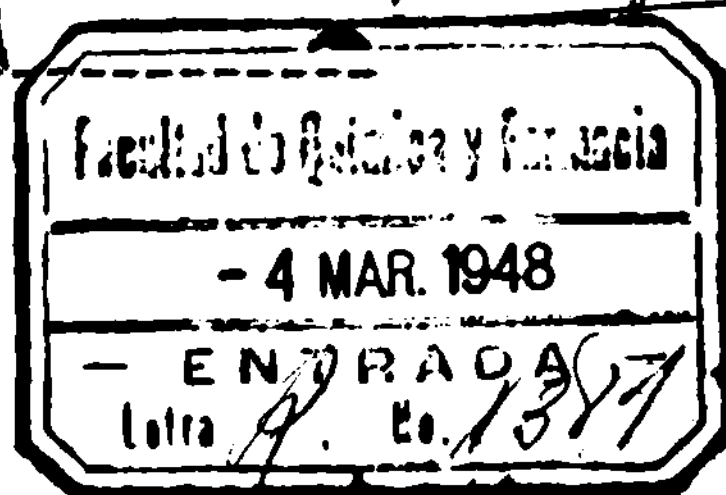
4.- La concentración del mineral en la mina San Antonio se realiza aprovechando la diferencia de densidad de la wolframita (7 - 7,5) en relación con la ganga, se la hace por medios mecánicos como los "jigs", "maritatas" y "mesas". Es necesario modernizar estas instalaciones reemplazándolas por sistemas de flotación o electromagnéticos. Con ello no solo se conseguirá elevar la ley media en wolfram sino también la de los elementos acompañantes, tantalio y columbio.

5.- Por el empleo de tantalio en la industria química, además de otros usos y propiedades de máxima importancia y siendo este valioso metal esencial en la defensa nacional y para la evolución técnica del país, habrá que tenerlo en cuenta como un acompañante valioso de la wolframita de la mina San Antonio.

6.- Es posible recuperar el tantalio como fluotantalato de potasio, si bien su tenor es bajo; sugiero el estudio de un posible enriquecimiento para obtenerlo en escala industrial.

Arturo Prieto

Arturo Prieto



A P E N D I C E

D A T C S E X P E R I M E N T A L E S

ANALISIS CUALITATIVO DEL MINERALCATIONES INVESTIGADOS1º GRUPO

W.....contiene

Ta.....contiene

Cb.....contiene

2º GRUPO

No contiene

(En medio ácido conveniente, pasando corriente de hidrógeno sulfurado no hay precipitación de sulfuros).

3º GRUPO

Zn.....no contiene

Al.....no contiene

Cr.....no contiene

Fe.....contiene

Mn.....contiene

Ni.....no contiene

Co.....no contiene

Ti.....no contiene

4º GRUPO

Ba.....no contiene

Sr.....no contiene

Ca.....contiene

5º GRUPO

Mg.....no contiene

ANIONES INVESTIGADOS

SiO₄⁻⁻⁻⁻.....contiene (precipita con el primer grupo
de cationes)

PO₄⁻⁻⁻⁻no contiene

BO₃⁻⁻⁻⁻.....no contiene

F⁻.....no contiene

SO₄⁻⁻no contiene

DETERMINACIONES GENERALES

HUMEDAD

DETERM.	MUESTRA DE MINERAL (g)	M _{humeda} - M _{seca} (100°-105°C)				HUMEDAD (g) %	PROMEDIO
		1 HORA	2 HORAS	4 HORAS	6 HORAS		
1º	32,4362	0,0100	0,0128	0,0130	----	0,04	0,04%
2º	30,0244	0,0063	0,0140	0,0149	0,0150	0,05	
3º	30,8636	0,0076	0,0092	0,0092	0,0093	0,03	

PERDIDA POR CALCINACION

DETERM.	MUESTRA DE MINERAL (g)	PERDIDA POR CALCINACION (g)	PERDIDA POR CALCINACION (g)%	PROMEDIO
1º	2,6240	0,0021	0,008	0,014 %
2º	2,0020	0,0004	0,020	
3º	1,8665	0,0003	0,016	

ANALISIS CUANTITATIVO DEL MINERAL

TUNGSTENO

DETERM.	MUESTRA DE MINERAL (g)	WO ₃ (g)	WO ₃ % MINERAL	PROMEDIO
1º	1,004	0,7169	71,40	71,40 %
2º	1,020	0,7271	71,28	
3º	1,0232	0,7318	71,52	

COLUMBIO

DETERM.	MUESTRA DE MINERAL (g)	Cb ₂ O ₅ (g)	Cb ₂ O ₅ % MINERAL	PROMEDIO
1º	5,8420	0,0526	0,90	0,91 %
2º	5,966	0,0555	0,93	
3º	6,2730	0,0565	0,90	

TANTALIC

DETERM.	MUESTRA DE MINERAL (g)	Ta ₂ O ₅ (g)	Ta ₂ O ₅ % MINERAL	PROMEDIO
1º	5,8420	0,0229	0,39	0,38
2º	5,966	0,0221	0,37	
3º	5,7542	0,0219	0,38	

SILICE (por diferencia)

DETERM.	MUESTRA DE MINERAL (g)	SiO ₂ (g)	SiO ₂ % MINERAL	PROMEDIO
1ª	1,020	0,0291	2,86	2,98
2ª	1,0232	0,0317	3,10	
3ª	1,0404	0,0310	2,98	

MANGANESO

DETERM.	MUESTRA DE MINERAL (g)	P ₂ O ₇ Mn ₂ (g)	MnO = $0,4998 \times \frac{P_2O_7Mn_2}{P_2O_7}$	MnO % MINERAL	PROMEDIO
1ª	1,5240	0,3405	0,1702	11,17	11,17
2ª	1,2100	0,2687	0,1343	11,1	
3ª	1,4672	0,3299	0,1649	11,24	

HIERRO

DETERM.	MUESTRA DE MINERAL (g)	ML. DE MnO ₄ K N/10 GASTADO	FeO = ml. DE KMnO ₄ x 0,007184	Fe O % MINERAL	PROMEDIO
1ª	1,5240	25,45	0,1829	12,00	12,32
2ª	1,2100	21,3	0,1529	12,64	
3ª	1,4672	25,16	0,1807	12,32	

CALCIO

DETERM.	MUESTRA DE MINERAL (g)	ml. DE KMnO_4 N/10 GASTADOS	$\text{CaO} = \text{ml. de } \text{MnO}_4\text{K} \times 0,002804$	$\text{CaO} \% \text{ MINERAL}$	PROMEDIO
1º	1,5240	4,07	0,0114	0,75	0,75
2º	1,2100	3,07	0,0086	0,71	
3º	1,4672	4,14	0,0116	0,79	

Antifungo / only.

B I B L I O G R A F Í A

- (1) Sgrosso Pascual.- La mina de wolfram "San Antonio", Provincia de Catamarca - Buenos Aires, 1939.
- (2) Lindgren Waldemar.- Mineral Deposits.- New York and London, 1933.
- (3) Hess F. L.- Bull. 380, U. S. Geol. Survey, 1909, pág. 157-161.
- (4) Miers Henry A.- Mineralogy.- London, 1929.
- (5) Dana.- Manual of Mineralogy.- New York, 1941.
- (6) Dana D. J. and Dana E. S.- The System of Mineralogy, Volume 1, pág. 780, New York, 1944.
- (7) Li K. C. and Chung Yu Wang.- Tungsten, New York, 1943.
- (8) Mellor J. W. and Thompson H. V.- A Treatise on Quantitative Inorganic Analysis, London, 1938, pág. 133.
- (9) Hillebrand W. F. and Lundell G. E. F.- Applied Inorganic Analysis, New York, pág. 551.
- (10) Curtman Luis J.- Análisis Químico Cualitativo, Barcelona, 1935.
- (11) Treadwell F. P.- Tratado de Química Analítica, Tomo I, A. C., Barcelona, 1944.
- (12) Prescott and Johnson's.- Qualitative Chemical Analysis, New York, 1933.
- (13) Schoeller and Webb.- The Analyst, 56, 795 (1931).

- (14) Schoeller W. R..- The Analyst; 54, 453 - 60 (1929).
- (15) Schoeller W. R..- The Analyst; 56, 304 - 10 (1931).
- (16) Scott Wilfred W..- Standard Methods of Chemical Analysis; Volume one, New York, 1939, pág. 331.
- (17) Van Nieuwenburg C.- Reactifs por l'Analyse Qualitative Minerale.- Bale, 1945, pág. 76 y 82.
- (18) Pascal Paul.- Traité de Chimie Minerale; Tomo IV, París, 1933, pág. 377.
- (19) Treadwell F. P. and Hall W. T..- Analytical Chemistry; Volume I, New York, 1937, pág. 585.
- (20) Beherens Kley.- Mikrochemische Analyse; Leipzig, 1921, pág. 145.
- (21) Ephrain F. E..- Química Inorgánica; Barcelona, 1940, pág. 327.
- (22) Martini Ardoino.- Publicaciones del Instituto de Investigaciones Microquímicas.- Universidad Nacional del Litoral.
Tomo II Nº 2.- Rosario, 1938, pág. 8 y 20.
Tomo V .- Rosario, 1941, pág. 135.
- (23) Geilman W..- Bilder Zur qualitativen Mikroanalyse anorganischer Stoffe.- Leipzig, 1934.- Lithoprinted by Edwards Brothers Inc., Michigan, 1944.- Tabla 26, grabado 3.
- (24) Scott W. W..- Obra citada, pág. 338.
- (25) Schoeller W. R. and Jahn.- The Analyst; 52, 504 - 14 (1927).
- (26) Powell A. R. and Schoeller W. R..- The Analyst; 60, 506 - 14 (1935).

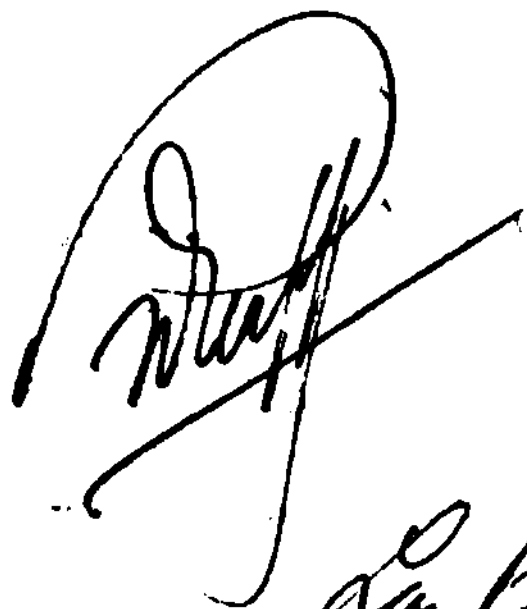
- (27) Powell A. R. and Schoeller W. R..- "The Analyst; 50, 485 - 94
(1925).
- (28) Willard Hobart, H. and Diehl H..- Advanced Quantitative Analysis, New York, 1943, pág. 135, 162.
- (29) Mellor J. W. and Thompson H. V..- Obra citada, pág. 383, 498, 397, 200.
- (30) Willard H. and Furman N. H..- Análisis Químico Cuantitativo - Teoría y Práctica.- Barcelona, 1945.
- (31) Kolthooff I. M. and Sandell E. B..- Textbook of Quantitative Inorganic Analysis.- New York, 1943.
- (32) Balke Clarence W..- Ind. Eng. Chem., 27, 1166-9 (1935).
- (33) Balke Clarence and Smith E. F..- J. Am. Chem. Soc.; 30, 1637 - 84 (1908).
- (34) Balke Clarence W..- Ind Eng. Chem.; 21, 1002-9 (1929).
- (35) Ullmann Fritz.- Enciclopedia de Química Industrial. Tomo VIII, Barcelona, 1932, pág. 339.
-

Instituto de Investigaciones
Facultad de Química y Farmacia
Universidad Nacional de La Plata

La Plata, Marzo 6 de 1948

De acuerdo con lo dispuesto en el Art. 88 inciso e) del Reglamento en vigencia, designarse a los señores profesores Dres. Luis Merinucci, José Catoggio, Alfredo Sanguinetti, Pascual Agrosó y con la presidencia de la Dra. Leonor S. V. de Collini constituyan la comisión que deberá estudiar el presente trabajo de tesis, dentro del término de veinte días a partir de la fecha. —

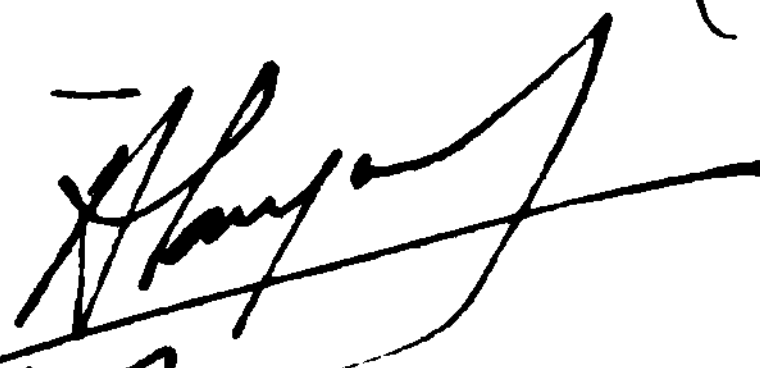
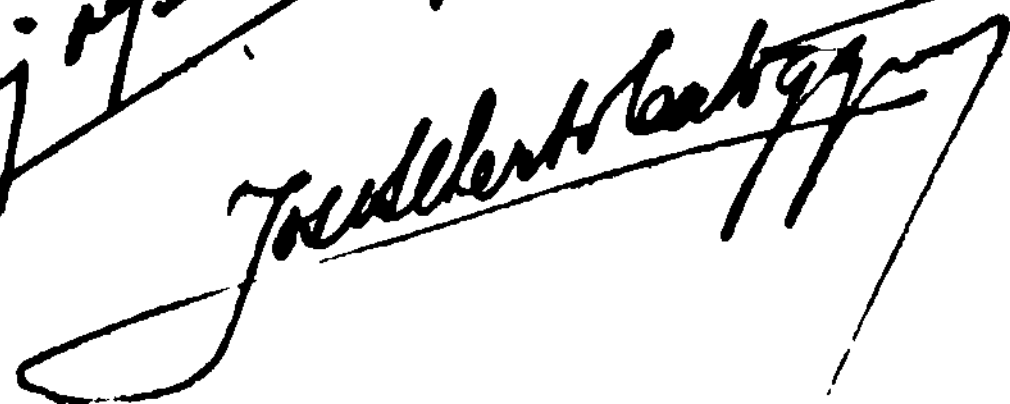
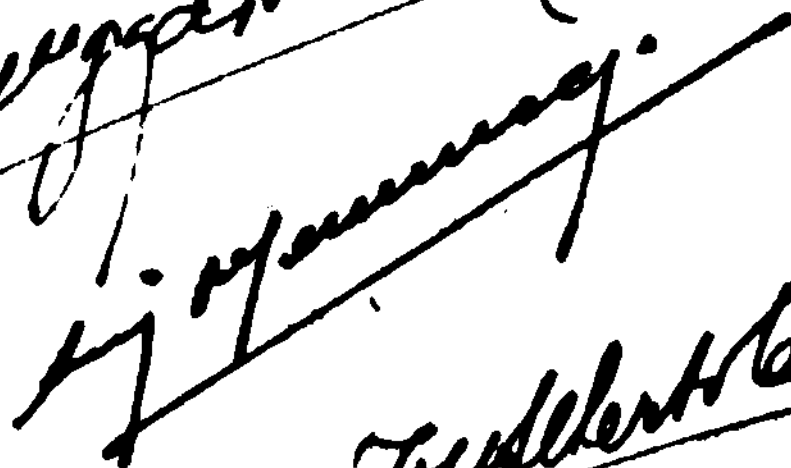
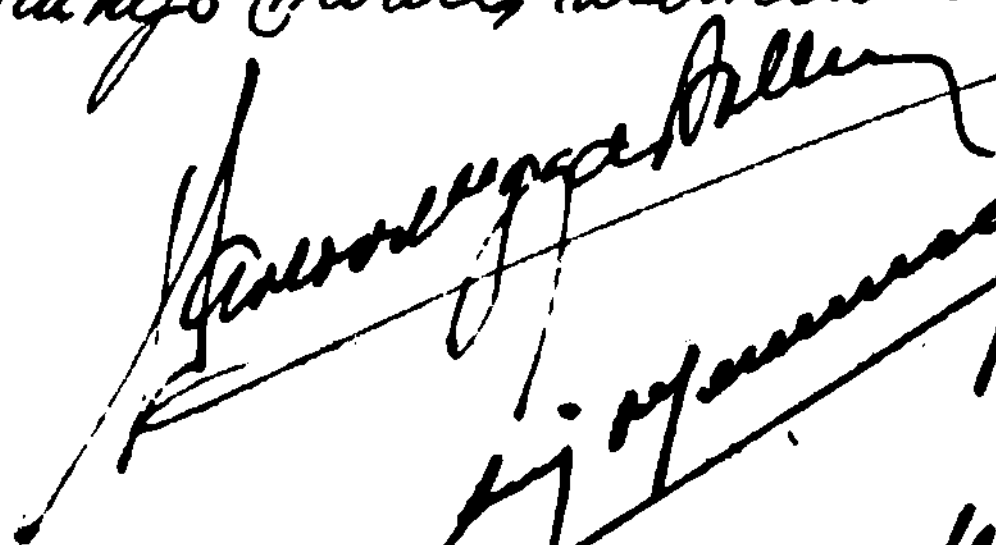
Comandante



La Plata, Abril 10/1948.

Reunido el Jurado para dictaminar la aceptación o rechazo del trabajo de tesis, presentado por el ex-alumno del doctorado en Química; señor Martín E. Roselli, titulado Investigador, de terminación de Tesis Lita, columna en un mineral de wolfram en la mina "San Antonio" departamento de Balen. Pisco de Catamarca, tema oportunamente aprobado por unanimidad de votos, resuelve aprobarlo.

Acto seguido se procede a decretar la calificación que el trabajo merece, resolviendo calificarlo con la nota de Bueno.





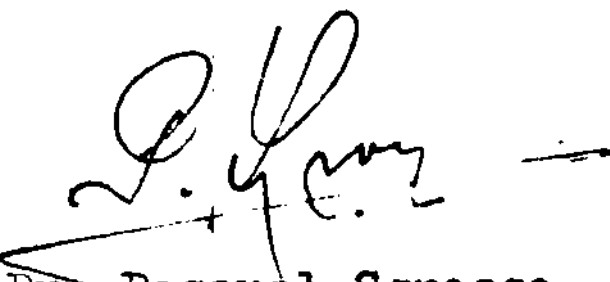
INSTITUTO DEL MUSEO

La Plata, 10 de abril de 1948.-

Señor Delegado Interventor en la
Facultad de Química y Farmacia,
Doctor don CARLOS A. CASTRO.
S/d.

Cúmpleme dirigirme al señor Interventor comunicándole que
estoy de acuerdo con el trabajo de tesis del alumno señor
Roselli y estimo que merece ser aprobado.

Saludo al señor Delegado Interventor con mi consideración
más distinguida,


Dr. Pascual Sgrosso.