



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE  
MEXICO

---

FACULTAD DE QUIMICA

2

QUIMICA ANALITICA DEL TANTALO  
(MONOGRAFIA)

GUILLERMO ARVIZU GONZALEZ

39

QUIMICO

1976  
-1978-

1976



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

AS                       
DE M. 90 37  
SCHA                       
PAGE                       
S                     



## JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA

PRESIDENTE : : PROFR. : MANUEL GAVALDON MONT.

VOCAL : PROFR. : CARLOS KOBEH HEDERE.

SECRETARIO : PROFR. : ALBERTO OBREGON PEREZ.

1er. SUPLENTE : PROFR. : CARLOS ROMO MEDRANO.

2do. SUPLENTE : PROFR. : ARTURO PEREZ ALONSO.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

BIBLIOTECAS DE : LA FACULTAD DE QUIMICA, INSTITUTO DE QUIMI-  
CA E INSTITUTO DE GEOLOGIA.

SUSTENTANTE : GUILLERMO ARVIZU GONZALEZ

ASESOR DEL TEMA : ING. ALBERTO OBREGON PEREZ

A MIS PADRES:

EJEMPLO DE DEDICACION, EMPEÑO,  
CARIÑO Y BONDAD.

A TI, BEATRIZ :

GRACIAS A TU AMOR Y APOYO

A MIS HERMANOS:

EJEMPLO DE UNION Y HERMANDAD

A LA FACULTAD DE QUIMICA :

POR ESOS INNUMERABLES GRATOS RECUERDOS.

A MIS MAESTROS Y AMIGOS :

POR LO QUE CONVIVIMOS JUNTOS.

AL HONORABLE JURADO.

AL ING. ALBERTO OBREGON PEREZ.

## INDICE

	Página
INTRODUCCION :	01
GENERALIDADES :	02
-Estructura :	02
-Propiedades :	03
-Obtención :	06
-Compuestos :	07
-Aplicaciones :	09
SEPARACION CUANTITATIVA :	11
-Silicio y óxidos de estaño :	11
-De metales del grupo del sulfuro de hidrógeno :	13
-De metales del grupo del sulfuro de amonio :	15
-Precipitación cupferrón :	17
-Del zirconio::	17
-De zirconio, fierro, manganeso, cromo, berilio. :	18
-De tungsteno :	19
-De titanio :	22
-Tántalo del niobio :	29
DETERMINACION GRAVIMETRICA :	40
-Los pentóxidos hidratados :	40
-Los complejos del ácido tánico :	41

	Página
-Precipitación con el cupferrón :	44
DETERMINACION VOLUMETRICA :	45
-Determinación oxidimétrica :	45
-Determinación acidimétrica :	46
DETECCION EN MINERALES :	47
-Detección del niobio y del tántalo :	47
-Identificación separada del niobio y del tántalo :	49
DETERMINACIONES EN METALES Y ALEACIONES :	54
-En la tantalita y en la columbita :	54
-En metales con poca cantidad de cloruros :	57
-En ferrotantalato y ferroniobato :	59
-En aceros y aleaciones magnéticas permanentes :	59
DETERMINACION DE IMPUREZAS :	61
ANALISIS DE TANTALITA Y COLUMBITA :	62
BIBLIOGRAFIA :	64
VOLUMENES DEL ANALYTICAL ABSTRACTS CONSULTADOS :	67

## INTRODUCCION

Gracias a la gran iniciativa que tuvieron algunos - profesores de esta facultad, de formar una colección de monografías sobre el análisis de los elementos que componen la - Tabla Periódica, se hizo posible la realización de este trabajo.

El tántalo o tantalio (como es llamado en algunas - partes de España), es el elemento que le tocó en turno en esta monografía y es uno de los primeros de la nueva colección que se está formando.

Este trabajo fue estructurado de la siguiente manera:

1) Se hizo una revisión exhaustiva de los métodos - analíticos para la determinación del tántalo, en el ANALYTICAL ABSTRACTS de diez años a la fecha. (Resumen en la Bi-bliografía).

2) Se tomaron en cuenta los métodos generales de -- las publicaciones y libros sobre química analítica de los - elementos.

3) Se resumieron los principales métodos actuales, - que son posibles de realizar en cualquier laboratorio de ins-tituciones superiores.

GUILLERMO ARVIZU GONZALEZ

## I.- GENERALIDADES SOBRE EL TANTALO

Descubierto en 1802 por Ekeberg, discípulo de Berzelius, en las "Tierras de Ytria" en forma de óxido, al que -- llamó "óxido de tántalo". En un principio fue confundido -- con el niobio, pero Wöller, Rose y otros investigadores en -- 1844 lo llegaron a diferenciar y de modo definitivo en 1865, Saint-Claire, Deville y Trust.

El tántalo, al igual que el niobio, forma parte de algunos minerales raros, como la columbita  $\text{Fe}(\text{NbO}_3)_2$ , y la -- tantalita  $\text{Fe}(\text{TaO}_3)_2$  o en mezclas de ambos, puesto que siempre están en asociación y sus pentóxidos reemplazan al otro -- en sus minerales, en todas proporciones. También van asocia -- dos a la Fergusonita, Sansarskita, Policrasa, Pirocloro y la Hexonita, de los cuales existen yacimientos en Australia, Es -- tados Unidos de América y en Brasil. La cantidad relativa -- del niobio y del tántalo juntos en la corteza terrestre es -- de 0.003 %.

### ESTRUCTURA.-

a) Cristalina.- Redes cristalinas atómicas con empa -- que cúbico centradas en el cubo y coordinación 8.

b) Iónica.- Los iones quinquepositivos están despro -- vistos de todos los electrones exteriores de subpisos "s" y -- "d". El tántalo +5 es incoloro.

## PROPIEDADES.-

a) Físicas.- Es difícil de preparar puro y en general se usa ligado con otros metales, a los que comunica excelentes propiedades. Es superconductor de la electricidad a bajas temperaturas, es muy maleable y dúctil.

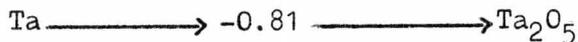
Símbolo y fórmula	Ta
Número atómico	73
Configuración electrónica	$5d^3, 6s^2$
Color	Blanco grisáceo
Peso atómico	180.95
Peso específico	10.69
Volumen atómico ( $\text{cm}^3/\text{átomogramo}$ )	10.89
Punto de fusión	$2996^\circ$
Punto de ebullición	$5300^\circ$ (?)
Calor específico (cal/gr)	$0.036$ ( $0^\circ$ )
Calor de sublimación (Kcal/átomogramo)	185.5
Dilatación lineal (coef. $\times 10^6$ )	6.5
Conductividad térmica ( $\text{cal}/\text{cm}^2 \cdot \text{cm} \cdot \text{seg.}$ )	$0.130$ ( $25^\circ$ )
Resistividad eléctrica (microhmios.cm. a $20^\circ$ )	12.4
Electronegatividad (Pauling)	1.5
Potencial 1a. ionización	7.7
Potencial de electrodo ( $M-M^{+5}$ , en volts)	$-0.81$ ( $\text{Ta-Ta}_2\text{O}_5$ )
Radio metálico ( $\text{Å}$ )	1.43
Radio iónico ( $\text{Å}$ )	0.7
Calor de atomización a $25^\circ$ (Kcal/mol; según N.B.S.)	185
Estados de oxidación	+2, +3, +4 y +5

b) Químicas.- Insoluble en agua regia pero se disuelve en una mezcla de ácido ferroso y ácido nítrico. Cuando es calentado se combina con el oxígeno, nitrógeno e hidrógeno, formando los óxidos, nítridos e hidruros respectivamente.

Estados de oxidación.- El que es predominante y da los compuestos más estables es el +5, aunque siempre de reducida estabilidad, con propiedades oxidantes que van disminuyendo conforme se pasa a los estados inferiores hasta +2; al cual se vuelven inestables y con propiedades reductoras. -- Así, el  $TaCl_2$  es muy inestable en solución acuosa, descomponiéndose de modo semejante, a los halogenuros de los "semimetales".

Conducta química general.-

Potencial de oxidorreducción



Posee poder de reacción inferior a los metales de la familia precedente (Ti). Muy estable al aire, aunque a temperaturas elevadas reacciona. Es en general, resistente a los ácidos reductores y es atacado por una mezcla de nítrico y fluorhídrico. La conducta química del tántalo y del niobio es muy semejante, hasta el grado que es difícil separarlos de las mezclas de los minerales de que se extraen. - La reactividad del tántalo y sus compuestos es, no obstante, inferior a la del niobio. Forma a veces, compuestos con enlace covalente con algún halógeno.

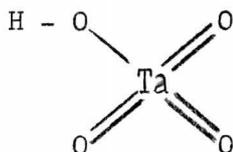
Análogamente a los metales de la familia anterior,-

el tántalo entra en el grupo negativo de determinados ácidos metálicos y en los aniones de sus sales, formando así, ácidos sencillos, isopoliácidos y de heteropoliácidos, llamados comúnmente tantalatos.

Los tantalatos se pueden preparar en diversas formas; el ortotantalato de sodio  $\text{Na}_3\text{TaO}_4$ , por fusión del pentóxido de tántalo  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  y el carbonato de sodio, calcinados -- con cloruro de amonio y lavando el producto con agua, dan metatantalatos; así, el  $\text{NaTaO}_3$ , cuyo ácido (metatantálico) se produce como residuo al hidrolizarse el  $\text{TaCl}_5$  y debe ser considerado como pentóxido hidratado  $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (composición --  $\text{HTaO}_3$ ). Entre los politantalatos (hexatantalatos) los hay de tipo  $\text{M}_3\text{Ta}_6\text{O}_{19} \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ .

El tántalo también forma peroxácidos (peroxitantalato), que resultan de la reacción entre los tantalatos y el agua oxigenada; al disolver pentóxido de tántalo hidratado en agua oxigenada (ácido diperoxoortotantálico  $\text{H}_3(\text{TaO}_2(\text{O}_2)_2)$ ) o cuando se trata ácido sulfúrico, la solución concentrada de un peroxitantalato, se obtiene ácido peroxotantálico, --  $\text{HTaO}_4$ . El ácido peroxitantálico puede ser cristalizado, es muy estable y aún calentado a  $100^\circ$  no se descompone.

Entre los tipos de sales citados, se han preparado los de metales alcalinos, de amonio, magnesio y calcio y algunos dobles del tipo  $\text{K}_2\text{TaF}_2$ .

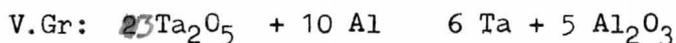


Acido peroxotantálico  
 $\text{HTaO}_4$

Los radicales ácidos del tántalo, entran junto con los del fósforo, arsénico, selenio, silicio o wolframio, molibdeno o de otros, en sales de heteropoliácidos. Pueden en trar en la sal, dos o más radicales ácidos.

#### OBTENCION.-

Métodos generales.- Puede obtenerse bastante puro - por reducción de sus óxidos mediante aluminio, calcio o sodio:



o bien, a la de sus fluoruros dobles  $\text{K}_2\text{TaF}_2$ . Así mismo se practica la electrólisis de sus fluoruros.

Aunque es difícil obtenerlos puros, por causa de su gran poder de combinación (en caliente) con el oxígeno, carbono, etc. Calentando el producto de la reducción antes citada con sodio, en el vacío y utilizando el horno eléctrico, sí se puede llegar a obtener con un grado de pureza aceptable.

Obtención industrial.- Se obtiene de su principal mena (tantalato y niobato de hierro y manganeso). Se trata con ácido clorhídrico, se concentra la solución y mediante amoníaco se precipita tantalato de amonio. Se calienta el tantalato para obtener el pentóxido  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  del cual se separa el tantalato por reducción con carbón, obteniéndose tántalo impuro (ligado con carburo de tántalo). Reducido con aluminio se produce tántalo impurificado con un dióxido.

También pueden fundirse las menas con carbonato o - nitrato de sodio, se lava con agua y mediante el amoníaco se separa el tántalo de amonio, luego se descompone a éste para separar el tántalo.

#### COMPUESTOS DEL TANTALO.-

Sus principales compuestos son:

- |                                |  |
|--------------------------------|--|
| 1.- Pentóxidos o terroácidos:  | $Ta_2O_5$                                |
| 2.- Terroácidos hidratados:    | $Ta_2O_5 \cdot X H_2O$                   |
| 3.- Sales de potasio:          | $4 K_2O_3 \cdot 3 Ta_2O_5 \cdot 16 H_2O$ |
| 4.- Sales de sodio:            | $4 Na_2O \cdot 3 Ta_2O_5$                |
| 5.- Fluoroácidos y sus sales   | $K_2TaF_7$                               |
| 6.- Complejos del ácido tánico |  |

##### a) Estado de oxidación +4

Cloruro de tántalo IV,  $TaCl_4$ .- Se supone que la formación del Cloruro de tántalo IV, se debe a una mezcla de -- tricloruro y pentacloruro tratado con aluminio a 2.5 mm. de Hg de presión y a 250°. A su estructura no se le ha estudiado, aunque no se descarta la idea de que sea un verdadero te tracloruro.

Fluortantalato de potasio,  $K_2TaF_6 \cdot 6H_2O$ .- Menos soluble que el fluorniobato, muy poco soluble en agua fría y en mayor grado en caliente. Así mismo, se hidroliza menos que el fluorniobato. A las diferencias de solubilidad entre la última sal y el fluortantalato de potasio se debe a que, en ambas sales, intervienen en la separación del niobio y del -

tántalo, por cristalización fraccionada. Es una de las sales de tántalo de mayor uso. O. Hahn y K. E. Putter en 1922, prepararon un ácido libre, cristalizado e hidratado, de composición  $H_2TaF_6 \cdot 6H_2O$  o ácido fluortantálico que corresponde a las sales del tipo citado de fluortantalato; presenta cristales incoloros, lo obtuvieron por reacción entre  $Ta_2O_5$  y ácido fluorhídrico.

#### b) Estado de oxidación +5

Fluoruro de tántalo V,  $TaF_5$ .- Cristales tetragonales, incoloros, de peso específico 4.74, punto de fusión - 96.8, punto de ebullición 229.5 y muy higroscópico.

Posee menor actividad química que el  $NbF_5$ . Se disuelve en agua produciendo un chirrido, como el cloruro de amonio y se desprende ácido fluorhídrico al hervir la solución. Soluble en tetracloruro de carbono y en cloroformo. Se obtiene, (Ruff y Schiller, en 1911) por reacción entre pentacloruro de tántalo y ácido fluorhídrico líquido a 20°.

Cloruro de tántalo V,  $TaCl_5$ .- Polvo cristalino, amarillo claro, de peso específico 3.68, punto de fusión 221°, punto de ebullición 242°. Se hidroliza en solución diluida de ácido clorhídrico. En caliente, reacciona con el aluminio (en atmósfera inerte) y es reducido a cloruro de menor estado de oxidación. Arde en el aire y da  $Ta_2O_5$ . Se prepara por reacción en caliente del metal (o bien un carburo, nitruro o sulfuro) con el Cl.

Pentóxido de tántalo  $Ta_2O_5$ .- Cristalino, rómbico, - incoloro, de peso específico 8.73, estable, el calor lo descompone a  $1470^\circ$ , en oxígeno y en tántalo. No lo ataca ni en caliente el ácido clorhídrico. Se hidrata al ser precipitado con un ácido, de la solución de un tantalato (obteniéndose ácido tantálico), tiene en este caso, aspecto amorfo pero, al envejecer se vuelve cristalino. Con exceso de un ácido - inorgánico, se producen seguramente ácidos más complejos que el tantálico. Por reducción con magnesio se obtiene el monóxido ( $TaO$ ), que puede arder en el aire formándose  $Ta_2O_5$ . No es atacable por los ácidos. Se produce por combustión del - tántalo en el aire, y también, por fusión de un tantalato -- con sulfato ácido de potasio ( $KHSO_4$ ), lavado luego con ácido clorhídrico.

Carburo de tántalo,  $TaC$ .- Sólido cristalino de color pardo amarillento pálido, de punto de fusión  $3880^\circ$ . Se produce sometiendo a una mezcla de tántalo en polvo y carbón, a presiones de 1700 y 2100.

#### APLICACIONES.-

Antaño se empleó para filamentos de lámparas eléctricas de incandescencia, pero hace tiempo ha sido substituido por otros metales. Se endurece el tántalo añadiéndole bario, silicio, estaño, aluminio u otros elementos en pequeña cantidad; en esta forma se emplea en la confección de utensilios de laboratorio, pesos patrón, plumas, lanzaderas e instrumentos de cirugía y otros que deben ser esterilizados calentándose en la llama y sin peligro de que se deterioren -- sus partes finas o cortantes. Por su resistencia a la corro

sión es, así mismo, un material muy adecuado para cuantos -- utensilios deban ser sometidos a los reactivos. Se aplica a diversas aleaciones con el wolframio, para tubos electrónicos y medidores eléctricos, electrodos de válvulas, rectificadores electrolíticos, formando par con otro electrodo de plomo, sumergidos ambos en ácido sulfúrico. Su precio es un poco más de tres veces superior al de la plata. (i), (iv), (v), (vii) y (viii).

## II.- SEPARACION CUANTITATIVA

El término genérico de TERROACIDOS es utilizado en este trabajo para llamar a la mezcla de óxidos de niobio y -tántalo, ya sean anhidros o hidratados, y el término PENTOXIDOS se refiere a la mezcla exclusiva de  $Nb_2O_5$  y de  $Ta_2O_5$ .

Durante los últimos años, la química analítica del niobio y del tántalo ha sido estudiada más a fondo que los elementos comunes, principalmente por los descubrimientos de Schoeller, W.R. con la aleación del ácido tánico en los complejos de los terroácidos con ácido tartárico y ácido oxálico (I) y también por el descubrimiento de Bustall, F.H. y Williams, A.F. (19) en el particular funcionamiento de las sales de fluoro-amonio en una columna de celulosa con soluciones cetónicas conteniendo varias concentraciones de ácido --fluorhídrico. Por una combinación de estos dos métodos es --ahora posible resolver rápidamente con un alto grado de certidumbre las complejas mezclas de terroácidos con titanio, --zirconio y otros minerales asociados, sin la necesidad de --precipitar por hidrólisis como se venía haciendo antiguamente.

### A.- Silicio (6) y óxidos de estaño (9)

1.- Cuando los terroácidos predominan.- La mezcla --de óxidos, o el mineral, se funde con bisulfato de potasio --en un crisol de ágata y esta mezcla ya fría se separa del --crisol al calentarse levemente con 15 a 20 ml de solución de ácido tartárico al 20 %. El contenido del crisol se vacía --

en un recipiente de 250 ml con 50 a 80 ml. de agua caliente - destilada y 5 ml de ácido sulfúrico al 10 %. El recipiente es entonces calentado a fuego lento, mientras que al líquido se le da una agitación continua para que todo el precipitado esté en constante movimiento. La solución toma rápidamente la temperatura cercana al punto de ebullición, pero si cualquier partícula del precipitado se adhiere al extremo del -- agitador, éste es usualmente dejado como un residuo de terro ácidos transparentes, los cuales deben ser recolectados, lavados, puestos a ignición y retratados como antes se dijo, - pero a pequeña escala.

Cuando todo lo soluble se ha disuelto, el residuo - se recolecta en un papel de 7 cm conteniendo un poco de pulpa de papel y se lava con agua caliente, se pone a ignición - en un crisol de platino, se pesa y se analiza como veremos - en el inciso (A-3).

2.- Debido a que los óxidos de estaño son parcial-- mente atacados al fundirse con bisulfato, la solución sin - filtrarse, de ácido tartárico caliente y el bisulfato obteni do de los materiales que contienen estaño, se trata con sulfuro de hidrógeno hasta que se enfría y precipita el estaño disuelto como sulfuro. La mezcla de sulfuros, el silicio no disuelto y el óxido de estaño se recogen y se lavan con - una solución de ácido sulfúrico al 1 % y sulfuro de hidrógeno, se ponen a ignición, se pesan en un crisol tarado y se - analiza como en el inciso (A-3).

3.- Cuando el silicio es preponderante.- La mezcla de óxidos ya pesada, de los productos insolubles de los inci

sos (A-1 y A-2), se tratan de la manera usual, con ácido - - fluorhídrico y ácido sulfúrico. El residuo fijo se pone a ignición fuerte y se pesa, el silicio deberá encontrarse por diferencia. Cualquier residuo se funde con bisulfato y la mezcla se disuelve en unos pocos ml de solución de ácido tartárico, esta solución se vierte a un recipiente y se satura con sulfuro de hidrógeno. Cualquier precipitado se recolecta y se lava como en el inciso (A-2), se pone a ignición y se pesa como  $\text{SnO}_2$ . El filtrado, conteniendo los terroácidos se analiza como se hará en (III-B-2) o se añade al filtrado principal obtenido en (A-1 ó A-2) o como poco más adelante se verá en el inciso (B).

4.- Cuando los óxidos de estaño son preponderante.- El mineral o la mezcla de óxidos se calientan al rojo en una corriente de  $\text{H}_2$  y en un recipiente de porcelana. Después de enfriarse por el agua los contenidos del recipiente se transfieren a otro y se disuelven en ácido clorhídrico caliente - 1:1, el cual remueve el mayor volumen de estaño; el residuo se recoge, se pone a ignición y se analiza como se hizo en el inciso (A-1) o (A-3) según sea el caso.

B.- Provenientes de metales del grupo del sulfuro de hidrógeno (12)

El filtrado del ácido tartárico que se obtuvo en -- (A-1), se satura con sulfuro de hidrógeno. Si hay estaño -- presente, el volumen de este metal ha sido eliminado como -- óxido de estaño insoluble, junto con el silicio, por filtra-- ción (A-2), el pequeño balance de estaño disuelto será preci

pitado con los otros metales del grupo del sulfuro de hidrógeno. El sulfuro precipitado se recolecta y lava con agua de sulfuro de hidrógeno, acidulado con ácido sulfúrico. Para el tratamiento del filtrado, refiérase al inciso (C- 1 6-2), líneas adelante.

El sulfuro precipitado, si es voluminoso, puede contener una pequeña cantidad de terroácidos; el filtrado y el precipitado son por consiguiente regresados al recipiente y levemente calentados con 8 ml de ácido sulfúrico concentrado, mientras que, una mezcla de igual volumen de ácido nítrico concentrado y ácido sulfúrico, se añade gota a gota hasta -- que toda la materia orgánica sea destruida. El ácido nítrico se expelle por calentamiento hasta que unos humos blancos se desprenden y la masa fría se disuelve en 20 ml de agua y de 2 a 3 g de ácido tartárico. La solución se calienta hasta que se aclare, se trata con exceso de hidróxido de amonio 1:1 y se vacía en una solución amarilla de sulfuro de amonio caliente. El recipiente se deja en una parrilla hasta que se precipite. Este es recogido, lavado con agua que contenga sulfuro de amonio y analizado para cobre, bismuto, etc., por los métodos usuales.

El filtrado proveniente del subgrupo del cobre se acidifica con ácido acético y se disuelve en caliente hasta que el precipitado se coagule. Este se recoge, lava y analiza para antimonio y cantidades pequeñas de estaño y cobre.

El filtrado proveniente del subgrupo del antimonio, contendrá pequeñas cantidades de terroácidos del precipitado del sulfuro original, éstos son recobrados por la precipitación del ácido tánico (III-B-2).

C.- Provenientes de metales del grupo sulfuro de amonio.-

Esta operación se puede llevar a cabo por cualquiera de dos pasos: el método de la combinación (hidrólisis-tartárica seguida por una precipitación de sulfuro de amonio) que se adopta cuando cantidades substanciales de terroácidos y metales están presentes, o con minerales de terroácidos que contengan pequeñas cantidades de óxido de tungsteno, el cual es coprecipitado con los terroácidos (18). El segundo paso, es el de la precipitación del sulfuro de amonio, complementado con una hidrólisis tartárica, o es directamente aplicada a soluciones que contengan pequeñas cantidades de terroácidos.

1.- Hidrólisis tartárica (4).- La solución de tartrato (150 a 200 ml) conteniendo sulfuro de hidrógeno y fierro en el estado ferroso, (v.gr: el filtrado proveniente de la precipitación del sulfuro obtenido en el inciso (B), se calienta a ebullición, se agita y se trata con 25 a 35 ml de ácido clorhídrico concentrado y es calentado suavemente por casi tres minutos. El precipitado floculento blanco, contiene la mayoría de los ácidos de niobio, tántalo y tungsteno (cerca de 0.03 a 0.01 escapan de la precipitación). Se mezcla con pulpa de papel, se recoge y se lava con una solución de ácido clorhídrico al 2% y cloruro de amonio. Si se aglutina, se regresa al recipiente con el líquido del lavado y es batido cuidadosamente con 100 ml del líquido del lavado y una vez más se filtra en el mismo papel. El recipiente se lava y con un gendarme de vidrio y pulpa de papel se recolecta el precipitado húmedo y se pone a ignición, en un crisol-

tarado de silicio o porcelana; el filtrado conteniendo los metales del grupo del sulfuro de amonio y la fracción pequeña de terroácidos, se trata como veremos en el siguiente inciso.

2.- Precipitación del sulfuro de amonio.- Este procedimiento es el mismo que se utiliza para la separación de otras tierras del fierro (vi).

La solución de ácido se satura con sulfuro de hidrógeno para la reducción del ión-férrico, se trata con cloruro de amonio en exceso y otra vez sulfuro de hidrógeno y se guarda aparte toda una noche para esperar que el precipitado flocule y se asiente. Los terroácidos se determinan en el filtrado como en el inciso (III-B-2).

Para estar seguro de la precipitación cuantitativa del manganeso como sulfuro, en este procedimiento, es necesario trabajar en una solución muy concentrada (16). El filtrado proveniente del precipitado de la hidrólisis (C-1) se evapora hasta un pequeño volumen, se traspasa a un recipiente de 250 ml y se evapora otra vez hasta que es dejado un líquido como jarabe, éste se diluye a 25 ml con agua caliente, se trata con sulfuro de hidrógeno hasta que el fierro se reduce, entonces con amoníaco en exceso y más sulfuro de hidrógeno, se guarda aparte toda la noche. El sulfuro de manganeso es siempre obtenido como una modificación densa, verde pálido.

D.- Precipitación cupferrón, proveniente de aluminio, cromo y manganeso.-

Los terroácidos pueden ser recobrados por una solución tartárica oxálica u oxalotartárica, por precipitación con cupferrón, de la misma manera como el titanio, zirconio, etc., (vi). Estos ácidos recobrados tienen tendencia a estar abajo en cantidades de 1 miligramo, como ha sido probado al aplicar el micrométodo que se verá en el inciso (III-B-3).

E.- Del zirconio cuando los terroácidos son predominantes.- (7)

La mezcla de óxidos se funde con 3 a 6 g de carbonato de potasio en un horno y la mezcla fría se extrae con una solución caliente de hidróxido de potasio al 2 %. El extracto se filtra a través de un papel de textura muy cerrada, --conteniendo una capa de pulpa de papel presionada sobre el ápice, teniendo mucho cuidado para poder obtener un filtrado perfectamente claro, y si es necesario, la solución se pasa una vez más por el mismo filtro. El residuo contiene la mayoría de los terroácidos (III-A) y el residuo contiene la mayoría de zirconio, contaminado con algunos miligramos de terroácidos (principalmente ácido tantálico, éste se trata como se verá en el inciso (G-2)).

F.- De zirconio, fierro, manganeso, cromo,  
berilio, aluminio y uranio.- (13)

La mezcla proveniente de la fusión del mineral o -- del precipitado de amonio de la mezcla de óxidos con bisulfa to, se disuelve en una solución caliente de 3 g de oxalato - de amonio en 50 ml de agua y esta solución es cuidadosamente neutralizada con amoníaco diluido, evitando un precipitado - permanente, se reacidifica con 5 gotas de ácido clorhídrico- 1:1, se filtra si es necesario, se diluye con un volumen - - igual de solución de cloruro de amonio.

Los terroácidos y el titanio son entonces precipita dos al añadirles una solución de ácido tánico al 2 % a la so lución en ebullición, el peso del ácido tánico añadido debe ser al menos el 15 veces que la mezcla de óxidos que van a - ser precipitados. El precipitado se recoge, se lava y el -- filtrado se analiza para una completa precipitación al añaa-- dir cuidadosamente amoníaco diluido y más ácido tánico. Pa- ra recobrar el zirconio, etc., el acetato de amonio se añade al filtrado en ebullición proveniente de la menor cantidad - de precipitado, seguido por más ácido tánico, hasta que no - se forme más precipitación. Los complejos tánicos son reco- gidos con una solución de amonio al 2 % hasta que este libre de cloruros y se pone a ignición para oxidarla. Si hay - -- tungsteno presente, éste es parcialmente precipitado con los terroácidos y deberán ser separados como se describirá en el inciso (G).

## G.- De tungsteno.-

1.- Método del magnesio (17) cuando los terroácidos predominan.- La mezcla de óxidos (0.2 a 0.5 g) se funden -- con 4 a 6 g de carbonato de potasio en un crisol de platino-- sobre un horno, hasta que la mezcla se aclare. Después de -- enfriarse ésta, se disuelve en agua caliente (100 a 200 ml)-- y la solución es calentada a ebullición, se agita y se trata gota a gota con 25 a 40 ml de una solución amoniacal recién-- preparada de sulfato de magnesio cristalizado y 8 g de cloruro de amonio en 100 ml de agua. Después de reposar por 10 a 15 minutos en el baño de agua, el precipitado floculento y -- blanco de niobato de magnesio y tantalato, se recoge y lava-- muy bien con solución de cloruro de amonio al 2 %.

Si la cantidad de óxido de tungsteno presente exce-- de de 0,02 g, es aconsejable repetir la separación. El pre-- cipitado de magnesio es regresado y disuelto con un poco de -- ácido clorhídrico diluido. La suspensión se pone a ebulli-- ción y es tratada con 5 g de cloruro de amonio y 5 g de ace-- tato y una solución de 0.5 a 1 g de ácido tánico. El preci-- pitado se mezcla con pulpa de papel, se recoge, se lava con -- una solución de nitrato de amonio, conteniendo un poco de -- ácido tánico y se pone a ignición en un crisol de platino. -- Los óxidos que fueron puestos a ignición son tratados nueva-- mente al fundirse con carbonato de potasio y se precipitan -- con una mezcla de magnesio, el segundo precipitado de magne-- sio es convertido por este procedimiento y pesado como (Ta,-- Nb)<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, (fracción mayor).

El filtrado o la combinación de filtrados provenien

tes de la precipitación de magnesio conteniendo la mayoría - del ácido de tungsteno y usualmente un poco de ácido nióbio, a menos de que el ácido tantálico predomine en la mezcla de óxidos, éste es tratado con 10 a 20 g de cloruro de amonio - y los óxidos de tungsteno y niobio son recobrados por el método tánico-cinconina (vi). Si el ácido tánico se precipita antes de la adición de la solución de la cinconina, en un color café obscuro y amarillo después de la ignición, es debido a que contiene una pequeña cantidad de niobio; si por - - otro lado, este es rojizo obscuro o simplemente rojizo (con bajo contenido de tungsteno) y de amarillo pálido a blanco - después de la ignición, esto es una certeza de que existe -- niobio. El precipitado del tánico-cinconina, después de -- puesto a ignición y pesado, deberá de ser, casi siempre analizado para su pureza por el método del hidróxido de sodio - (G-2).

2.- Método del hidróxido de sodio (5), cuando el -- óxido de tungsteno predomina.- Este método se aplica para - la determinación de pequeñas cantidades de pentóxidos, en -- óxidos de tungsteno, también como en la separación completa del niobio del óxido de tungsteno obtenido por el método de magnesio (G-1).

La mezcla de óxidos se funde con hidróxido de sodio en un crisol de níquel. Si el óxido de tungsteno es puro, - un gramo se funde con dos gramos del álcali; pequeñas cantidades de precipitados se obtienen por el método del magnesio y se funden con 0.2 a 0.5 g. Se va calentando poco a poco - para que vaya desapareciendo el color rojizo, hasta que re-- sulta una mezcla clara. La mezcla fría se disuelve en un -

crisol con un mínimo de calor, en una solución medio saturada de cloruro de sodio. La solución se transfiere a un pequeño recipiente y se deja aparte a enfriar por dos o más horas para permitir que el precipitado pulverulento de tantalo de sodio (o niobato) se asiente. Este se recolecta con un poco de pulpa de papel en un pequeño embudo, y si el filtrado no está muy claro, es necesaria una refiltración.

El precipitado se lava con una pequeña cantidad de solución medio saturada de cloruro de sodio, en porción de 2 a 3 ml, se regresa al recipiente y se pone a calentar con ácido clorhídrico diluido; un pequeño exceso de amonio diluido se añade y el precipitado y la pulpa de papel se recogen en un pequeño filtro, se lava con una solución al 2 % de cloruro de amonio, se pone a ignición y se pesa como  $(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_5$ . (En el método del magnesio, éste constituye la fracción menor de los terroácidos).

El filtrado alcalino proveniente del precipitado de la sal de sodio, conteniendo tungstanato de sodio, se trata con cloruro de amonio, etc., para recibir el óxido de tungsteno se hace como se describió en (G-1). El óxido de tungsteno es puesto a ignición, el cual es amarillo y está libre de niobio, se pesa. Si los pentóxidos han sido determinados en un gramo de porciones de óxido de tungsteno, el último es sacado por diferencia.

## H.- Provenientes del titanio.-

1.- Método del piro sulfato (8) cuando el titanio -- predomina.- La mezcla de óxidos (no más de 0.25 g) se fun-- den con 1 a 4 g de bisulfato de potasio en un crisol de silicio y la mezcla se extiende en una fina capa alrededor de -- los lados del crisol. El reactivo para la separación es una solución recién preparada de ácido tánico al 2 % en ácido -- sulfúrico diluido (4 ml de ácido concentrado diluido a 100 - ml). El crisol se llena con el reactivo y es calentado, la mezcla se separa con una varilla de vidrio y se transfiere a un recipiente de 250 ml, y el crisol se enjuaga con pequeñas porciones del reactivo (50 a 100 ml en total) con la ayuda - de una barrilla con punta de hule. El líquido se calienta - en baño de agua por media hora con alguna agitación ocasio-- nal y se deja por separado para que se enfríe por algunas ho-- ras o si es necesario por toda la noche. El precipitado co-- loreado, se recolecta, se lava con ácido sulfúrico al 5 %, - se pone a ignición y se pesa como  $(Nb, Ta)_2O_5$ .

Si la cantidad de titanio presente, excede de 0.1 g a los pentóxidos pesados, deberá de ser fundido con bisulfa-- to y el proceso repetido.

El último pentóxido precipitado se analiza colorimé-- tricamente para el titanio, la cantidad encontrada deberá -- restarse del peso de los pentóxidos. El resultado neto mues-- tra un pequeño error negativo, especialmente si el óxido de niobio predomina sobre el óxido de tántalo.

El método del piro sulfato tánico se aplica también a la separación de zirconio, o de mezclas de zirconio y tita nio, provenientes de pequeñas cantidades de terroácidos en - otras tierras dando sulfatos solubles.

2.- Método del oxalato-salicilato (11) cuando los - terroácidos predominan.- Este es el proceso estandar para - la separación de titanio de los terroácidos, el cual es apli cable a las mezclas de titanio y pentóxidos en cualquier pro porción, se usa para remover titanio de cantidades substan-- ciales de terroácidos, antes de la separación de tántalo del niobio por el procedimiento de: ácido tánico, inciso (I). - El proceso depende de la acción del salicilato de sodio so-- bre una solución de oxalo-complejo de los tres elementos, se forma un ácido de titán-salicílico de color naranja y solu-- ble, mientras que los oxalo-terroácidos se precipitan (junto con el oxalato de calcio) como complejos salicílicos insolu-- bles; el precipitado de tántalo es blanco y el precipitado - de niobio es amarillo.

La mezcla de óxidos (0.25 g o menos) se funde con 3 g de bisulfato de potasio y la mezcla se disuelve en una so-- lución caliente de 2 a 2.5 g de oxalato de amonio en un reci piente de 800 ml. La solución hervida (150 a 250 ml) se tra ta con 5 g de salicilato de sodio B.P. (un color del amari-- llo a naranja brillante, revela la cantidad de titanio pre-- sente) y entonces nuevamente se agita con 40 a 50 ml de solu ción de cloruro de calcio al 10 %. El recipiente se pone en un horno y se agita continuamente hasta que el precipitado - sea claro (15 min o menos), el líquido que está en la super ficie deberá de ser analizado para una completa precipita-

ción con un poco de cloruro de calcio. La solución no debe dejarse enfriar.

El precipitado se recolecta con un poco de succión sobre un filtro de 11 cm y se lava con una solución caliente de salicilato de sodio al 2 % hasta que los lavadores sean incoloros. (precipitado P<sup>1</sup>; filtrado F<sup>1</sup>).

P<sup>1</sup>.- Fracción mayor de terroácidos.- El filtro se abre sobre los lados de un recipiente de 800 ml y el precipitado es bajado con agua caliente, 40 a 50 ml de ácido clorhídrico 1:1 y otra vez con agua, el papel se incinera y las cenizas se añaden. La suspensión es calentada (el precipitado se disuelve), se agita y se trata con solución saturada de permanganato de potasio hasta que quede de color café oscuro, indicando con esto, la completa eliminación de los ácidos oxálicos. Si hay espuma durante la oxidación, las paredes del recipiente deberán ser lavadas con agua caliente. El líquido en ebullición y decolorado (200 ml) se calienta con una solución concentrada de 1 a 2 g de ácido tánico, el cual reduce los óxidos superiores de manganeso y convierte los terroácidos en complejos de adsorción coloreados. La precipitación se completa con la adición de 10 g, de cada uno de cloruro de amonio y acetado de amonio con pulpa de papel. El precipitado se recoge con un poco de succión sobre un filtro de 11 cm, y a través de él se lava con una solución al 2 % de cloruro de amonio, se pone en un crisol de silicio y se guarda, éste será el (P<sup>1a</sup>).

F<sup>1</sup>.- El filtrado coloreado se transfiere a un reci-

piente de 600 ml, se pone a ebullición y se trata con 10 g - de acetato de amonio y 10 g de ácido tánico recién preparado, en solución concentrada. El precipitado rojo se mezcla con pulpa, si hay suficiente se recolecta con succión, se lava con solución de cloruro de amonio y se pone a ignición, ya seca, en un crisol de silicio. Este consiste de la mayor -- fracción de titanio conteniendo algunos mg de pentóxidos, - los cuales son recobrados como  $\pi^1$ .

Fracción menor de los terroácidos.- El titanio proveniente de  $F^1$  se funde con bisulfato y la mezcla se trata por el método del piro sulfato tánico (H-1). Esto da como resultado un filtrado  $F^{1a}$ , que contiene la fracción de titanio purificado y un pequeño precipitado de ácido tánico,  $\pi^1$ , -- consistente de la fracción menor de terroácidos; éste se aña de al crisol de silicio que contiene  $P^{1a}$ , y los precipitados combinados son puestos a ignición y pesados como  $(Ta, Nb)_2O_5$ .

$F^{1a}$ .- Fracción de titanio.- Este es recobrado del - filtrado  $F^{1a}$ , por una neutralización parcial con amoníaco y adición de acetato y cloruro de amonio y calentado con más - ácido tánico, etc., como se hizo para  $F^1$ . El precipitado se pone a ignición para formar el  $TiO_2$ .

Retratamiento de la fracción de los terroácidos.- - El titanio obtenido en el párrafo precedente, en un producto final, pero la fracción de terroácidos ( $P^{1a} + \pi^1$ ) retiene - un poco de titanio. Esto puede, por supuesto, ser determinado colorimétricamente, pero si excede de 1 a 2 mg puede ha--

ber interferencia en la separación del ácido tánico del tántalo o del estaño, como se explicó en el inciso (I). El más bajo es el contenido de tántalo en la mezcla de pentóxidos, - el mayor es la interferencia del titanio en la separación -- del niobio y del tántalo. Por lo tanto, si la cantidad absoluta de titanio en la mezcla de óxidos bajo el tratamiento, - es mayor de 0.01 g, es usualmente necesario repetir el procedimiento del oxalato-salicilato ( $P^{1a} + T^1$ ).

El retratamiento es llevado a cabo, precisamente de la misma manera como el primero, obteniendo  $P^{2a}$ (mayor) y  $T^2$  (menor) fracciones de terroácidos y una pequeña fracción de titanio, obtenida en el primer tratamiento, la cual se añade, a este retratamiento.

La suma de los óxidos obtenidos en este método, es normalmente de 1 a 3 mg, menor que la mezcla de óxidos tomada inicialmente, este error negativo, se debe a una pequeña cantidad de terroácidos que se escapan a la recuperación, - se añade al resultante de los pentóxidos y subsecuentemente - aportadas entre los óxidos de niobio y tántalo, después de la separación por ácido tánico (I).

3.- Método cromatográfico, aplicable a cualquier -- mezcla de titanio y terroácidos.- La mezcla de óxidos ya pesada, obtenida en el inciso (E) se transiere a una cápsula - de platino y se disuelve por calentamiento con unos ml de -- ácido fluorhídrico. La solución se evapora a sequedad en un baño de agua y el residuo se redisuelve en 6 ml de ácido - - fluorhídrico al 10 % y la solución se trata con un gramo de-

fluoruro de amonio, se calienta suavemente sin evaporación - hasta que todo haya sido disuelto, se agita (con una barra - de polietileno) con cuatro gramos de celulosa en polvo, - - (Whatman de bajo grado) hasta que una masa húmeda y desmenu- sable se obtenga, lista para el tratamiento en cromatografía de columna.

La columna consiste de un tubo de polietileno de 2- cm de diámetro y 20 a 25 cm de largo, con la punta abierta - que está en forma de embudo y la parte baja en forma de un - tubo con la boca abierta de 5 a 5 mm; la parte superior de - este tubo está provista de "pimples" para soportar la colum- na de celulosa y está cerrada en su parte baja con un tapón- de hule para cuando se requiera. El polvo de celulosa (de - bajo grado) para la columna se mezcla con un pequeño ligado, con metil etil cetona, y la ligadura es puesta dentro del tu- bo de polietileno, poco a poco mientras se agita con un émbo lo hasta que todo el aire sea eliminado, suficiente ligado - deberá ser usado para proveer una columna de celulosa de 8 a 10 cm de longitud, después de asentarse. A la cetona se le- permite drenar por el tubo hasta que el nivel del líquido al cance el tope de la celulosa y la columna es entonces condi- cionada para pasar a través de ella (100 ml) de una mezcla - de 85:15 en volumen de la misma cetona con ácido fluorhídri- co al 40 %, el nivel del líquido otra vez deberá permitir la caída hasta el tope de la celulosa.

El polvo de la celulosa conteniendo los fluoruros - de los terroácidos, es entonces transferido al fondo de la - columna, el plato deberá de ser lavado varias veces con 10 - ml de 85:15 mezcla de cetona y ácido, el cual es entonces --

añadido a la columna, el nivel del líquido deberá permitir la caída al fondo de la celulosa antes de que se haga la siguiente adición.

Este procedimiento se repite con 10 a 20 cantidades del elulante, hasta que 400 ml hayan pasado a través de la columna y recolectados en un recipiente de 600 ml de polietileno colocado debajo de ella. El recipiente es entonces puesto en baño de agua y a la cetona se le permite evaporarse mientras se sopla una corriente de aire sobre la superficie del líquido, cuando el volumen se reduce a 10 ml, la solución de fluoruros, la cual contiene toda la cantidad de niobio y tántalo, se vacía a un plato de platino conteniendo agua caliente y se evapora con 10 ml de ácido sulfúrico 1:1 y se pone bajo una lámpara de infrarrojos hasta que unos vapores de ácido sulfúrico se desprendan por más de 15 minutos. Después de enfriado el ácido se diluye con agua fría, se transfiere a un recipiente de 600 ml y se diluye a 300 ml, se trata con 10 g de cloruro de amonio y se calienta a ebullición. Los terroácidos son finalmente precipitados al añadirles 3 g de ácido tánico seguido por 5 g de acetado de amonio. El precipitado se recoge mediante una succión suave, se lava bien con una solución caliente de cloruro de amonio al 5 %, se seca con vacío y se pone a ignición para obtener la mezcla de óxidos. El titanio se encuentra por diferencia.

La metil etil cetona debe ser purificada de la siguiente manera: 5 galones de cetona se ponen a reflujo con una solución de 60 g de permanganato de potasio, 100 g de bicarbonato de sodio en 3 litros de agua por dos horas y la mezcla se le permite enfriarse toda la noche. La capa de ce

tona es sacada por sifón, primero se seca con cloruro de cal cio anhidro y después con hidróxido de sodio en escamas y -- por último se redestila. El solvente para la elusión se pre para al mezclarse con 850 ml de cetona purificada con 150 ml de ácido fluorhídrico al 40 % (grado AR) en una botella de po lietileno.

### I.- Tántalo del niobio

1.- Método cromatográfico (19).- El aparato y la téc nica usada en esta separación es similar a aquella que se -- utilizó en la separación de los terroácidos del titanio, -- excepto que el tubo de polietileno tiene de 50 a 60 cm de -- longitud, lo cual permite una columna de celulosa de 20 a 25 cm de largo y la metil etil cetona saturada con agua se usa como el solvente para el tántalo. La columna se prepara ver tiendo una ligadura de polvo de celulosa corriente en metil-etil cetona purificada dentro del tubo hasta que la columna de celulosa, por lo menos, llegue a 20 cm, después de que se haya asentado; cuando el nivel de la cetona haya caído exactamente debajo de la columna de la celulosa, se acondiciona para pasar a través de ella 100 ml de solvente preparado, al agitarse 400 ml de cetona pura con 50 ml de agua, se deja re posar por algunas horas y se señala la capa de agua. Cuando el nivel del solvente haya llegado al tope de la celulosa, -- la preparación que contiene los fluoruros de los terroácidos se añade y se agita suavemente con una barra de polietileno, para formar una columna homogénea con las capas superiores -- de la celulosa. La preparación se hace al disolverse los te rroácidos pesados en ácido fluorhídrico en un plato de plati

no, se evapora la solución a sequedad en un horno, se disuelven los fluoruros residuales al calentarse suavemente con 8-ml de ácido fluorhídrico al 10 % (medido con un cilindro de polietileno) y se añaden 6 g de celulosa corriente en polvo.

La elusión de tántalo se efectúa al pasar 250 ml de cetona acuosa a través de la columna, en pequeñas porciones al mismo tiempo, usando las primeras porciones para enjuagar el plato de platino. La elusión es puesta en un recipiente de polietileno de 600 ml y es evaporada a bajo volumen en un baño de agua, el tántalo viene a ser recuperado subsecuente mente por precipitación con ácido tánico por el procedimiento descrito para la recuperación de terroácidos, descrita en el inciso (H-3).

2.- Método del ácido tánico.- (14).- Este método - está basado en el hecho de que el óxido de tántalo se precipita más rápidamente, por el ácido tánico, de una solución - de ácido de oxalato, que de cualquier otra tierra en general y del óxido de niobio en particular: éste viene primero en - la serie ordenada de precipitables, el titanio viene después - y el óxido de niobio en tercer lugar.

Una separación completa no puede ser precipitada -- cuantitativamente, sin una apreciable coprecipitación del -- niobio; por lo tanto un proceso de precipitación fraccionada debe ser adoptado. Esto puede ser controlado porque el color del precipitado del complejo tántalo-ácido tánico es un indicador de pureza. El complejo de tántalo puro es amari-- llo claro, mientras que el complejo del niobio, el cual po-- see un polvo fuertemente coloreado es de color brillante ro--

jo bermellón; por consiguiente una pequeña mezcla de niobio imparte un color al precipitado de tántalo que va del amarillo anaranjado a el naranja fuerte.

Es fácil de comprender que el titanio debe estar ausente o en muy pequeñas cantidades, debido a que éste es parcialmente coprecipitado con tántalo antes de que el niobio - sea precipitado y este complejo rojo de ácido tánico produce una decoloración del precipitado del tántano, así se cubre - el cambio de color en el cual se basa este proceso. Si de - todas maneras, el titanio presente está abajo del 2 % del -- óxido de tántalo, la interferencia no está suficientemente - marcada para vaciar los resultados (sin embargo, el precipi- tado de tántalo deberá ser siempre de amarillo oscuro a amarillo claro), en cualquier caso la cantidad de titanio en - los óxidos, se determina colorimétricamente. Cerca del 75%- del titanio pasa en la fracción del tántalo.

El proceso de fraccionación produce tres productos: 1) Fracción del niobio libre del tántalo (precipitación ama- rilla). 2) Una mezcla o una fracción intermedia (precipita- do naranja a rojo). 3) Un filtrado de tántalo libre del niobio. La segunda fracción es retratada, dando otras tres - - fracciones y el intermediario de éstas es otra vez fracciona- do. Las fracciones de tántalo puro son puestas a ignición - juntas y los filtrados del niobio combinados.

Si el niobio es predominante, no se obtendrá como - cabeza de la fracción, el precipitado amarillo en la primera fracción. Después de una a dos repeticiones, la fracción intermedia vendrá muy pequeña; el error total es dado a que in

curre en la precipitación final, una pequeña cantidad de tántalo, la cual debe producir un poco de niobioferroso, en forma de precipitado naranja pálido para compensar la incompleta recuperación del tántalo.

Los precipitados son designados como sigue:

- 1a. Fracción. p<sup>1</sup>, p<sup>1a</sup>, p<sup>1b</sup>, p<sup>1c</sup>.
- 2a. Fracción (retratamiento de la  
1a. fracción intermedia). p<sup>2</sup>, p<sup>2a</sup>, p<sup>2b</sup>.
- 3a. Fracción (retratamiento de la  
2a. fracción intermedia). p<sup>3</sup>, p<sup>3a</sup>.

Los ácidos tánicos precipitados están mezclados con un poco de pulpa de papel y lavados con solución caliente al 2 % de cloruro de amonio, si hay volumen suficiente, son recolectados bajo pequeña succión. Para purificar ver el inciso (2-3) más adelante.

(a) Las fracciones.-

La mezcla de pentóxidos, conteniendo no más de 0.2-g de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, son fundidos con bisulfato de potasio en un crisol de silicio y la mezcla es disuelta en una solución caliente de 3 a 4 g de oxalato de amonio. Cualquier pequeño residuo de silicio se recoge, lava con agua caliente y se pone a ignición, esto deberá ser reducido de los óxidos.

## 1a.- Fraccionación.-

El filtrado (200 a 250 ml) es puesto a ebullición y tratado gradualmente con 10 a 15 ml de solución recién preparada al 2 % de ácido tánico esto causará ya sea una coloración amarilla o naranja. En los dos casos serán estudiados por separado.

## Caso A.-

Coloración amarilla, predomina el tántalo.-

Si el contenido de tántalo es muy alto, la solución amarilla en ebullición, se vuelve opaca rápidamente y un precipitado amarillo se va formando gradualmente. Más cantidad de ácido tánico se añade cuidadosamente y se nota un efecto; que la coloración amarilla se forma naranja y esta coloración transitoria desaparece por agitación, la cual denota una formación incipiente y descomposición de complejos de niobio. La adición del ácido tánico se suspende antes de que la coloración naranja se vuelva permanente. La cantidad máxima del reactivo del ácido tánico añadido es de 40 a 50 ml (para 0.2 g de  $Ta_2O_5$  y menos de 0.05 g de  $Nb_2O_5$ ). Una completa floculación es obtenida al añadir 25 ml de solución saturada de cloruro de amonio y suavemente calentada por algunos momentos.

1a. Fracción: P<sup>1</sup>.-

El precipitado amarillo P<sup>1</sup>, es recogido, lavado y puesto a ignición en un crisol tarado de porcelana reservado para la fracción del tántalo. Mientras el precipitado es la

vado, el filtrado se evapora a su volumen original, el cual es mantenido constante durante cada fracción.

2a.- Fracción: P<sup>1a</sup>.-

El filtrado concentrado en ebullición y lavado, proveniente de P<sup>1</sup> se trata con 5 a 10 ml de reactivo de ácido tánico y cuidadosamente titulado con amoníaco 1N con agitación continua. Esto nos da el punto de incidencia con una coloración turbia naranja, la cual floclula con agitación, a un precipitado de color amarillo ( $\alpha$ ) o naranja ( $\beta$ ).

( $\alpha$ ) Si el precipitado es amarillo (con alto contenido de tántalo) la adición de amoníaco se interrumpe antes de que el color del precipitado cambie a naranja: el precipitado amarillo P<sup>1a</sup>, es recogido, lavado y puesto a ignición en un crisol de silicio.

( $\beta$ ) Si el precipitado es naranja, la adición gota a gota de amoníaco se continuará hasta que el color del precipitado cambie a naranja rojizo. El precipitado P<sup>1a</sup> es recogido, lavado y puesto a ignición en un crisol de cuarzo.

3a.- Fracción: P<sup>1b</sup>.-

El tratamiento del filtrado concentrado y lavado -- proveniente de P<sup>1a</sup> dependerá de dos alternativas:

( $\alpha$ ) P<sup>1a</sup> amarillo.- La solución en ebullición es -- agitada con 5 ml de reactivo de ácido tánico y cuidadosamente titulado con amoníaco 1N. Un precipitado naranja P<sup>1b</sup>, se

produce y las instrucciones que se dieron en ( $\beta$ ) arriba, deben ser seguidas. El precipitado lavado se pone a ignición en un crisol de silicio.

( $\beta$ ) P<sup>1a</sup>. naranja.- La solución en ebullición es - agitada con 5 ml de reactivo y titulada con amoníaco 1N. El precipitado P<sup>1b</sup> deberá ser ahora rojo, el cual contiene la - totalidad del tántalo que ha sido precipitado. La adición - de amoníaco se interrumpe cuando 0.01 g de pentóxido o menos haya sido precipitado. El precipitado es dejado en un horno hasta que se haya formado un conglomerado rojo, el cual es - recolectado, lavado y puesto a ignición junto con P<sup>1a</sup>.

#### 4a. Fracción: P<sup>1c</sup>.-

Este solamente es necesario hacerlo si P<sup>1b</sup> es de color naranja; el filtrado concentrado de P<sup>1b</sup> se trata con 5 - ml de reactivo de ácido tánico, se pone a ebullición, se agita y cuidadosamente titulado con amoníaco 1N, y las instrucciones dadas para P<sup>1b</sup> de ( $\beta$ ) deberán de seguirse. El precipititado es puesto a ignición junto con P<sup>1b</sup>.

Un analista con experiencia, puede llevar a cabo la primera fraccionación en casi cuatro horas.

Resumiendo, las tres o cuatro fracciones antes obtenidas, quedarán así, en este cuadro sinóptico. :

FRACCIONES	MUCHO Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	POCO Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
P <sup>1</sup>	Amarillo	Amarillo : Fracción de Ta
P <sup>1a</sup>	Amarillo	Naranja } : Mezcla de frac ciones comb.
P <sup>1b</sup>	Naranja	
P <sup>1c</sup>	Rojo	Rojo
		-- 0 --

La mezcla de fracciones combinadas son retratadas,-  
(Ver 2a. Fraccionación, más adelante).

Caso B.-

Coloración naranja a rojo, cuando el niobio predomi  
na.-

Solamente dos fracciones se obtienen, que correspon  
den a P<sup>1b</sup> y P<sup>1c</sup> del Caso A.

1a.- Fracción P<sup>1</sup>.-

La adición de ácido tánico se limita de 10 a 15 ml.  
La solución en ebullición se trata con 25 ml de solución sa-  
turada de cloruro de amonio, se agita y se titula con amonia  
co 1 N, hasta que el color de P<sup>1</sup> es rojo permanente (2a.- --  
fracción (β) ). El precipitado P<sup>1</sup> es puesto a ignición en-  
un crisol de cuarzo.

2a.- Fracción P<sup>1a</sup>.-

El filtrado y lavadores provenientes de P<sup>1</sup> se tratan con 5 ml de reactivo de ácido tánico y se titula con amoníaco 1N hasta que cerca de 0.01 g de pentóxidos se hayan precipitado (3a.- fracción (β)). El precipitado P<sup>1a</sup>, el cual es dejado para flocular en un horno, deberá convertirse en rojo brillante, éste se recolecta, lava y se pone a ignición junto con P<sup>1</sup>. Las fracciones puestas a ignición se retratan (2a.- Fraccionación).

## 2.- Fraccionación.-

Las fracciones intermedias combinadas (P<sup>1b</sup> + P<sup>1c</sup>) o (P<sup>1a</sup> + P<sup>1b</sup>), en el caso A, o la mezcla de fracciones combinadas (P<sup>1</sup> + P<sup>1a</sup>) en el caso B, son puestas a ignición en un crisol de cuarzo y el residuo se funde con bisulfato, la mezcla se disuelve en solución caliente de oxalato de amonio, la solución resultante se fracciona exactamente como se hizo en la mezcla original de óxidos, pero en pequeña escala. Tres fracciones se producen usualmente:

P <sup>2</sup>	Amarillo	} Combinados y retratados en la tercera fracción (normalmente la final)
P <sup>2a</sup>	Naranja	
P <sup>2b</sup>	Rojo	

Si la cabeza de la fracción P<sup>2</sup>, obtenida de (P<sup>1</sup> + P<sup>1a</sup>) en el caso B, es aún naranja, es una indicación de que hay tántalo en bajo contenido, en este caso, hay que fraccionar en dos partes:

P <sup>2</sup>	Naranja	}	Combinados y retratados en la tercera fracción
P <sup>2a</sup>	Rojo		

#### Fracción final.-

Para el control conveniente de las operaciones, es indispensable que cada fracción sea pesada exactamente en mi ligramos. El peso original de la mezcla de óxidos, el volumen de reactivos añadido, el color y el peso de todas las -- fracciones son datos necesarios para la separación progresiva.

La fracción final es cuando el peso de la fracción-intermedia combinada, ha sido reducida a 0.01 g. Entonces -- dos fracciones se producen normalmente:

P <sup>3</sup>	Amarillo	}	Se añaden a la fracción de tántalo
P <sup>3a</sup>	Naranja pálido		

El error incurrido por la coprecipitación del nio-- bio en P<sup>3a</sup>, la cual, bajo un experto control no debe exceder de 0.004 g en peso, es menos de 0.001 g.

#### (b) Determinación del óxido de tántalo

El peso de los precipitados combinados, representando la fracción de tántalo, debe ser corregido, por cualquier absorción de sales y trazos de óxido de calcio, titanio y si

licio (cenizas del filtro). Los óxidos son extraídos con -- ácido clorhídrico al 2 %, recolectados, puestos a ignición -- fuertemente, pesados y fundidos con bisulfato. La mezcla se disuelve en solución de oxalato de amonio con la adición de -- ácido sulfúrico diluido y un poco de peróxido de sodio.

El pequeño residuo es recogido, lavado, puesto a ig nición y pesado. El titanio en el filtrado se determina colorimétricamente, inciso (H-2). Los pesos de los residuos -- de silicio y titanio, restados del peso del precipitado ex-- traído, nos da el peso neto del  $Ta_2O_5$ . Si el titanio ha sido previamente separado por el método del oxalato-salicilato, la pequeña pérdida incurrida en esa operación, se distribuye entre los óxidos de tántalo y de niobio en la proporción de -- la relación encontrada.



## III.- DETERMINACION GRAVIMETRICA

En un trabajo analítico exacto, el tántalo y el niobio son siempre determinados gravimétricamente en forma de sus pentóxidos; obtenidos por la ignición de sus óxidos hidratados, de sus complejos tánicos o de precipitados con cupferrón.

## A.- Los pentóxidos hidratados.-

Estos pueden ser precipitados, ya sea por hidrólisis de una solución de tartrato (II) o por la descomposición de tantalatos y niobatos alcalinos con un ácido mineral.

La fusión del mineral o de la mezcla de los óxidos con hidróxido de potasio o carbonato y la lixiviación de esta fusión con agua caliente, producen una solución de tántalo y niobato de potasio y de éstos, los pentóxidos hidratados pueden ser separados por ebullición con un pequeño exceso de ácido clorhídrico o ácido nítrico; el precipitado llega a flocular mejor y es mucho más fácilmente filtrable si la solución se hace amoniacal y se pone a ebullición antes de filtrarse.

Cuando la solución del hidróxido de potasio o la del carbonato fundido contiene sales de otros ácidos precipitables por ácidos minerales, los terroácidos pueden ser precipitados como sales de sodio al saturar el filtrado en frío con cloruro de sodio (II). El precipitado microcristalino de las sales de sodio es recogido, lavado con una solución -

al 20 % de cloruro de sodio y convertido en pentóxido hidratado por ebullición con ácido clorhídrico y amoníaco como se describió líneas arriba.

Los terroácidos, obtenidos por cualquiera de estos métodos, son mezclados con pulpa de papel, recogidos y bien lavados con una solución caliente al 2 % de nitrato de amonio, hasta que se libere de las sales alcalinas; estos -- son entonces, puestos a ignición en un crisol de porcelana o de silicio, finalizando con 15 minutos de calentamiento rápido. El residuo se pesa como  $(Ta, Nb)_2O_5$ .

#### B.- Los complejos del ácido tánico.-

Estos son precipitados de oxalatos o de soluciones de tartratos (vi).

1.- La precipitación de soluciones de oxalato ha sido descrita por (vi), las condiciones para la precipitación-cuantitativa de los terroácidos y para la ignición y purificación de los precipitados del ácido tánico, son los mismos que se utilizan para los precipitados del titanio. Para la-determinación gravimétrica de los pentóxidos separados, ver-(III-I-2).

2.- La precipitación de soluciones de tartrato, es como sigue: Si está presente sulfuro de amonio, la solución-se debe de acidificar con ácido clorhídrico y poner a ebullición para expeler el sulfuro de hidrógeno. Después se enfría lentamente, esto es, haciéndolo levemente amoniacal, se

reacidifica con unas gotas (1 ó 2) de ácido acético y se trata con 10 ó 20 g de cloruro de amonio y 10 g de acetato de amonio, seguido de una solución concentrada de ácido tánico, igual a 10 ó 15 veces el peso del pentóxido (mínimo 0.5 g).- El líquido se pone a hervir por algunos minutos, y el ácido-tánico precipitado se mezcla con la pasta, se recoge, lava y se pone a ignición y purificación.

### 3.- Micrométodo

El proceso que se describe líneas arriba, se aplica también para la determinación de terroácidos en una escala - de miligramos, y volúmenes de solución o en cantidades substanciales obtenidas de residuos de silicio, por ejemplo: el procedimiento usual de análisis de silicatos.

Las soluciones que contienen cloruro de amonio, ácidos orgánicos, etc., son evaporadas con un exceso de ácido - nítrico y sulfúrico para completar la destrucción de las sales de amonio y la materia orgánica. Así mismo, las que contienen nitratos o sulfatos de amonio son evaporadas con agua regia y una vez más con ácido nítrico y sulfúrico. El líquido que sobra conteniendo ácido sulfúrico es transferido a -- una cápsula de silicio donde éste ácido es puesto a ebullición. El residuo se disuelve en agua caliente, la solución se hace amoniacal y el precipitado recolectado es lavado y - puesto a ignición en un crisol de platino.

Este precipitado o el residuo original de silicio - deben ser medidos; se calientan con ácido fluorhídrico y ácido sulfúrico como es la técnica usual, el residuo se funde - con un poco de bisulfato de potasio y se disuelve en unos po

cos mililitros de solución de oxalato de amonio. La solución resultante es tratada en un recipiente de 50 ml con un volumen igual de 25 % de solución de cloruro de amonio y cerca de 0.02 g de ácido tánico, se agita y se titula mientras se calienta con 0.02 N de amoníaco, añadido lentamente a través de una pequeña bureta. Cuando la solución está cerca -- del punto neutro, se obtiene un precipitado coloreado de ácido tánico previo a los terroácidos (y titanio). Si el procedimiento de la neutralización es demasiado largo, el precipitado del ácido tánico se puede volver de color blanco sucio-- (aluminio) o ligeramente púrpura (fierro); con la adición de algunas gotas de ácido clorhídrico 0.1 N se decolorará. El precipitado amarillo, naranja o rojo es recogido en un filtro de 5 cm, lavado con una solución de cloruro de amonio, -- puesto a ignición y pesado como:  $TiO_2 + (Nb, Ta)_2O_5$ .

Este procedimiento, que da el precipitado, debe fundirse con un poco de bisulfato, la mezcla se disuelve en una solución de oxalato de amonio y cualquier titanio presente -- se determina colorimétricamente (III-H-2). La solución se -- evapora a sequedad y el residuo se funde con un poco más de bisulfato. Si el titanio se encontrase hasta ahora, el método del piro-sulfato-tánico (III-H) se aplica en pequeña escala; el residuo coloreado de complejos tánicos y terroácidos-- es recolectado, lavado y puesto a ignición, se pesa para comprobarlo y se funde con bisulfato. Esta mezcla o la anterior, si el titanio está ausente, se disuelve en una solución de oxalato de amonio y la separación por el método del ácido tánico (III-I), se puede aplicar en pequeña escala. -- Tomando en cuenta lo poco voluminoso y los colores característicos de los precipitados, este método es el único para -- el proceso del micro o semimicro análisis.

### C.- Precipitación con el cupferrón.-

La solución de tartrato u oxalato, libre de otros elementos precipitables por el cupferrón, se trata con suficiente ácido sulfúrico para dar una concentración de 8 % de este ácido, la pulpa de papel se agrega con agitación y después se enfría hasta 15°C, se añade una solución al 5% de cupferrón y agua fría gota a gota, hasta que coagulen los precipitados blancos dejando una solución clara, en la cual, una gota más del reactivo, produce solamente un color blanco opalescente transitorio. El precipitado se filtra inmediatamente usando un poco de succión, se lava y se pone a ignición de la misma manera que el precipitado de titanio en (vi).

## IV.- DETERMINACION VOLUMETRICA

## A.- Determinación oxidimétrica del niobio.-

Muchos procedimientos han sido estudiados para resolver el problema de la determinación del niobio y del tántalo, determinando el niobio por un método volumétrico de óxidos, basado en el hecho de que únicamente el niobio puede ser reducido desde la forma quintavalente a la forma trivalente por zinc en soluciones ácidas, y la forma trivalente puede ser entonces reoxidada por titulación con permanganato. Para obtener la completa reducción es esencial que ambos óxidos debieran estar presentes en una solución de forma no coloidal, pero desafortunadamente ningún reactivo ha sido descubierto, el cual prevenga efectivamente cualquier hidrólisis que tenga lugar en las soluciones de ácidos fuertes necesarias para completar la reducción. Metzerg y Taylor (25) propusieron utilizar el ácido succínico para este propósito, mientras que Osborne (22) y después A.G. Levy (1), sugirieron el uso del fluoruro. Estos métodos y varias modificaciones de ellos, fueron examinados exhaustivamente por W.R. Schoeller y por E.F. Waterhouse (2), quienes encontraron que todos los métodos daban bajos resultados para el niobio; debido a la hidrólisis parcial de los terroácidos con la formación de una fase coloidal, el contenido del niobio de éstas, escapaba a la reducción (24).

Otra objeción para el método de la oxidimetría es, que los materiales que contienen al niobio y al tántalo están muy raramente libres del titanio, el cual se reduce desde tetravalente a la forma trivalente, bajo las mismas condi

ciones como se usa para la reducción del niobio. Ahora que los métodos confiables son accesibles para separar estos - - tres elementos, el uso del método volumétrico es insatisfactorio y no muy justificado para la determinación del niobio.

B.- Determinación acidimétrica aproximada del niobio y tántalo simultáneamente.-

Este rápido proceso se basa en la conversión de los terroácidos en sus sales de sodio insolubles, obtenidas como se describe líneas arriba (IV-A). El precipitado consiste - de una mezcla de 4:3 tantalato de sodio (hidratado  $4\text{Na}_2\text{O}_3 - 3\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) y de 7:6 niobato de sodio (hidratado  $7\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). Se lava con una solución fría de cloruro de sodio al 16 % libre de carbonatos e hidróxidos alcalinos y el precipitado, - con todo y papel filtro, se hace una mezcla donde se agita - para formar una suspensión muy fina con una pequeña cantidad de la misma solución con que se lavó.

La suspensión es entonces titulada con ácido clorhídrico 0.1 N, usando como indicador el rojo de metilo, un exceso de 2 ml de ácido se añade, y la solución se calienta a baño maría; el líquido se titula con una solución de hidróxido de sodio 0.1 N, hasta que el indicador vire a color naranja. Esto nos da un punto más exacto que con la titulación-con ácido. Como en todos los métodos de titulación indirecta, la mezcla de óxidos analizada deberá contener proporciones substanciales de cada constituyente. El error es del orden de uno a dos por ciento para los óxidos individuales, - - cuando 0.5 g de la mezcla de óxidos se utiliza.

## V.- DETECCION EN MINERALES

Ya que el niobio y el tántalo forman únicamente óxidos de ácidos y no forman sales simples, solubles con los -- ácidos comunes, éstos forman un grupo junto con el tungsteno y el silicio; y con aquél, casi siempre, difieren porque forman precipitados con el amoníaco proveniente de fluoruros o de soluciones de oxalato.

### A.- Detección del niobio y del tántalo.-

1.- Hidrólisis tartárica.- El mineral se funde con bisulfato, la mezcla se disuelve en una solución caliente al 20 % de ácido tartárico (III-A-1) y la solución filtrada se pone a ebullición con un cuarto de su volumen de ácido clorhídrico concentrado. Un precipitado blanco floculente que se separa al momento o después de la ebullición por algunos minutos, es una indicación precisa de presencia de terroácidos. El tungsteno, que da un precipitado amarillo, es el -- único otro elemento que puede dar una reacción similar.

Si se desea identificar el tántalo y el niobio por separado, el precipitado producido debe ser recolectado, lavado con ácido clorhídrico, puesto a ignición y tratado como se dirá más adelante.

2.- Prueba del ácido tánico.- (20).- Esta reacción se puede llevar a cabo con unos pocos miligramos del mineral. El mineral finamente pulverizado, se funde con un poco de bi

sulfato, la mezcla obtenida se disuelve en unos mililitros de solución saturada caliente de oxalato de amonio, se pone a ebullición con un volumen igual de una solución saturada de cloruro de amonio y 0.02 g de ácido tánico; un precipitado flocculento, de color naranja a rojo, revela la presencia de terroácidos, de titanio o de ambos.

Una pequeña porción deberá de ser analizada para -- comprobar la existencia de titanio, por el método del peróxido (vi) y si esta prueba es positiva, los terroácidos deberán seguir el siguiente método:

La mezcla del bisulfato del mineral se extrae con una solución de 2 % de ácido tánico en 7 % (por peso) de ácido sulfúrico. Un residuo anaranjado a rojo caracteriza los terroácidos. Este residuo deberá de ser recolectado en un pequeño filtro, lavado con ácido sulfúrico diluido, puesto a ignición y fundido con bisulfato, la mezcla se disuelve entonces en una solución de oxalato de amonio y se prueba el método con el ácido tánico como se describió líneas atrás.

3.- Precipitación del cloruro de sodio.- El mineral pulverizado se funde con hidróxido de potasio en un crisol de níquel o con carbonato de potasio en un crisol de platino. La masa fundida se extrae con un poco de agua, se filtra y el precipitado se satura con cristales de cloruro de sodio.- Un precipitado cristalino de niobato de sodio y tantalato, se obtiene.

El antimonio es el único otro elemento que puede -- dar un precipitado (antimonato de sodio) semejante, bajo las

mismas condiciones. La solución de antimonato de sodio, en ácido tartárico o en clorhídrico, casi siempre, dará un precipitado rojo con el sulfuro de hidrógeno y el ácido de antimonio no da complejos de adsorción tánicos de color, cuando se aplica el siguiente método.

El filtrado que se extrae de la fusión del hidróxido de potasio, se acidifica con ácido sulfúrico y da un precipitado de terroácidos. Si una solución de ácido tánico se añade a la suspensión, el precipitado se vuelve de amarillo a naranja.

#### B.- Identificación separada del niobio y del tántalo.-

Hay tres reacciones específicas para la diferenciación del niobio y del tántalo:

- 1) Acido tánico (precipitado rojo con el niobio, y amarillo con el tántalo).
- 2) Polvo de zinc en una solución de ácido fosfórico (coloración oscura con el niobio, no coloración con el tántalo).
- 3) Fluoruro de potasio en una solución de fluoruros (no precipita con el niobio y un precipitado - cristalino con el tántalo).

Veamos estas tres reacciones por separado:

## 1).- Prueba del ácido tánico.-

De estos tres métodos, el del ácido tánico es el -- más importante, y se prefiere su uso al de los otros. El - buen éxito de este método depende de la ausencia de cantida- des apreciables de titanio, mineral muy comúnmente asociado- con los terroácidos. El titanio toma su lugar entre el tánta- lo y el niobio en la serie ordenada de precipitables por - el ácido tánico (III-I), por lo tanto, mientras que el tánta- lo se precipita primero; el titanio, si es que está presente, se coprecipitará como un complejo rojo de ácido tánico que - cubrirá y variará del color amarillo de azufre del precipita- do de tántalo, a un café claro.

Estas observaciones explican los errores habidos en viejos tratados de análisis (22) donde se decía que el tánta- lo daba precipitados café amarillentos o café claros. En de- finitiva, una solución de tántalo que da un precipitado de - ácido tánico café claro, contiene una cantidad significativa de titanio. Sin embargo, en pruebas de minerales para el -- tántalo, los precipitados cafés claros se obtienen frecuente- mente, mucho más que los amarillos, que corresponden a la -- asociación de los dos elementos que se encuentran por la eli- minación de titanio.

Para la identificación separada del tántalo y del - niobio por el método del ácido tánico, es mucho mejor preci- pitar primero los terroácidos por medio de una hidrólisis -- tartárica (A-1) y antes de proceder con la identificación -- del tántalo y del niobio, asegurarse de que el precipitado - está razonablemente libre de titanio, de otra manera, el co- lor característico del precipitado de tántalo puede ser en--

mascarado. Después de poner el precipitado a ignición, se funde con bisulfato, una pequeña porción de la mezcla se separa y se disuelve en una solución de oxalato de amonio y la solución se prueba con peróxido de hidrógeno; si ésta permanece incolora o se pone amarillo claro, el sobrante de la mezcla del bisulfato se prueba como se dice en el párrafo siguiente ( $\alpha$ ), pero si existe una coloración amarillo fuerte o anaranjado, la mezcla debe ser tratada tal y como se dice en ( $\beta$ ) poco más adelante.

( $\alpha$ ) Cuando los óxidos están casi libres de titanio, la mezcla de bisulfato se disuelve en una solución caliente de oxalato de amonio, se pone a ebullición y se le agrega de 0.1 a 0.2 g de ácido tánico, 5 g de cloruro de amonio y unas gotas de amoníaco 1N si es necesario promover la floculación, tal como se describió en (III-I-2). Si el precipitado entonces obtenido tiene un color que va del amarillo pálido a brillante o café amarillento pálido, debido a un poco de titanio, la presencia de tántalo se prueba. Si el precipitado es del naranja al rojo (demostrando que el niobio es el preponderante) debe ser recolectado, lavado, puesto a ignición y fundido con bisulfato, y todo el proceso repetido. El segundo precipitado obtenido deberá de ser amarillo a menos que la cantidad de tántalo sea muy pequeña, en ese caso, el precipitado debe ser recolectado y se hará una tercera precipitación. Para detectar pequeñas cantidades de tántalo en presencia de niobio en exceso, el tratamiento de la primera fracción (cabeza) se debe repetir de cinco a seis veces.

Pequeñas cantidades de niobio son detectadas en el filtrado amarillo del precipitado de tántalo por ebullición-

y añadiéndole más ácido tánico y dos o tres gramos de acetato de amonio, entonces un precipitado rojo muy voluminoso se obtiene (puede ser color naranja si la precipitación del tantalo ha sido incompleta y puede ser retratada si es necesario).

( $\beta$ ) Si la mezcla contiene una cantidad apreciable de titanio, deberá de ser tratada por el método del piro-sulfato-tánico (III-H-1). El residuo coloreado proveniente de la extracción con la solución de ácido tánico, se recoge, se lava con ácido sulfúrico al 5 %, se pone a ignición y se -- prueba como se dijo en el inciso ( $\alpha$ ) anterior.

2).- Polvo de zinc en solución de ácido fosfórico -  
(23).-

Esta prueba se usa para la determinación de pequeñas cantidades de niobio en presencia de mucho tántalo. El mineral se funde con carbonato de potasio, el filtrado acuoso extraído de la mezcla, se acidifica con ácido fosfórico - y se evapora a quedar como jarabe para disolver el precipitado de terroácidos y el ácido se diluye con el antes dicho en su volumen de agua; se pone a ebullición con un gramo de polvo de zinc, y un obscuro y café o amarillo color, revela según la cantidad de niobio presente.

3).- Fluoruro de potasio en una solución de fluoruros.-

La precipitación de fluortantalato de potasio - - - ( $K_2TaF_7$ , cristales rómbicos incoloros), procedimiento para la separación de tántalo y de niobio, no es una prueba sensitiva del tántalo, debido a que el precipitado se disuelve en doscientas partes de agua fría o en ácido fluorhídrico diluido.

## VI.-

## DETERMINACIONES EN METALES Y ALEACIONES

## A.- En la tantalita y en la columbita.-

El uso del tántalo y del niobio se ha incrementado en los últimos años, y el análisis de estos metales ha llegado a ser materia de una rutina diaria en los laboratorios metalúrgicos. Como resultado de extensos trabajos y experiencias comerciales, se recomienda el método rápido del ácido tánico, explicado antes, para la separación y recuperación de los terroácidos y del titanio de todas las variedades de esos minerales.

El mineral debe ser finamente pulverizado en un mortero de ágata. Para ahorrar tiempo y trabajo en el análisis, es conveniente, una determinación preliminar de titanio sobre un gramo de muestra. Este se disuelve por fusión con dos gramos de bisulfato de potasio en un crisol de silicio, la mezcla se disuelve en 30 ml de una solución saturada de oxalato de amonio en caliente, se neutraliza con amoníaco, evitando un precipitado permanente y se diluye a 100 ml con una solución al 15 % de cloruro de amonio; el titanio es ahora precipitado con los terroácidos por la adición de ácido tánico como se describe en (vi). El precipitado lavado, se pone a ignición en un mortero de ágata, el residuo de los óxidos se funde con dos gramos de bisulfato y la mezcla se disuelve en una solución caliente de oxalato de amonio como se describió poco antes. La solución incolora resultante, se enfría, se trata con 25 ml de ácido sulfúrico al 10 % y 2 ml de peróxido de hidrógeno al 3 % y se diluye a 200 ml en un frasco graduado.. Se toma una alícuota de 20 a 50 ml y es

entonces analizada con un colorímetro para titanio, usando tubos NESSLER en un absorciómetro de SPEKKER. La solución estándar deberá tener la misma cantidad de bisulfato, oxalato de amonio, ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno, como hay en la parte alícuota.

Para la determinación del niobio y del tántalo, se toman 0.25 g del mineral y se funden con bisulfato en cuarzo, la mezcla se disuelve en 100 ml de una solución saturada de oxalato de amonio y el residuo de silicio se recoge en un pequeño filtro, el cual es lavado con un poco de agua caliente. El filtrado se pone a ebullición y se neutraliza con mucha preocupación con amoníaco diluido, hasta que una débil y permanente opalescencia aparece, éste es descargado con cinco gotas de ácido clorhídrico 1:1 y la solución se diluye en su propio volumen en una solución saturada de cloruro de amonio, se pone a ebullición y se trata con 2 g de ácido tánico disueltos en 20 ml de agua caliente. Después de calentarse por algunos minutos con agitación continua; el agitador se mete dentro del baño de agua hasta que el precipitado se asienta; el precipitado es entonces filtrado con ayuda de succión, se lava dos veces con una solución al 10 % de cloruro de amonio, se enjuaga otra vez con 100 ml de solución de lavado, se agita bien, se agrega algo de pulpa de papel y dos gotas de ácido clorhídrico 1:1, es entonces recolectado sobre el mismo papel, se lava cuidadosamente con solución de cloruro de amonio caliente al 10 % hasta que quede libre de fierro, se pasa por el vacío y se transfiere a un mortero grande de ágata y se pone a ignición hasta la formación de los óxidos ( $P^1$ ), éste contiene la mayoría de los terroácidos y titanio, cualquier traza de estaño debe ser volatilizada por el cloruro de amonio.

El filtrado se evapora a 300 ml y se trata con amoníaco muy diluido, mientras se agita y se pone a ebullición hasta que llegue a formar un color púrpura obscuro (debido al complejo de fierro y ácido tánico); un poco más de solución de ácido tánico se añade y el pequeño precipitado naranja que contiene el remanente de los terroácidos y del titanio se recoge con la ayuda de un poco de pulpa de papel, se lava con solución caliente de cloruro de amonio y se pone a ignición hasta formarse el óxido. Si se decolora, deberá de ser fundido con una pequeña cantidad de bisulfato y la mezcla de óxidos reprecipitada con ácido tánico, de la solución de oxalato de amonio, de la mezcla, después de la neutralización con amoníaco. Los ácidos residuales ( $P^2$ ), de la ignición de sus precipitados, son añadidos a ( $P^1$ ) y pesados después de una purificación por extracción (III-I-2) como  $TiO_2 + (Nb, Ta)_2O_5$ .

Si hay tungsteno en el metal, éste se encuentra en este precipitado, el cual debe de ser tratado por el método de ignición (III-G-1). Una pequeñísima cantidad (en el orden de 0.25 %) de óxido de tungsteno, puede contener algunos tantalatos, pero es muy rara esta situación.

El titanio, que ha sido determinado en una porción por separado (II), necesariamente no tiene que ser eliminado antes de la separación de tántalo y niobio, por el método del ácido tánico, a menos de que la relación  $Ta_2O_5 : TiO_2$  es té sobre de 50. La misma cantidad absoluta de titanio, por consiguiente, causa más interferencia en una columbita que en una tantalita de alto grado.

Los operadores que no están muy familiarizados con-

la separación del tántalo-niobio, deberán de ser advertidos de que no omitan la separación del titanio, a menos de que la relación del  $Ta_2O_5$  :  $TiO_2$  exceda de 80. Pues estas omisiones pueden hacer cambiar en las indicaciones, los colores vitales. El titanio puede ser separado de los terroácidos por cromatografía (III-H-4), o por el método del salicilato-oxalato (III-H-3). Solamente un tratamiento se requiere si la cantidad absoluta de titanio presente es menor de 0.01 g.

Finalmente, los pentóxidos, cuando están libres de titanio, son separados de cualquier otro por el proceso del ácido tánico (III-I-2) o por cromatografía (III-I-1). Sólo se hará una corrección si el titanio ha sido separado por el método del salicilato-oxalato (III-H-3).

B.- En metales que contienen poca cantidad de cloruros.-

El mineral es pulverizado y pasado por una malla -- del número 100 y secado a peso constante a 105°C. Una muestra de 5 g se pone con 25 ml de ácido clorhídrico en una parrilla, la solución se evapora a sequedad para deshidratar la sílica, el residuo se humedece con unas gotas de ácido -- clorhídrico 1:1 y se pone a ebullición con 50 ml de agua y -- 2 g de hidroxilamina-hidrocloro para reducir el cloruro férrico a ferroso y la solución se trata con pulpa de papel y una solución de 0.5 g de ácido tánico en 20 ml de agua caliente y se filtra en un papel Whatman # 31, el cual es entonces lavado con una solución de ácido débil y cloruro de amonio al 2 %. El filtrado se descarta y el papel y el residuo son puestos a ignición en un crisol de platino. El residuo se calienta con 2 ml de ácido sulfúrico 1:1 y con 15 ml-

de ácido fluorhídrico para volatilizar el silicio, la solución se evapora hasta que se desprendan vapores de ácido sulfúrico. El residuo se funde con 3 g de bisulfato de potasio hasta que todo se disuelva excepto algunos cristales claros de cuarzo o zircón, la mezcla fría se extrae con 100 ml de ácido sulfúrico diluido (40 ml de ácido concentrado por litro), conteniendo 2 g de ácido tánico, la solución se calienta y se deja enfriar por separado toda la noche. El precipitado del complejo de ácido tánico-terroácidos son recogidos, lavados con ácido sulfúrico al 2 % y puestos a ignición; los ácidos resultantes se funden con dos gramos de bisulfato, la mezcla fría se disuelve en 30 ml de una solución saturada de oxalato de amonio, cualquier residuo insoluble se debe filtrar y lavar con agua caliente, el filtrado se ajusta con amoníaco diluido y con ácido clorhídrico 1:1 y que contenga dos gotas de ácido en exceso del requerido para producir un color rojo, con el rojo de metilo, y 5 g de cloruro de amonio en un volumen total de 100 ml. Los terroácidos son entonces reprecipitados con ácido tánico y el residuo puesto a ignición en un crisol con 3 ml de ácido clorhídrico por 15 minutos. Un exceso de amoníaco se añade y los residuos de óxido se recogen y se ponen a ignición y son pesados como  $(Nb, Ta)_2O_5$ , más una pequeña cantidad de  $TiO_2$  la cual se determina colorimétricamente y se deduce.

Alternativamente, el titanio puede ser separado por cromatografía, los óxidos deberán de ser disueltos en ácido fluorhídrico y metil etil cetona conteniendo 15 % de ácido fluorhídrico al 40 %, el cual se usa como eluante (III-H-4). El tántalo, puede ser separado del niobio por el método del ácido tánico o por cromatografía, usando 1 % de ácido fluorhídrico en la cetona (III-I-1).

C.- En ferrotantalato (ferroniobato).-

El tántalo y el niobio son determinados en sus aleaciones de fierro como en la tantalita. La aleación finamente dividida debe ser fundida con bisulfato o disuelta en ácido, como sigue: Se pesa 0.25 g de la aleación y se cubre -- con ácido fluorhídrico en un crisol de platino, se añade con precaución, gota a gota, ácido nítrico concentrado, mientras se agita el líquido con una barra de platino. Esta operación deberá de hacerse en frío con mucha precaución, para -- evitar pérdidas por efervescencia se cubre con un disco -- transparente de plástico y después se moja con agua fría. -- Cuando la aleación se haya disuelto, el crisol se caliente poco a poco para expeler los vapores rojos y la solución se -- evapora con 10 ml de ácido sulfúrico 1:1 hasta que unos vapores blancos se desprendan. El ácido debe estar frío y se -- añade por las paredes del crisol, se debe estar bañando con agua el recipiente y después se añaden 5 g de una solución -- saturada de cloruro de sodio. El líquido, una vez más se -- evapora y se calienta más bruscamente después de que los vapores del sulfúrico hayan terminado, hasta que quede una mezcla de bisulfato. Se usa el método del ácido tartárico -- (III-C-1). Estaño, tungsteno y titanio están usualmente presentes.

D.- En aceros y en aleaciones magnéticas permanentes.-

Las virutas o trozos (1 a 2 g) son disueltos por calentamiento con 20 ml de ácido clorhídrico hasta que la acción cese, la solución se completa con la adición gota a gota de ácido nítrico. La solución se evapora a sequedad, el-

residuo se disuelve en 2 ml de ácidos clorhídrico 1:1 y la solución se diluye a 100 ml, se calienta con 2 g de hidroxilamina-clorhídrico para reducir el cloruroférrico a ferroso, se trata con una solución de cloruro de amonio con 20 ml de solución de ácido tánico al 5 % y se calienta lentamente por 5 min. Después se vacía en un poco de pulpa de papel, el precipitado se recoge y lava con una solución al 2% de cloruro de amonio conteniendo 2 ml de ácido clorhídrico por litro, y se pone a ignición. Los óxidos resultantes se funden con 2 g de bisulfato de potasio, la mezcla fría se extrae con una solución caliente de 2 g de oxalato de amonio en 50 ml de agua. La solución se filtra en pulpa de papel y se lava 6 veces con agua caliente, el filtrado se neutraliza con amoníaco diluido (como indicador, rojo de metilo) entonces se ajusta a ácido con ácido clorhídrico 1:1, 2 gotas de exceso deberán de ser puestas de lo requerido para virar el indicador rojo. La solución se diluye con un volumen igual de una solución fría de cloruro de amonio saturado y puesto a ebullición; el titanio y los terroácidos son entonces precipitados con ácido tánico, lavado y puesto a ignición para obtener los ácidos, los cuales son pesados como  $TiO_2 + (Nb, Ta)_2O_5$ . El titanio puede ser separado por el método del oxalato-tánico, o los tres óxidos por cromatografía, mientras que los terroácidos por el método del oxalato-tánico.

## VII.-

DETERMINACION DE IMPUREZAS EN MINERALES Y  
ALEACIONES DE FIERRO (METALES)

El niobio fue una vez considerado como constituyente indeseable del tántalo, no debido a que tuviese efectos dañinos, sino que al grado de mineral y bajo rendimiento del tántalo, y elevaba el costo de los químicos y su trabajo. - El niobio es ahora, casi siempre un elemento valioso desde que es usado extensivamente para evitar la formación de carburo de cromo en aceros inoxidable.

El titanio es una impureza indeseable, especialmente en la columbita, la cual es usada para recubrimiento del niobio puro y sus componentes, pero la presencia de pequeñas cantidades de titanio en columbita, usada en la preparación de ferroniobio no es objetable. Nunca se ha encontrado tantalita o columbita completamente libres de estaño; este metal puede presentarse ya sea como casiterita o como un constituyente menor de los minerales de terroácidos. En la fusión del bisulfato, la casiterita permanece prácticamente sin modificación, pero más o menos de la combinación química del estaño, se disuelve y debe ser recubierto por una solución de ácido tartárico o por la mezcla del bisulfato por la precipitación con sulfuro de hidrógeno, como se describe en - - (III-A-2). Pequeñas cantidades de ácido de tungsteno son -- frecuentemente encontradas en la columbita, pero muy raramente en la tantalita. Titanio, estaño y tungsteno se determinan como se describirá más adelante.

## VIII.-

## ANALISIS COMPLETO DE TANTALITA Y COLUMBITA

El mineral finamente pulverizado (0.5 g) se funde con 4 g de bisulfato de potasio en un crisol. La mezcla se calienta con 25 ml de ácido tartárico al 20 % hasta la separación, se lava en un vaso de 200 ml con 100 ml de agua caliente y se disuelve por calentamiento y agitación después de la adición de 5 ml de ácido sulfúrico al 10 % (III-A-1).- La solución es tratada con algunas gotas de solución de cloruro de mercurio y saturada con sulfuro de hidrógeno para precipitar el estaño disuelto, el sulfuro de mercurio precipitado sirve como floculante y recolector de pequeñas cantidades de sulfuro de estaño. El precipitado es recogido y analizado para buscar estaño y silicio como se describe en (III-A-2). Debe ser examinado también para buscar pequeñas cantidades de cobre, antimonio y berilio, los cuales ocasionalmente están presentes.

El filtrado, el cual contiene el hierro como sal ferrosa, es puesto a ebullición en un frasco de 600 ml y sometido a una hidrólisis tartárica (III-C-I), para precipitar gran parte de los terroácidos y cualquier ácido de tungsteno presentes. El precipitado la vado (HP) se transfiere a un crisol de silicio y se guarda.

El filtrado proveniente de (HP) se hace amoniacal y es tratado con sulfuro de hidrógeno para precipitar el hierro como sulfuro ferroso, éste es recogido y lavado con una solución de sulfuro de amonio diluido y redisoluto en ácido clorhídrico. La solución se oxigena con ácido nítrico y se

trata con amoníaco y con cloruro de amonio para recobrar el fierro; el filtrado F, contiene un poco de manganeso es guardado mientras que el filtrado proveniente del sulfuro ferroso es puesto a ebullición con ácido clorhídrico, para expeler sulfuro de hidrógeno y entonces es evaporada con 30 a 40 ml de ácido nítrico y 5 ml de ácido sulfúrico para destruir el ácido tartárico y las sales de amonio. El ácido resultante se disuelve en 100 ml de agua y la solución se trata con 5 g de cloruro de amonio y con un poco de amoníaco para provocar la precipitación de titanio, zirconio y el remanente de los terroácidos floculados. Este precipitado se mezcla con un poco de pulpa de papel, se recoge, se lava con agua caliente, es puesto a ignición y se añade a (HP), el filtrado se combina con el filtrado F, proveniente del hidróxido férrico y se utiliza para la determinación de manganeso, calcio y magnesio.

La mezcla de óxidos provenientes de (HP) se funden con bisulfato, y la mezcla es extraída con oxalato de amonio y la solución es neutralizada para la precipitación de titanio y de los terroácidos con ácido tánico. El precipitado es analizado para el tungsteno (III-G-1), titanio (III-H), y tántalo y niobio (III-I0; el filtrado se hace amoniacal y el zirconio se precipita con ácido tánico.

## BIBLIOGRAFIA

## BASICA :

- i.- Bargalló M., "Tratado de Química Inorgánica"  
1a Ed., Ed. Porrúa, México D.F. 1962.
- ii.- Furman H., "Standard Methods of Chemical Analysis"  
6 th Ed., Van Nostrand C., New York 1962.
- iii.- Hillebrand F.W. & Lundell C., "Applied Inorganic Analysis", 2a Ed., New York 1953.
- iv.- Kirk R., & Othner D., "Encyclopedia of Chemical Technology".
- v.- Mc Graw Hill, "Encyclopedia of Science and Technology".
- vi.- Schoeller W.R., "Analysis of Minerals and Ores of the Rare Elements", 3a. Ed., New York Hafner 1955.
- vii.- Snell F.D. & Etire L.S., "Encyclopedia of Industrial-Chemical Analysis", Vol. 16 pp. 348-96,-  
Vol. 18 pp. 440-53.
- viii.- Wagner W., "Advanced Analytical Chemistry", 2a. Ed.,-  
Reinhold Publishing Co., 1958, pp. 197-9.

## REVISTAS Y PUBLICACIONES PERIODICAS :

- 1.- Analyst 1915 40 204
- 2.- Analyst 1924 49 215
- 3.- Analyst 1925 50 485
- 4.- Analyst 1927 52 633
- 5.- Analyst 1927 52 913
- 6.- Analyst 1928 53 258
- 7.- Analyst 1928 53 515
- 8.- Analyst 1929 54 455
- 9.- Analyst 1931 56 795
- 10.- Analyst 1932 57 074
- 11.- Analyst 1932 57 075
- 12.- Analyst 1932 57 284
- 13.- Analyst 1932 57 550
- 14.- Analyst 1932 57 750
- 15.- Analyst 1934 59 465
- 16.- Analyst 1934 59 667
- 17.- Analyst 1935 60 509
- 18.- Analyst 1936 61 449
- 19.- Analyst 1952 77 983
- 20.- Analytical Chemistry 1934  
96 252
- 21.- Ann. Chim. Phy. (4) 1866  
85, 49
- 22.- American J. Sci. 1885 30  
328
- 23.- Chemical News 1907 95 01
- 24.- Helv. Chim. Acta 1922 5 -  
806
- 25.- J. of Soc. Chem. Ind. - -  
1909 28 818
- 26.- Ana. Abs. 1964 11 -- 1975  
28

Lista de los principales métodos para la determinación de tántalo en el ANALYTICAL ABSTRACTS, desde el volumen (11) al volumen (28) correspondientes a los años de (1964) a (1975).

## DETERMINACION :

- |                              |                              |
|------------------------------|------------------------------|
| 1.- ESPECTROFOTOMETRICA..    | 18.- MANOMETRICA             |
| 2.- FLUOROMETRICA            | 19.- ESPECTROMETRICA         |
| 3.- GRAVIMETRICA             | 20.- CROMATOGRAFIA EN PAPEL  |
| 4.- FOTOMETRICA              | 21.- INTERCAMBIO IONICO      |
| 5.- ESPECTROGRAFICA          | 22.- CROMATOGRAFIA DE GAS    |
| 6.- RAYOS X                  | 23.- POLAROGRAFICO           |
| 7.- PRECIPITACION            | 24.- RADIOMETRIA             |
| 8.- SEPARACION               | 25.- DESTILACION FRACCIONADA |
| 9.- DISOLUCION ISOTOPICA     | 26.- ESPECTROMETRIA GAMMA    |
| 10.- COLORIMETRICA           | 27.- EXCITACION ELECTRONICA  |
| 11.- ACTIVACION NUCLEAR      | 28.- ABSORCION ATOMICA       |
| 12.- METALURGICA             | 29.- VOLUMETRIA              |
| 13.- ACTIVACION FOTONICA     | 30.- VOLTAMETRIA             |
| 14.- IODOMETRICA             | 31.- ACTIVACION PROTONICA    |
| 15.- EXTRACCION DE SOLVENTES |                              |
| 16.- EN CRISTAL              |                              |
| 17.- CINETICA                |                              |

VOLUMEN 11 AÑO 1964

11	5	4	10	1	15	8	20	6
3677	4823	4242	850	1261	946	4709	5341	1698
5441	2914	4286		539	4708	4876		
	4823	4824		540				
	845	3065		1627				
	1698			4291				
				2576				

11.- Activación Nuclear

5.- Espectrográfica

4.- Fotométrica

10.- Colorimétrica

1.- Espectrofotométrica

15.- Extracción de Solventes

8.- Separación

20.- Cromatografía en Papel

6.- Rayos X

VOLUMEN 12 AÑO 1965

15	10	5	11	6	21	1	22	4	23
2204	5648	55	2131	3729	2230	3279	3730	4503	3845
633		3729		4502	2173	3280			
		4502		5123	2669	4504			
		1727				630			
		5151				1146			
		2670							
		1147							
		1079							

15.- Extracción de Solventes

10.- Colorimétrica

5.- Espectrográfica

11.- Activación Nuclear

6.- Rayos X

21.- Intercambio iónico

1.- Espectrofotométrica

22.- Cromatografía de gases

4.- Fotométrica

23.- Polarográfico

VOLUMEN 13 AÑO 1966

- 1.- 4115, 6826, 4637, 124, 2317, 6827, 6828, 5506, 3394, 3531  
6.- 4116, 3321, 4637  
15.- 1749, 2816, 6186  
21.- 123, 4796  
3.- 1164  
11.- 431, 6060, 513, 6185, 2935  
4.- 121, 2846  
5.- 2933, 4116, 3321, 1722, 4114, 2841  
20.- 2816, 4798, 2318, 5381  
2.- 5470  
7.- 1747  
8.- 4798, 2318  
25.- 4114
- 1.- Espectrofotométrica  
6.- Rayos X  
11.- Activación Nuclear  
15.- Extracción de solventes  
21.- Intercambio Iónico  
3.- Gravimétrica  
4.- Fotométrica  
5.- Espectrográfica  
20.- Cromatografía en Papel  
2.- Fluorométrica  
7.- Precipitación  
8.- Separación  
25.- Destilación fraccionada

VOLUMEN 14 AÑO 1967

15	4	6	5	21	26	1	27	23
7447	7447	4542	5377	3943	1950	1949	122	2453
7448	1244	2528	4542			1365		5788
1244	3135		122			2557		
4664	3944		163			6785		
	4662					3137		
						1388		

15.- Extracción de Solventes

4.- Fotométrica

6.- Rayos X

5.- Espectrográfica

21.- Intercambio Iónico

26.- Espectrométrica (Gamma)

1.- Espectrofotométrica

27.- Excitación Electrónica

23.- Polarográfico

VOLUMEN 15 AÑO 1968

15	5	1	4	28	29	8
143	5311	6617	5953	1362	4661	141
6617	1971	4662	7277			3299
7277	6618	1362	1931			4659
141		741	3301			
3299		142				
4659		3299				
4658		740				
		5306				
		4660				

15.- Extracción de Solventes

5.- Espectrográfica

1.- Espectrofotométrica

4.- Fotométrica

28.- Absorción Atómica

29.- Volumetría

8.- Separación

VOLUMEN 16 AÑO 1969

15	1	5	4	23	8	20
2439	2439	2340	1220	1221	1758	2077
114	114	1217	1842			
111						

## 15.- Extracción de Solventes

## 1.- Espectrofotométrica

## 4.- Fotométrica

## 23.- Polarográfico

## 8.- Separación

## 20.- Cromatografía en Papel

VOLUMEN 17 AÑO 1969

3	21	11	20	5	15	6	4	8
1972	3417	3417	2077	2075	739	739	140	3306
2696	3306	2076		739				

- 3.- Gravimétrica
- 21.- Intercambio Iónico
- 11.- Activación Nuclear
- 20.- Cromatografía en Papel
- 5.- Espectrográfica
- 15.- Extracción de Solventes
- 6.- Rayos X
- 4.- Fotométrica
- 8.- Separación.

VOLUMEN 18 AÑO 1970

1	3	11	5	7	20	21	6	15
2359	754	3626	2198	1610	889	3088	3056	2360
3915	3089	3921	2361	1661		889		3012
765		122	2056			2331		
888		2331						
3087								
1471								
1453								
3918								
3714								
153								1.- Espectrofotométrica
751								3.- Gravimétrica
3088								11.- Activación Nuclear
2360								5.- Espectrográfica
3012								7.- Precipitación
								20.- Cromatografía en Papel
								21.- Intercambio Iónico
								6.- Rayos X
								15.- Extracción de Solventes

VOLUMEN 19 AÑO 1970

5	6	1	11	15	18	28	9	20	21
2802	1217	2056	4811	1216	3798	3014	1214	2032	2032
1019	1212	187	2184	188					
3910	3012	1216	2177	1215					
3807	157	188	4823	3743					
140		1215	3016	3014					
2886		3743		186					
1212		3836							
3012									

157

5.- Espectrográfica

186

6.- Rayos X

1.- Espectrofotométrica

11.- Activación Nuclear

15.- Extracción de Solventes

18.- Manométrica

18.- Absorción Atómica

9.- Disolución Isotópica

20.- Cromatografía en Papel

21.- Intercambio Iónico

VOLUMEN 20 AÑO 1971

1	3	4	5	6	11	15	21	22	28	31
163	160	3763	179	179	2416	161	164	2379	3729	3766
1678		3765	2212		3021	865				
2417			2393		3703	2305				
2004					3764					
3609										
3720										

- 1.- Espectrofotométrica
- 3.- Gravimétrica
- 4.- Fotométrica
- 5.- Espectrográfica
- 6.- Rayos X
- 11.- Activación Nuclear
- 15.- Extracción de Solventes
- 21.- Intercambio Iónico
- 22.- Cromatografía de Gases
- 28.- Absorción Atómica
- 31.- Activación Protónica

VOLUMEN 21 AÑO 1971

1	2	3	4	5	6	7	8
753	1051	1052	156	1048	157	3359	2498
152		3357		2588			858
2538		1047		2539			
157							
223							

1.- Espectrofotométrica

2.- Fluorométrica

3.- Gravimétrica

4.- Fotométrica

5.- Espetrográfica

6.- Rayos X

7.- Precipitación

8.- Separación

VOLUMEN 21 AÑO 1972

9	4	1	6	5	10	11	12	8
2244	1547	3106	3978	3978	3104	917	1971	750
		3976	3105	91				2245
		3977	2224	3841				1546
		2271		3105				
		2587		4190				
				2224				

9.- Disolución Isotópica

4.- Fotométrica

1.- Espectrofotométrica

6.- Rayos X

5.- Espectrográfica

10.- Colorimétrica

11.- Activación Nuclear

12.- Metalúrgica

8.- Separación

VOLUMEN 23 AÑO 1972

11	10	1	6	5	8
1410	1400	3689	2984c	2984c	1244
3862		2479	3124	3044	3125
1411		1353		3124	3097
3123				297	
183				3631	
				3143	
				174	



11.- Activación Nuclear

10.- Colorimétrica

1.- Espectrofotométrica

6.- Rayos X

5.- Espectrográfica

8.- Separación

VOLUMEN 24 AÑO 1973

3	5	1	11	6	13	8
3440	25	765	2895	1536	766	2171
	2158	2185	2783	2161		3438
	3437		2871			
	1434		739			
	1536					
	2160					
	2161					
	1519					
	3441					

3.- Gravimétrica

5.- Espectrográfica

1.- Espectrofotométrica

11.- Activación Nuclear

6.- Rayos X

13.- Activación Fotónica

8.- Separación.

VOLUMEN 25 AÑO 1973

6	11	5	8	12
1544	748	85	2142	660
3777	883	3808	1505	
1416	3776		153	
3808	3775		18	
	2213		2919c	

6.- Rayos X

11.- Activación Nuclear

5.- Espectrográfica

8.- Separación

12.- Metalúrgica

VOLUMEN 26 AÑO 1974

5	1	11	14	8	15
1985	2057	838	142	29	837
799	3260	3268			
2356		808			
1472					
1503					

- 5.- Espectrográfica
- 1.- Espectrofotométrica
- 11.- Activación Nuclear
- 14.- Iodométrica
- 8.- Separación
- 15.- Extracción de solventes

VOLUMEN 27 AÑO 1974

1	5	6	16	17	11	2	18	19	8	15
96	3121	3121	2597	1331	2594	2592	2514	1330	3117	1869
3220	2501	1328			1902					
2553	3231	3310								
1329	1328									
1290	3310									
3229	3179									
2553	650									

- 1.- Espectrofotométrica
- 5.- Espectrográfica
- 6.- Rayos X
- 16.- En Cristal
- 17.- Cinética
- 11.- Activación Nuclear
- 2.- Fluorométrica
- 18.- Manométrica
- 19.- Espectrométrica
- 8.- Separación
- 15.- Extracción de Solventes.

VOLUMEN 28 AÑO 1975

- |  |                              |
|--|------------------------------|
| 5.- 2B117, 6B154, 3B102, 3B072, 1B101, 5B129 |                              |
| 11.- 1B155                                   |                              |
| 3.- 4B108                                    |                              |
| 4.- 3B104                                    |                              |
| 6.- 3B102                                    | 5.- Espectrográfica          |
| 24.- 2B116, 6B157, 2B117                     | 11.- Activación Nuclear      |
| 17.- 5B125                                   | 3.- Gravimétrica             |
| 30.- 2B118                                   | 4.- Fotométrica              |
| 31.- 3B24, 5B128, 6B156                      | 6.- Rayos X                  |
| 1.- 6B151, 1B102                             | 24.- Radiometría             |
| 15.- 5B1, 1B121                              | 17.- Cinética                |
|  | 30.- Voltimetría             |
|  | 31.- Activación Protónica    |
|  | 1.- Espectrofotométrica      |
|  | 15.- Extracción de Solventes |

NOTA.- El nuevo sistema de numeración en el Ana. Abs., consta de tres partes:

- a) Primer número.- Del (1) al (6), corresponde al No. mensual en un volumen.
- b) La letra.- Es la sección donde está clasificado el tema.
- c) Última cifra.- Es el número individual del resumen.