

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA



"NUEVO METODO PARA EL ANALISIS RAPIDO
DEL TUNGSTENO EN MINERALES, CONCEN-
TRADOS Y PRODUCTOS DE TUNGSTENO".

TESIS PROFESIONAL

invertido
SCHULZE SCHREIBER HERRMANN

Q U I M I C O

1978



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

TESIS 1978 ~~397~~ 397

ADG M.C. 397 (400)
FECHA _____
PROC _____



PRESIDENTE: Alberto Obregón Pérez

VOCAL: Jorge Mencarini Peniche

Jurado asignado originalmente
según el tema

SECRETARIO: José Luis Romero Rojano

1er. SUPLENTE: Sara Obregón Romo

2do. SUPLENTE: Selma Sonia Sosa Sevilla

Sitio donde se desarrolló el tema: Facultad de Química

Nombre completo y firma del sustentante: _____
Schulze Schreiber Herrmann

Nombre completo y firma del asesor del tema: _____
Prof. Alberto Obregón

I N D I C E

- 1.- Introducción y objetivo
- 2.- Historia, formas naturales y aplicaciones del tungsteno
- 3.- Propiedades físicas y químicas del tungsteno
- 4.- Muestreo y ataque de la muestra
- 5.- Métodos standard más conocidos del tungsteno
- 6.- Método propuesto para el análisis del tungsteno
- 7.- Resultados y discusión estadística de los resultados
- 8.- Interpretación de los resultados
- 9.- Conclusiones
- 10.- Revisión bibliográfica y bibliografía
- 11.- Tabla

Introducción y objetivo:

El tungsteno ha adquirido con el tiempo gran importancia por sus diversos usos en superaleaciones y materiales con aplicaciones a altas temperaturas. En México concretamente, ha adquirido mucha - importancia de algunos años atrás, hasta la fecha, siendo manufacturados productos intermedios y finales en el país.

Es de notarse que a pesar de la gran importancia que ha adquirido este elemento, no se ha encontrado un método no instrumental rápido, sencillo y sin errores para la determinación cuantitativa del tungsteno (el método no instrumental más conocido tarda por lo menos tres días).

Fue el objetivo de esta tesis encontrar un método de análisis de tungsteno de tal manera que el tiempo de análisis y manipulación en el mismo disminuyeran considerablemente, pero sin que su exactitud y - precisión se deterioraran.

Historia, formas naturales y aplicaciones del tungsteno:

La historia del tungsteno está muy relacionada con un mineral que se pensaba que contenía estaño y que Wallerius nombraba "Lapidés Stanniferi Spathacie". En Suecia se llamaba al mineral "Tungsten" del sueco "Tung" (pesado) y "Sten" (piedra). Breithaupt nombró al mineral "Wolframit" y el nombre "Wolfram" tiene sus raíces en las palabras alemanas "Wolf" (lobo) y "Rahm" (nata) ya que los mineros de Bohemia y Sajonia obtenían muy bajos rendimientos de estaño de los minerales asociados con el tungsteno, produciéndose una gran cantidad de escoria (nata) rica en estaño.

Fue en 1783 en que los hermanos Elhuyar obtuvieron el metal por reducción con carbón.

El tungsteno se encuentra por lo general en rocas silicosas, granito, pegmatita y tactitas principalmente como tungstato asociado a Fe, Mn, Ca, Cu y Pb en los minerales ferberita (FeWO_4), huebnerita (MnWO_4), wolframita (Mn, FeWO_4) scheelita (CaWO_4) cuproscheelita (Ca, CuWO_4) y Stolzita (PbWO_4). Los minerales del tungsteno se dividen convenientemente según sus sistemas cristalográficos en los grupos de la wolframita y de la scheelita.

El grupo de la wolframita del sistema monoclinico (wolframita, huebnerita y ferberita) tienen un color que va del negro al café rojizo oscuro y tienen una densidad de 7.25 a 7.61.

El grupo de la scheelita (tetragonal) tiene color que vá del café pasando por amarillo hasta blanco y transparente, tiene una densidad de 5.4 a 6.1 y presenta además la propiedad de ser fluorescente bajo luz U.V.. La scheelita pura fluoresce en color azul pero si contiene powelita (CaMoO_4) hasta 1% la fluorescencia es blanca y a más altas concentraciones de molibdeno la coloración va de blanco, crema pasando por amarillo hasta color rosado.

El tungsteno es de mucha importancia en aplicaciones térmicas por su elevada temperatura de fusión y su gran dureza aún a esas temperaturas.

El tungsteno es usado en los filamentos de las lámparas incandescentes y como componente de aleación en herramientas cortadoras de alta velocidad. Aceros con tungsteno también se usan en resortes, válvulas, imanes, bujías y otros productos en que la dureza, tenacidad, resistencia a corrosión y alta temperatura de fusión son necesarios.

El carburo de tungsteno que es muy duro se usa mucho en fresadoras, cortadoras, brocas, etc.

El tungstato de sodio se usa principalmente como mordente, para fibras a prueba de fuego, colorantes y tintas.

Propiedades físicas y químicas del tungsteno:

Propiedades físicas:

Número atómico	74
Peso atómico	183.92
Temp. de fusión	3380°C
Temp. de ebullición	5900°C
Calor específico (20°C)	6.25 Cal/mol
Densidad	19.3 gr./cm ³
ΔH de fusión	44 cal/gr.
ΔH de evap.	1150 cal/gr.
1er. potencial de ionización	7.60 V

Propiedades químicas:

El tungsteno es un elemento de transición del grupo VI a. de la tabla periódica de los elementos. Su configuración electrónica es (Xe) 4f¹⁴5d⁴6s² y sus estados de valencia van del 2 al 6

Los compuestos del tungsteno con estado de oxidación más altos tienen características ácidas y los con estados de oxidación bajos -

tienen propiedades alcalinas. El número de coordinación máximo del tungsteno es de ocho.

El metal es estable en aire a temperaturas ordinarias pero si se calcina se forma el trióxido. Reacciona con Nitrógeno a temperaturas arriba de 1500°C para formar WN_2 . Fluor reacciona con el metal para formar el compuesto volátil WF_6 y el cloro puede reaccionar para formar WCl_6 .

Los ac. fluorhídrico y clorhídrico casi no atacan al tungsteno. Ac. Nítrico o agua regia reacciona sólo sobre la superficie. Ac. Sulfúrico concentrado ataca muy lentamente pero una mezcla de HF y HNO_3 ataca con facilidad. También es atacado el tungsteno por alcalis y carbonatos fundidos así como también por una mezcla de piro sulfato y ac. sulfúrico concentrado.

El tungsteno tiene dos óxidos bien definidos: WO_3 y WO_2 . Existen otros óxidos formulados como W_2O_5 con naturaleza no bien definida.

El trióxido de tungsteno es de color amarillo limón pálido que aumentando la temperatura toma una coloración que va desde el amarillo a anaranjado, funde a 1473°C como líquido verde y hierve a temperaturas mayores que 1750°C . El WO_3 es insoluble en agua y ácidos mine

rales con excepción de HF. Es soluble en alcalis formando tungstatos. El WO_3 se puede reducir con H_2 a WO_2 o W dependiendo de la temperatura. Si se adiciona a una solución de tungstato ácidos minerales se puede producir según las condiciones los ácidos orto y metatungsticos --- $H_2W_4O_{13} \cdot 9H_2O$, el primero como precipitado amarillo

El dióxido WO_2 es de color café y se forma reduciendo controladamente el trióxido. El dióxido de tungsteno es moderadamente soluble en ácidos.

El tungsteno reacciona con todos los halógenos y los compuestos formados se parecen mucho a los compuestos de no metales como el silicio, particularmente en su tendencia a hidrolizarse. El tungsteno forma haluros hexavalentes con fluor, cloro y bromo. Se conocen los siguientes oxihaluros del tungsteno +6 con seguridad: WOF_4 , $WOCl_4$, -- $WOBr_4$ y WO_2Br_2 . La existencia de WO_2F_2 es dudosa. Sólo se conocen los haluros pentavalentes de cloro y bromo y si existen los haluros tetravalentes con cloro y iodo pero no han podido ser aislados oxihaluros tetravalentes. No se han podido sintetizar haluros trivalentes pero si los divalentes de cloro, bromo y iodo.

El tungsteno forma una gran variedad de iso-y heteropoliácidos. De los isopoliácidos del tungsteno se conocen las series de los ortotungstatos $M_2O \cdot WO_3 \cdot nH_2O$, metatungstatos $M_2O \cdot 5WO_3 \cdot nH_2O$ o ---

$5M_2O \cdot 12WO_3 \cdot nH_2O$. Los heteropoliácidos pueden contener varios elementos como átomos centrales tales como fósforo, arsénico, vanadio, iodo, boro o silicio así como por ejemplo: $H_8 [P(W_2O_7)_6] \cdot 20H_2O$, o $H_8 [Si(W_2O_7)_6] \cdot 28H_2O$.

El tungsteno forma dos clases de sulfuros: WS_3 y WS_2 . El primero se sintetiza si se acidifica una solución de tiotungstato con ácido clorhídrico y es parcialmente soluble. El disulfuro se sintetiza fundiendo el trióxido con azufre y carbonato de sodio obteniéndose el dióxido de color gris-negro e insoluble en agua. El tungsteno forma también en soluciones alcalinas con sulfuro toda la serie de tiotungstatos desde Na_2WO_3S hasta Na_2WS_4 de colores muy intensos.

El ácido túngstico y los tungstatos reaccionan con el peróxido de hidrógeno formándose ácidos peroxitúngsticos solubles en medios ácidos oxidantes así como también peroxitungstatos.

Se denomina "azul de tungsteno" a los óxidos de tungsteno que se formulan generalmente como W_2O_5 y W_4O_{11} . No se ha podido caracterizar con precisión este compuesto pero parece ser que es una serie discreta en que el estado de oxidación del tungsteno está entre $W + 6$ y $W + 4$: $nWO_3 \cdot mWO_2$. Se sintetiza el azul de tungsteno reduciendo controladamente el trióxido.

El tungsteno puede disolverse en solución de ac. fluorhídrico produciéndose los iones complejos WO_2F_3^- o WOF_5^- incoloro. Si se disuelve en HCl conc. (12 molar) se producen los iones complejos de los diferentes estados de oxidación de tungsteno con coloraciones muy -- marcadas:

W VI: WO_2Cl_3^- incoloro

W V: WOC_5^{2-} azul

W III: WCl_5^{2-} rojo o $\text{W}_2\text{Cl}_4^{3-}$ verde. (Según el pH y actividad ionica de Cl^-).

El tungsteno también forma complejos con cianuro y tiocianato.

Muestreo y ataque de la muestra:

El muestreo de rocas, minerales y concentrados se efectúa generalmente por métodos conocidos para ese tipo de materiales. Por lo general se quiebra el material hasta un tamaño adecuado para poderse sacar una muestra representativa con una sonda por ejemplo. Esta muestra se muele, tamiza y cuartea hasta que pase por un tamiz de 200 mallas, si es del grupo de la scheelita y 300 mallas si es del grupo de la wolframita obteniéndose una muestra de aproximadamente 10 gr.

El muestreo de metales y aleaciones se efectúa, obteniendo virutas o limaduras. Materiales quebradizos se quiebran en un mortero hasta que pase através de un tamiz de 100 mallas. Se tiene que cuidar de contaminantes de la muestra los que tienen que ser eliminados después.

Hay varias maneras de atacar los minerales de tungsteno. En la literatura se menciona por lo general el ataque con 100 ml. de ácido clorhídrico, evaporación hasta pequeño volumen, nueva adición de 10 ml. de HNO_3 conc. y evaporación hasta pequeño volumen. Scheelita y huebnerita son atacados satisfactoriamente por este método, sin embargo wolframita y ferberita presentan alguna dificultad.

También puede atacarse a los minerales con mezcla ácida HF- HNO_3 y subsecuente evaporación con ac. sulfurico; fusión con carbonato de sodio, peróxido de sodio etc.

El ataque de minerales con piro sulfato de sodio y ac. sulfúrico conc. con subsecuente fusión tiene el inconveniente de que al introducirse una sal alcalina se retarda la precipitación de WO_3 en ácido. Sin embargo se ha encontrado que este método es el más seguro para la completa descomposición de cualquier mineral con la condición de que el ac. sulfúrico no se diluya y que se evite la formación de costras si se atacan minerales del grupo de la wolframita.

El ataque del metal y aleaciones se lleva a cabo lentamente en agua regia pero una mezcla de HNO_3 -HF descompone con facilidad. Metal, carburo y aleaciones de tungsteno se pueden atacar facilmente con una mezcla de HF- H_2O_2 o mejor HNO_3 - H_2O_2 para no introducir aniones indeseables.

Metodos standard más conocidos del tungsteno:

Procedimiento de aplicación general para minerales de tungsteno: (Hillebrand, W. F., Lundell, G.E.F., Bright, H. A., and Hoffman, J.I., Applied Inorganic Analysis, 2nd edn. Wiley, New York, 1953, p. 689).

Este método generalmente es considerado como el método para tercerfas de minerales de tungsteno, concentrados, etc.

"Reactivos:

Solución de cinconina: Disolver 12.5 gr. de cinconina en 100 ml. de ácido clorhídrico (1+1); filtrar la solución.

Solución de lavado de cinconina: Agregar 15 ml. de ácido clorhídrico conc. a 12.5 ml. de la solución de cinconina y diluir a 500 ml. con agua caliente.

Procedimiento:

Moler el mineral en un mortero de ágata hasta 200 mallas. Pasar 1 gr. de la muestra a un vaso (400 ml), agregar 5 ml. de agua y agitar para distribuir bien la muestra. Agregar 100 ml. de ácido clorhídrico

co conc., tapar el vaso, a calentar por 1 hora a 50° - 60° C- agitar ocasionalmente para prevenir la formación de costra. Coger el vaso con pinzas y hervir la solución hasta que el volumen se haya reducido a 50 ml. Entonces remover el polvo de la parte superior del vaso hasta que todo el residuo haya sido atacado. Con mucho cuidado agregar 40 ml. de ácido clorhídrico conc. y 15 ml. de ac. nítrico conc., tapando el vaso para evitar pérdidas por salpicado.

Cuando la reacción se haya calmado, se quita la tapa y - hierve la solución hasta que el volumen se haya reducido a 50 ml. Agregar 5 ml. de ac. nítrico conc., disolver el residuo y hervir la solución hasta que el volumen se haya reducido a alrededor de 12 ml. Agregar - 150 ml. de agua caliente, agitar cuidadosamente y dejar hervir suavemente por 30 minutos. Agregar 5 m l. de solución de cinconina y color la solución sobre un baño de agua hirviendo por 30 min.

Dejar separar el residuo, decantar el líquido através de un papel filtro Whatman No. 540 que contiene una pequeña pulpa de papel filtro, y lavar el residuo 3 o 4 veces por decantación con la solución caliente para lavado de cinconina. Pasar lo mas que sea posible del precipitado al papel (usar un gendarme y papel filtro para remover residuos de

los lados del vaso). Lavar el vaso, papel y precipitado cuidadosamente. Agregar solución de cinconina al filtrado y lavados (A), mezclar cuidadosamente y poner a un lado para estar seguro que la precipitación del tungsteno fue completa. Traspasar el precipitado lavado al vaso original por medio de un chorro de agua; se deberán usar alrededor de 25 ml. Agregar 6 ml. de solución de amoníaco (lo suficiente de estar seguro de que esta en exceso), cubrir el vaso y calentar suavemente la solución por algunos minutos. Lavar las paredes interiores del vaso con solución de amoníaco caliente (1+9) que contiene 1 gr. de cloruro de amonio por 100 ml. Agitar bien la solución, filtrar através del papel antes usado, recoger el filtrado en un vaso (400 ml) y lavar el vaso original, el papel filtro y el residuo con solución caliente amoniacal (1+9). Guardar el residuo (B). Hervir ligeramente el filtrado hasta que la mayor parte de amonio se haya evaporado, entonces agregar 20 ml. de ac. clorhídrico conc. y 10 ml. de ac. nítrico conc. y evaporar la solución a un volumen de 12 ml. Diluir a 150 ml. con agua caliente, agregar 10 ml. de la solución de cinconina, agitar cuidadosamente la solución, digerir a 80° - 90°C por 30 min., dejar enfriar.

Agregar una pequeña cantidad de pulpa de papel filtro, pasar el precipitado a un papel Whatman No. 40 y lavar cuidadosamente con

la solución de lavado de cinconina caliente. Este es el precipitado principal, el que es calcinado con ningún otro precipitado obtenido en pasos posteriores. Mezclar cuidadosamente el filtrado y aguas de lavado (C), poner aparte para asegurar la precipitación completa del tungsteno.

Si el material ha sido completamente descompuesto, cualquier tungsteno retenido en el residuo reservado (B), generalmente está asociado con alumbre y/o fierro. Disolver este residuo por digestión con ac. clorhídrico caliente (1+9); filtrar, y lavar alternadamente con pequeñas cantidades de solución de cloruro de amonio (0.5%) y la solución amoniacal de lavado diluida. El tungsteno (recuperación 1) ahora es precipitado con posteriores tratamientos con ácido y cinconina así como la extracción previa con sol. amoniacal. Cualquier residuo (D) que quede después de los tratamientos con ac. clorhídrico (1+9) y sol. amoniacal por lo general está libre de tungsteno. Puede contener sílice o silicatos no descompuestos, estaño (casiterita) y minerales que contengan niobio y tantalio y que pueden ser examinados como sigue:

Llevar a ignición el papel y residuo (D) a 650°C en un crisol de porcelana, traspasar las cenizas a un crisol de platino y volatilizar la sílice por evaporación con ac. fluorhídrico y ac. sulfúrico. Fundir el resi

duo ya frío con la menor cantidad de carbonato de sodio posible, enfriar y extraer lo fundido con agua. Filtrar, acidular el filtrado con ac. clorhídrico (1+1), hervir para expulsar el CO_2 y analizar por tungsteno agrediendo 5 ml. de reactivo de cinconina, digerir la solución a un lado del baño de vapor por 30 min. y después a temp. ambiente durante la noche. Si aparece un precipitado en esta solución, o en los 2 filtrados apartados (A y C), filtrar por el mismo papel y lavar los precipitados juntados con la solución de lavado de cinconina. Extraer el residuo con la solución amoniacal, precipitar el tungsteno y lavar como se describió en la precipitación anterior (recuperación 2)

Transferir los papeles filtro que contienen el precipitado principal y las recuperaciones (1 y 2) a una cápsula de platino tarada, secar, carbonizar el papel y quemarlo a 600°C hasta que el carbón haya sido destruído, dejar enfriar. Mojar el precipitado con un poco de ac. fluorhídrico, evaporar hasta sequedad para volatilizar toda la sílice, calcinar entonces a 800°C y dejar enfriar en un desecador. Pesar y repetir la calcinación y pesada hasta que se obtenga el peso del trióxido de tungsteno impuro etc.

Examinar el trióxido de tungsteno impuro por contaminantes tales como molibdeno (ver nota), plata, fierro y fósforo:

Fundir el residuo con un poco de carbonato de sodio, extraer el fundido ya frio con agua, filtrar la solución através de un papel filtro Whatman No. 540 y lavar el residuo con una solución caliente de -- carbonato de sodio (1%) y posteriormente con agua caliente. Guardar el filtrado. Carbonizar el papel y calcinar el residuo a 800°C repitiendo la operación. Combinar los filtrados y poner aparte. Quemar el papel bien lavado, calcinar el residuo, enfriar, pesar y deducir el peso del trióxido de tungsteno impuro.

Si se sospecha la presencia de plata, digerir el primer residuo insoluble en amoniaco, filtrar el residuo y proceder a calcinar y refundir con carbonato de sodio. Tratar el filtrado amoniacal con sulfuro de amonio, recuperar cualquier precipitado y calcinarlo con el obtenido de los extractos acuosos combinados.

Acidificar los extractos acuosos, hervir para expeler todo CO_2 , y entonces agregar un exceso de amoniaco. Normalmente no queda ningún precipitado y de lo contrario es recuperado por filtración, lavado y calcinación y el peso se deduce del trióxido de tungsteno impuro. Agregar 3 a 5 gr. de ac. tartarico a la solución clara amoniacal, saturar con sulfuro de hidrógeno, acidular la solución con ac. sulfúrico (1+1), después agregar suficiente ácido para que la concentración de ac. sulfúrico sea -

(1+99). Digerir por 1 hora a 50° a 60° C y después filtrar la solución a través de un papel filtro Whatman No. 540. Lavar el precipitado con agua sulfhídrica que contenga 5 gr. de ac. tartarico y 5 ml. de ac. sulfúrico conc. por litro.

Guardar el filtrado si se van a hacer pruebas para fósforo y vanadio. Para quitar cualquier contaminación de tungsteno de los sulfuros, disolver el precipitado en ac. nítrico diluido caliente que contenga una pequeña cantidad de bromo, hervir para volatilizar el bromo, agregar 1 a 2 gr. de ac. tartárico y entonces hacer la solución amoniacal. Nuevamente saturar la solución con sulfuro de hidrógeno y tratar como anteriormente. Finalmente calcinar a 600° C, enfriar, pesar y deducir el peso del trióxido de tungsteno impuro. Calcular el por ciento de trióxido de tungsteno en la muestra.

Nota:

Si se encuentra molibdeno presente, un poco va a precipitar con el ac. tungstico y no puede ser separado por volatilización sin alguna pérdida de tungsteno. Si se encuentran cantidades apreciables de molibdeno presentes, la solución debe dejarse en reposo durante por lo menos 24 hrs. antes de la filtración ya que el molibdeno tiende a retardar la precipitación de tungsteno."

Otro método comunmente empleado:

Precipitación con cinconina/benzoina α -Oxima. A.S.T.M.

Chemical Analysis of Metals, 1964, pag. 123.

Método propuesto para el análisis de tungsteno.

Se pesa 0.5 gr. de muestra (325 mallas) y se transfiere en un matraz Erlenmeyer de 250 ml. de boca ancha.

En caso de minerales de tungsteno se añaden 3 gr. de sulfato de sodio anhídrido y 5-10 ml. de ac. sulfúrico conc. y se lleva a humos prime ro sobre una flama débil y después de que haya disminuído la reacción so bre una flama fuerte hasta que el fundido esté en completa calma. Se dis tribuye bien el fundido en el fondo del matraz hasta que solidifique para -- evitar rompimiento del matraz. Una vez frfo se añaden 15 ml. de agua desti l ada, 3 ml. de agua oxigenada al 30% y 2 ml. de ac. sulfúrico 1:1. Se agi ta con cuidado hasta que se haya disuelto todo el fundido (más o menos du r ante 15 min.). Después se filtra por un papel Whatman No. 41 cuidando que é ste no se llene demasiado para que no haya pé rdidas debido a la efe r ve s e n ci a. Se lava repetidas veces con una solución al 5% de agua oxigena da recibiendo todo el filtrado en un matraz de 250 ml. de boca ancha. Des pués se lleva el filtrado hasta pequeño volumen tapando el matraz con un vid r io de reloj para evitar pé rdidas debido a la efe r ve s e n ci a. Entonces se l leva a humos con subsecuente fusión. Una vez frfo se añaden 20 ml. de agua destilada, 20 ml. de ac. clorhídrico conc. y 5 ml. de ac. nítrico conc. y se dig iere sobre una parrilla hasta un volumen de 15-20 ml. Después se

añaden 20 ml. de agua dest. caliente, 3 ml. de solución de cinconina (12.5 gr. de cinconina en 100 ml. de ac. clorhídrico 1:1) y se da un pequeño hervor. Se deja durante por lo menos 5 hrs. (preferentemente durante la noche) en reposo para que la precipitación sea cuantitativa. Se filtra através de un filtro Whatman No. -42 (sin cenizas) y se lava el precipitado cuidadosamente con ac. clorhídrico al 5% y solución lavadora de cinconina (25 ml. de solución de cinconina aforados a 500 ml.) en forma alternada hasta que el filtrado ya no de reacción positiva con SCN^- y BaCl_2 (3-4 hrs. de lavado). Después se transfiere el precipitado con el papel a un crisol de platino tarado se quema el papel, se calcina el precipitado a $700-800^\circ\text{C}$ y se deja enfriar y se pesa. Después se añaden unas cuantas gotas de ac. fluorhídrico al precipitado, se evapora hasta sequedad dos veces para volatilizar toda la sílice, se calcina nuevamente a $700-800^\circ\text{C}$ y se pesa el tungsteno como trióxido.

Por lo general el trióxido de tungsteno todavía lleva una pequeña cantidad de impurezas las que se pueden determinar según cualquiera de los métodos standard lo indican.

Resultados y discusión estadística de los resultados:

Para determinar si el método propuesto es válido y no tiene errores se comparó con uno de los métodos standard y se determinó su exactitud y precisión por análisis estadístico. Se analizaron 27 muestras de minerales tanto del grupo de la scheelita como de la wolframita con diferentes leyes por duplicado y se obtuvo una tabla general (ver tabla al final).

Exactitud del método:

De los datos se determinó el promedio de las diferencias de los promedios de cada método para cada muestra y se encontró que $\Delta \bar{x} = +0.06\%$ con una significancia mayor que 80% . El rango de exactitud del método con un nivel de confianza del 99.5% está entre los valores: $-0.13\% < \Delta \bar{x}_p < +0.25\%$. Lo anterior indica que el método no tiene un error metodológico significativo si se considera una desviación de $\pm 0.25\%$ de valor real dentro de los límites aceptables para un método standard.

Precisión del método:

También se determinaron la precisión tanto del método propuesto como del método standard y se encontró que el método propuesto es significativamente más preciso que el método standard (según el criterio F) con $F_{26,24} = 1.60$ y probabilidad menor del 95% de que la precisión de

los dos métodos sea diferente. El intervalo de precisión del método propuesto es de $-0.09\% < \bar{x}_p < +0.09\%$ y para el método standard es de $-0.10\% < \bar{x}_c < +0.10\%$ con un nivel de significancia del 99.5% en ambos casos o sea dentro de los límites aceptables para un método standard.

Tomando en cuenta los anteriores resultados y combinando los efectos de precisión y de exactitud de los dos métodos se puede calcular el intervalo en el que cae el promedio de un análisis por duplicado por el nuevo método con probabilidad combinada del 98.5%:

$-0.13\% - 0.09\% - 0.10\% < \bar{x}_p - \text{valor real} < +0.13\% - 0.09\% - 0.10\%$;
 $-0.32\% < \bar{x}_p - \text{valor real} < +0.44\%$ lo cual significa que tomando en cuenta todos los efectos de variación (metodológicos como aleatorios) el método propuesto cae fuera del intervalo $\pm 0.25\%$ de desviación del valor real con confianza del 98.5% sin embargo si cae dentro del intervalo de $\pm 0.5\%$. Por otro lado si se toman los niveles de significancia más convenientes (para la exactitud de 90%, precisión del método standard 90% y precisión del nuevo método como 95%) se obtiene un nivel combinado de significancia del 77% para un intervalo dentro del que se encuentran los resultados de $-0.13\% < \bar{x}_p - \text{valor real} < +0.25\%$.

De igual manera puede hacerse un análisis para cada grupo de minerales y compararse entre ellos:

Grupo de la scheelita:-

Exactitud:-

$$\overline{\Delta X} = +0.11\% \text{ con confianza mayor de } 80\%$$

Intervalo de exactitud para un 99.5% de confianza:

$$+0.11\% - 0.28\% < \overline{\Delta X}_P < +0.11\% + 0.28\%$$

$$-0.17\% < \overline{\Delta X}_P < +0.39\%$$

Precisión:

$$F = \frac{0.19^2}{0.15^2} = \frac{0.04}{0.02} = 1.60$$

Con confianza menor del 95%, de que el método propuesto es más preciso que el standard de comparación.

Intervalo de precisión del método propuesto con 99.5% de confianza:

$$-0.10\% < \overline{x}_P < +0.10\%$$

Intervalo de precisión del método standard de comparación con confianza del 99.5%:

$$-0.13\% < \bar{x}_c < +0.13\%$$

Intervalo combinado con probabilidad de 98.5% de que el valor real se encuentre en ese intervalo:

$$-0.29\% < \bar{x}_p \quad \text{-valor real} \quad < \quad +0.73\%$$

Para el grupo de la wolframita los datos calculados correspondientes son:-

Exactitud:-

$$\overline{\Delta x} = -0.07\% \text{ con confianza mayor del } 80\%$$

Intervalo de exactitud del método propuesto con confianza de 99.5%:-

$$-0.07\% \quad -0.21\% < \Delta \bar{x}_p < \quad 0.07\% + 0.28\%$$

$$-0.28\% < \bar{x}_p < +0.14\%$$

Intervalo de precisión del método propuesto con confianza del 99.5%:-

$$-0.25\% < \bar{x}_p < +0.25\%$$

Precisión:

$F=1.65$ con probabilidad menor del 95% de que el método propuesto es más preciso.

Intervalo de precisión del método standard de comparación con confianza del 99.5%:-

$$-0.24\% < \bar{x}_c < +0.24\%$$

Intervalo combinado de exactitud y de precisión de los dos métodos con probabilidad del 98.5% de que el valor real cae en ese intervalo si se analiza por el nuevo método:

$$-0.07\% - 0.25\% - 0.24\% < \bar{x}_p - \text{Valor real} < -0.07\% + 0.25\% + 0.24\%$$

$$-0.77\% < \bar{x}_p - \text{valor real} < +0.73\%$$

En todos los anteriores cálculos se supone que el método standard de comparación es exacto.

Es de notarse que para un número de datos pequeño como con el grupo de la wolframita los intervalos de confianza aumentan y que para dos grupos de datos con F 's similares o iguales pero con diferente número de datos el intervalo del grupo con menos datos es mayor que para el grupo con más datos. Ya que para el grupo de la scheelita hay más datos

disponibles los intervalos de confianza para este grupo son apreciablemente menores que para el grupo de la wolframita siendo probablemente en realidad los intervalos muy similares si se considera una población de datos suficientemente grande para cada grupo.

Lo anterior puede notarse muy bien si se comparan los intervalos de precisión de los dos métodos para el grupo de la wolframita resultando un intervalo mayor para aquel método que según el criterio -- F (comparación de muestras con diferentes grados de libertad) es más exacto debido a que hay más datos disponibles.

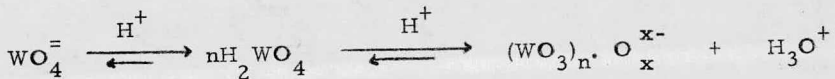
Lo anterior resulta por el hecho de que se aplica la distribución t de Student para pequeño número de grados de libertad y se puede caer en el error de comparar muestras con diferentes grados de libertad según su intervalo de confianza.

Interpretación de los resultados:

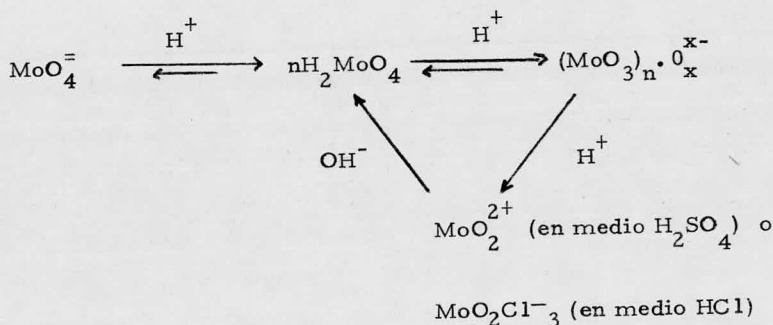
Se encontró en cuanto a la exactitud del método que éste presenta resultados un poco elevados respecto al método standard de comparación. Este hecho puede tener varias causas:

a:- Coprecipitación de impurezas:

El precipitado amorfo de la sol de trióxido de tungsteno se forma através de un mecanismo de polimerización de unidades de WO_4^{2-} o H_2WO_4 según el medio por la siguiente reacción simplificada:



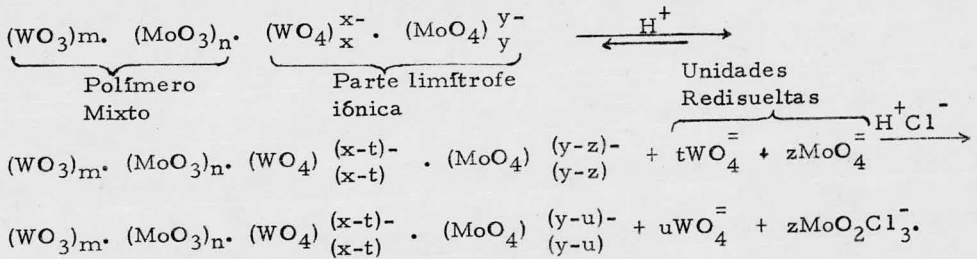
Existen varios elementos cuyos óxidos presentan propiedades isomorfas al tungsteno siendo los principales los oxidos de Mo principalmente; vanadio, titanio, tantalio, y niobio (de los que V, Ti, Ta y Nb por lo general no acompañan al tungsteno en la naturaleza en cantidades apreciables). Estos oxidos presentan reacción similar al tungsteno a pH cercano a 7 sin embargo si se aumenta la acidez aún más se vuelven a redisolver (aún en presencia de cinchonina) como, por ejemplo iones molibdenilo o iones complejos según el medio por la siguiente reacción simplificada para el molibdeno:



MoO_2^{2+} : ion molibdenilo

Por lo tanto para efectuar una precipitación adecuada del tungsteno se tiene que cuidar que el pH sea suficientemente ácido ya que en caso contrario puede el tungsteno ser substituído en la malla polimérica por molibdeno obteniéndose un polímero mixto de tipo: $(\text{WO}_3)_m \cdot (\text{MoO}_3)_n \cdot \text{O}_x^{x-}$ del que una vez formado ya no se redissuelve el MoO_3 aún acidulando la solución. La coprecipitación de WO_3 con cinconina es muy selectiva si se hace adecuadamente, sin embargo en ninguno de los métodos anteriores la separación de tungsteno y de molibdeno es cuantitativa si se efectúa una sola precipitación y si la cantidad de molibdeno es considerable (más del 5%). Por lo anterior existe por lo tanto una diferencia metodológica básica y posible fuente de error considerables respecto a los métodos standard.

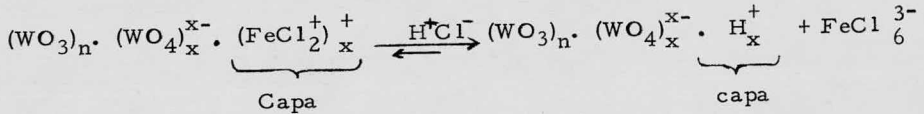
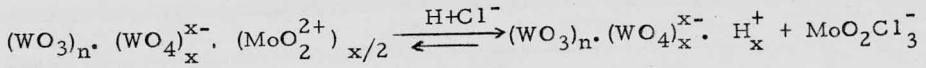
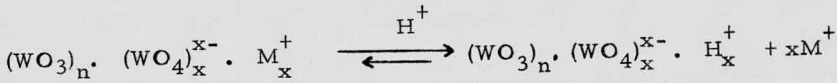
El hecho de que una vez formado el polímero mixto de WO_3 . MoO_3 éste ya no se descomponga aún aumentando la acidez para formar un polímero puro de WO_3 se puede explicar debido a que nada más un pequeño número de unidades monoméricas limitrofes con carga iónica están en equilibrio dinámico con la solución según la reacción:



Los minerales del grupo de la scheelita vienen acompañados por lo general por una cantidad considerable de molibdeno (para minerales mexicanos en promedio 2 a 3%) y por otro lado los minerales del grupo de la wolframita sólo contienen muy poco molibdeno (menos del 0,5%). De los datos se puede observar que el grupo de la scheelita presenta resultados un poco elevados respecto al método standard a diferencia de los datos del grupo de la wolframita. Este hecho puede explicarse en gran medida por los argumentos antes mencionados ya que en el método propuesto sólo se efectúa una sola precipitación de trióxido y por lo tanto la separación no es completa.

B:- Coprecipitación de impurezas por absorción:

Es bien sabido que el trióxido de tungsteno precipitado de solución acuosa en medio ácido es una sol con carga negativa. Esto se debe a que si se forma el polímero del ácido tungstico (H_2WO_4) en su parte limitrofe existen unidades monoméricas de WO_4^- que ya no alcanzaron a polimerizarse con otras unidades monoméricas, formándose entonces una capa contraiónica de carga positiva con especies adsorbidas tales como H^+ , Fe^{3+} no suficientemente acomplejado con por ej. Cl^- ($FeCl_2^+$); Mn no suficientemente acomplejado, así como también estaño, molibdeno, titanio etc., como especies iónicas con carga positiva. Esta capa contraiónica puede constituir una impureza considerable si son adsorbidos iones de metales tales como los antes mencionados, si se efectúa la precipitación en soluciones que contienen estos iones como por lo general sucede. Sin embargo este error puede eliminarse totalmente ya que estas reacciones de adsorción por lo general son reversibles si se modifican las condiciones del medio con por ejemplo aumento de acidez o de la actividad de un ion acomplejante tal como el ion cloruro:



contraionica

contraionica

De lo anterior puede por lo tanto concluirse que para efectuar una precipitación adecuada del trióxido de tungsteno el medio tiene que tener una acidez y actividad iónica de ciertos aniones acomplejantes adecuados y que no existe ningún motivo por el cual no pueda efectuarse la precipitación en una solución ácida que contenga iones como por ejemplo de hierro, manganeso, estaño, molibdeno (en cantidad no muy elevada) - etc., tal como lo demuestran los datos del grupo de la wolframita que contiene por lo menos 10 a 20 % de la suma de hierro y manganeso. Por lo anterior existe por lo tanto una gran diferencia metodológica respecto a los demás métodos ya que no se eliminan los anteriores elementos en un paso intermedio como sus hidróxidos, sino que se efectúa una precipitación del trióxido en presencia de los anteriores iones solubles y además no hay argumento que indique un error metodológico como se puede ver de los datos.

c:- Pérdida por manipulaciones:

Es obvio que el método propuesto es considerablemente más sencillo y que presenta mucho menos pasos de manipulación de los cuales pueda surgir error por pérdidas de material, factor al que se puede atribuir sobre todo el incremento de precisión del método propuesto y también el hecho de que los resultados estén un poco elevados. Aquí debe mencionarse también la simplificación sin efectos negativos sobre la calidad del análisis, muy útil sobre todo para trabajos en serie y de rutina ya que hay una disminución considerable de esfuerzo y de tiempo.

Conclusiones:

El objetivo de esta tesis consistió principalmente en encontrar un método no instrumental rápido y sencillo para el análisis del tungsteno sin que la calidad del análisis se deteriorara. Se puede afirmar que este objetivo fue alcanzado en gran medida.

Para lograr el objetivo se aprovechó una propiedad del tungsteno muy poco conocida y mencionada en la literatura (se hizo una revisión bibliográfica completa en las principales publicaciones periódicas y tratados de Química analítica para asegurarse de que no se utilizó anteriormente esta propiedad en el análisis del tungsteno) y que es la de formar en medios ácidos oxidantes (agua oxigenada), ácidos peroxitúngsticos completamente solubles, propiedad que se aprovechó para separarlo de todos los elementos insolubles en medios ácidos, para posterior precipitación del trióxido en el mismo medio después de haber eliminado el agua oxigenada por evaporación.

El hecho de que el tungsteno se pueda disolver como ácido peroxitúngstico en medio ácido es de gran importancia ya que todas las demás formas significan la introducción de complejantes tales como ion fluoruro, tartrato etc. que son más difíciles de eliminar y que en un pa-

so subsecuente pueden presentar problemas. Precisamente el hecho de disolución cuantitativa del tungsteno en medio ácido y la eliminación cuantitativa de todos los insolubles en el mismo medio en el que más adelante se efectúa la precipitación es el fundamento del análisis y la razón de su sencillez.

Esta propiedad puede aprovecharse además también para efectuar una gran variedad de separaciones que por otro método resultan ser más laboriosas y complicadas tales como la separación de sulfato de bario para la determinación de sulfatos, sílice para la determinación de silicio en ferrotungsteno por ejemplo y muchas otras precipitaciones o reacciones colorimétricas en medio ácido oxidante que no sean enmascaradas por agua oxigenada o ac. peroxitúngstico.

Se hicieron muchos trabajos experimentales antes de proponer el método anterior pero en su mayoría con resultados negativos. Además se trató de encontrar una titulación selectiva del tungsteno en solución homogénea ácida. Hasta la fecha no se conoce un método titrimétrico satisfactorio para la determinación del tungsteno. En este campo se trató sobre todo de encontrar un método de oxidación-reducción pero las condiciones bajo las cuales se disuelve el tungsteno en medios ácidos resultan ya sea muy extremas (ac. clorhídrico 12 molar) o el medio interfiere en una forma inapropiada (ac. fluorhídrico, ac. tartárico etc.)

También se hicieron trabajos experimentales sobre una posible extracción selectiva del tungsteno de soluciones homogéneas como ac. peroxitungstico variando ciertos parámetros como por ejemplo el pH, llegándose a la conclusión de que seguramente si es posible encontrar un método tal, pero que estaba fuera del alcance de esta tesis encontrarlo.

Es de observarse que el ácido peroxitungstico así como los -- peroxitungstos han sido muy poco investigados ya que existe muy poca literatura sobre ellos y que por lo tanto se abre un campo muy nuevo y extenso para futuras investigaciones sobre todo con probable aplicación industrial de sus propiedades.

Revisión bibliográfica y bibliografía:

Se hizo una revisión bibliográfica exhaustiva para determinar si ya anteriormente se había propuesto un método similar para el análisis de tungsteno en las principales publicaciones periódicas, tratados y tesis de química general y analítica sin encontrarse algún método descrito que tuviera características similares.

La revisión bibliográfica se hizo en los siguientes documentos:

Analytical Abstracts (completo)

Analytical Chemistry (completo)

Analytical Chimia Acta (completo)

Chemical Abstracts (desde 1933 hasta la fecha)

Talanta (completo)

Tratados:

ASTM Chemical Analysis of Metals. American Society for testing Materials, Philadelphia, 1964.

Gmelins Handbuch der Anorg. Chemie 8. Auflage Wolfram.

Verlag Chemie GMBH. Weinheim/Bergstrasse u. Berlin 1933.

(La literatura es tomada en cuenta hasta 1933)

Hillebrand, W.F., Lundell, G.E.F., Bright, H.A., and Hoffman, J.I., Applied Inorganic Analysis, 2nd. edn. Wiley, New York, 1953.

Vogel, A.I. Quantitative Inorganic Analysis 3rd. edn. Wiley, New York 1966.

Tesis:

Angeles García, B.S., Química Analítica del Tungsteno 1975.

Bibliografía:

Fritz, J.S., Schenk, G.H. Quantitative Analytical Chemistry. 3rd. edn. Allyn and Bacon Inc. 1973.

Ellwell, W.L. T., and Wood, D.F., Analytical Chemistry of Molybdenum and Tungsten. Pergamon Press. Oxford 1971.

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie 8. Auflage. Mo-libdaen. Verlag Chemie. GMBH. Berlin 1935.

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. 8 Auflage. -- Wolfram. Verlag Chemie, GMBH., Berlin. 1933.

Langes Handbook of Chemistry 11th. edn. Edited by Dean, J.
A., Mc Graw Hill Book Company 1973.

Grupo de la scheelita

Conc. 60-70%

x_{1c}	x_{2c}	\bar{x}_c	s_c	x_{1p}	x_{2p}	\bar{x}_p	s_p	$\Delta \bar{x}$
65.76	65.82	65.79	0.04	66.25	66.31	66.28	0.04	+0.49
65.33	64.91	65.12	0.30	65.55	65.23	65.39	0.23	+0.27
62.06	62.68	62.37	0.44	62.06	62.66	62.36	0.42	-0.01
60.90	60.51	60.71	0.28	61.41	61.23	61.32	0.13	+0.61
60.30	61.00	60.65	0.49	60.05	60.14	60.10	0.06	-0.55
60.30	60.31	60.31	0.01	60.44	60.45	60.45	0.01	+0.14
			$\bar{s}_c = 0.26$				$\bar{s}_p = 0.15, \Delta \bar{x} = +0.16$	
								$\frac{\bar{s}}{\Delta x} = 0.41$

Scheelita 50-60%

59.45	59.18	59.32	0.19	59.70	59.78	59.74	0.06	+0.42
59.26	59.18	59.22	0.06	59.11	59.07	59.09	0.03	-0.13
58.71	58.88	58.80	0.12	59.02	58.92	58.97	0.07	+0.17
			$\bar{s}_c = 0.12$				$\bar{s}_p = 0.05, \Delta \bar{x} = +0.02$	
								$\frac{\bar{s}}{\Delta x} = 0.21$

Scheelita 40-50%

46.70	46.98	46.84	0.20	47.00	47.26	47.13	0.18	+0.29
45.60	45.82	45.71	0.16	45.51	45.86	45.69	0.25	-0.02
42.84	42.90	42.87	0.04	42.66	42.43	42.55	0.16	-0.32
42.52	42.84	42.68	0.23	42.83	43.00	42.92	0.12	+0.24
41.62	41.62	41.62	0.00	41.80	41.59	41.70	0.15	+0.08
40.57	40.58	40.58	0.01	39.53	39.74	39.64	0.15	-0.94
			$\bar{s}_c = 0.11$				$\bar{s}_p = 0.17, \Delta \bar{x} = -0.11$	

Scheelita 30-40%

39.74	39.84	39.79	0.07	39.85	39.60	39.73	0.18	-0.06
38.37	38.48	38.43	0.08	38.80	38.66	38.73	0.10	+0.30
36.07	36.49	36.28	0.30	37.34	36.89	37.12	0.32	+0.84
33.57	32.78	33.18	0.56	33.48	33.25	33.37	0.16	+0.19
			$\bar{s}_c = 0.25$				$\bar{s}_p = 0.19, \Delta \bar{x} = +0.32$	
								$\frac{\bar{s}}{\Delta x} = 0.38$
			$\bar{s}_{c, sch} = 0.19$				$\bar{s}_{p, sch} = 0.15$	

$\Delta \bar{x}_{sch} = +0.11$; $\frac{\bar{s}}{\Delta \bar{x}, sch} = 0.41$

Grupo de la wolframita

Wolframita 40-50%

x_{1c}	x_{2c}	\bar{x}_c	s_c	x_{1p}	x_{2p}	\bar{x}_p	s_p	$\Delta \bar{x}$
43.52	43.70	43.61	0.13	43.73				+0.12
41.32	41.46	41.39	0.10	41.39	41.29	41.34	0.07	-0.05
			$\bar{s}_c = 0.12$				$\bar{s}_p = \dots, \Delta \bar{x} = +0.04$	
								$\frac{\bar{s}}{\Delta \bar{x}} = 0.12$

Wolframita 30-40%

36.86	36.91	36.89	0.04	36.62	36.94	36.78	0.23	-0.11
35.62	35.82	35.72	0.14	35.48	35.57	35.53	0.06	-0.19
33.51	34.42	33.97	0.64	33.91	33.89	33.90	0.01	-0.07
33.79	33.63	33.71	0.11	33.85	33.65	33.75	0.14	+0.04
33.65	33.85	33.75	0.14	33.63	33.17	33.40	0.33	-0.35
			$\bar{s}_c = 0.21$				$\bar{s}_p = 0.15, \Delta \bar{x} = -0.14$	
								$\frac{\bar{s}}{\Delta \bar{x}} = 0.15$

Wolframita 20-30%

28.15	28.30	28.23	0.11	28.32				+0.09
			$\bar{s}_{c, wol} = 0.18$				$\bar{s}_{p, wol} = 0.14$	
								$\frac{\bar{s}}{\Delta \bar{x}} = -0.07$; $\bar{s}_{\Delta \bar{x}, wol} = 0.16$

Para todos los datos de la tabla:

$\bar{s}_{c, tot.} = 0.19\%$, $\bar{s}_{p, tot.} = 0.15\%$, $\Delta \bar{x}_{tot.} = +0.06\%$ y $\frac{\bar{s}}{\Delta \bar{x}}_{tot.} = 0.34\%$