

## UN NUEVO MINERAL DE VANADIO.—SU ANÁLISIS.

POR EL SEÑOR MIGUEL VELAZQUEZ DE LEON.

I



**P**ROCEDENTES de una mina del Estado de San Luis Potosí, cuyo nombre y situacion todavía no conviene á su dueño revelar, se me remitieron muestras de un mineral que he examinado, y de las cuales envió la única que me queda á la ilustrada Sociedad Mexicana de Historia Natural.

Los caracteres de ese mineral son los siguientes:

Color verdinegro que pasa á negro verdoso y con viso metálico en la superficie exterior. En la textura reciente negro de hierro, pardusco y pardo de tumbaga.

Figura en masas, globosa y arriñonada, estando compuestas las bolas ó riñones de agrupamientos de pequeñísimas tablas que parecen exágonas, cuyos cantos dan en la superficie exterior el viso metálico.

Por dentro lustre de cera, que pasa á semimetálico.

Textura fibrosa divergente y hojosa, de hoja fina.

Fragmentos astillosos y cuneiformes: los delgados traslucientes y amarillos de cera.

Partes separadas, testáceas, concéntricas, muy finas en algunos de los riñones. El centro de algunos de éstos está ocupado por un grano negro y mate.

Poco resistente. Dureza de 3 á 4; raspadura amarilla de azufre.

El peso específico determinado en dos pedazos muy homogéneos dió: 6.01 y 6.10.

Lo acompañan, en las muestras que he visto, pegaduras de un color amarillo de azufre, muy delgadas, que, por lo escasas que son, no he podido examinar bien, pero que dan al soplete las reacciones del vanadio y un pequeñísimo glóbulo de plomo. Parecen ser ocre de vanadio.

El mineral no decrepita en el tubo cerrado; da trazas de vapor de agua sin olor ni reaccion sobre los papeles de tornasol, y al calor rojo oscuro se funde en

escoria negra y ampollosa, sin dar humo ni pegadura. Con sosa y un trocito de carbon en el mismo tubo, da olor arsenical, pero no pegaduras, porque la cantidad de arsénico es muy corta. En el tubo abierto funde en escoria negra, sin dar humo ni olor.

Al soplete sobre carbon solo ó con sosa, se obtiene un boton de plomo cobrizo, pegadura amarilla y olor de ajo.

En el hilo de platina con bórax y poco mineral, á la llama de oxidacion, vidrio amarillo en caliente, y azul verdoso en frio; con más mineral, amarillo en caliente y verde esmeralda en frio. A la llama de reduccion por poco tiempo, vidrio verde; pero sosteniendo el fuego, vidrio rojo opaco. Con la sal de fósforo, á la llama de oxidacion, vidrio amarillo en caliente y verde en frio; á la de reduccion, hermoso verde esmeralda; pero si se agrega estaño, aparece el color rojo característico del cobre.

Bien molido el mineral y hervido largo tiempo con agua destilada, nada se disuelve, ni da el líquido, filtrado, reaccion de cloro con el nitrato de plata, ni de plomo con el gas sulfhídrico: no contiene cloruro de plomo soluble en el agua.

El ácido nítrico concentrado ataca el mineral sin desprendimiento de gas nitroso, pero lo colora de rojo y disuelve en parte asentando nitrato de plomo; diluido el ácido, disuelve todo, tomando el líquido color verde de yerba, y solo asienta por el reposo una pequeña cantidad de polvo negro que, bien lavada y calcinada en lámina de platina con carbonato de sosa, da la coloracion azul verdosa característica del manganeso, y con el bórax en el hilo de platina, vidrio violado á la llama de oxidacion.

En la disolucion nítrica diluida, el nitrato de plata no da precipitado, lo que confirma la ausencia del cloro, ni el ácido clorhídrico acusa presencia de plata. El gas sulfhídrico produce en la disolucion, abundante precipitado negro, y el líquido queda colorido de azul. En este líquido, separado por el filtro, el sulfhidrato de amoniaco produce una coloracion roja intensa. Ambas coloraciones son características del vanadio.

El precipitado da las reacciones del plomo, cobre, arsénico y del zinc, arrastrado en gran parte por el último.

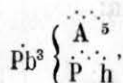
Analizado cuantitativamente el mineral, contiene en 100 partes:

		Oxígeno.		
Óxido de plomo.....	PbO	54,275	— 3.89	} 7.91
Bióxido de cobre.....	CuO	8,690	— 1.75	
Óxido de zinc.....	ZnO	11,250	— 2.23	
Óxido mangánico.....	Mn <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	0,150	— 0.04	
Ácido vanádico.....	VaO <sup>3</sup>	19,850	— 6.33	
Ácido arsenicico.....	AsO <sup>5</sup>	3,610	— 1.26	
Ácido fosfórico.....	PhO <sup>5</sup>	1,830	— 1.01	} 8.60
	SUMA.....	99,655		

Dividiendo cada uno de estos números por el peso atómico correspondiente, tendremos los cocientes:

PbO	0,487	VaO <sup>3</sup>	0,263	}	0,319
CuO	0,219	AsO <sup>5</sup>	0,031		
ZnO	0,271	PhO <sup>5</sup>	0,025		

Las sumas 0,977 y 0,319 están en la razón de 3 : 1; y suponiendo que los ácidos arseníco y fosfórico estén combinados con el plomo formando el arsenio-fosfato



el ácido vanádico quedaria distribuido entre el plomo, el cobre y el zinc, formando un subvanadato triple de esos tres metales, ó más propiamente un subvanadato de plomo en que este metal está en parte sustituido por sus isomorfos cobre y zinc.

Adoptando el peso atómico 51,3 del vanadio, corregido por Roscoe, la composición calculada del mineral seria la siguiente:

		Pb O	Va O <sup>3</sup>	Cu O	Zn O	As O <sup>5</sup>	Ph O <sup>5</sup>	
Vanadato de plomo	Pb <sup>3</sup> V <sup>5</sup> a	43.21 =	35.27 +	7.94				
„ „ „ cobre	Cu <sup>3</sup> V <sup>5</sup> a	14.18 =	5.49 +	8.69				
„ „ „ zinc	Zn <sup>3</sup> V <sup>5</sup> a	18.14 =	6.89	.....	+ 11.25			
Arseniato de plomo	Pb <sup>3</sup> A <sup>5</sup> s	14.12 =	10.51	.....		+ 3.61		
Fosfato de plomo	Pb <sup>3</sup> P <sup>5</sup> h	10.32 =	8.49	.....		+ 1.83.		
		99.97 =	54.27 +	20.32 +	8.69 +	11.25 +	3.61 +	1.83.

dejando aparte el manganeso como mezcla accidental y variable.

En comprobación de este cálculo, notemos que

8,69 Cu es equivalente de...	24,41 Pb y
11,25 Zn lo es de.....	30,22; á los que
agregando.....	35,27 combina-
dos al ácido vanádico, dan por total. ....	89,90 Pb, y esta
cantidad de óxido de plomo requiere	
para formar el vanadato.....	Pb <sup>3</sup> V <sup>5</sup> a, 20,24 de V <sup>5</sup> a.
La análisis dió de ácido vanádico.....	19,85
Diferencia.....	0,39



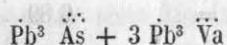
De la misma manera:

1,83 $\ddot{\text{Pb}}$ es equivalente de.....	2.92 $\ddot{\text{As}}$
y el ácido arseniico encontrado es.....	3.61
	<hr/>
equivalente á un total de $\ddot{\text{As}}$ .....	6.53 que
requiere para formar $\text{Pb}^3 \ddot{\text{As}}$ , 19,07 de $\text{Pb}$ .	

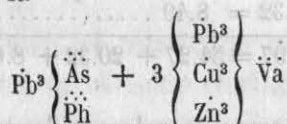
El total de plomo por el cálculo seria:

Combinado directamente á $\ddot{\text{Va}}$ .....	35.27
El que corresponde á 6,53 de $\ddot{\text{As}}$ .....	19.07
	<hr/>
Total óxido de plomo.....	54.34
La análisis dió.....	54.275
	<hr/>
Diferencia.....	0.065

Resulta, pues, que en este mineral, los óxidos de cobre y de zinc, isomorfos del de plomo, sustituyen á éste en parte en su combinacion con el ácido vanádico; que el ácido fosfórico, isomorfo del arseniico, reemplaza á éste en parte en el arseniato de plomo, y que la fórmula



ó, con los cuerpos isomorfos, la



representan aproximadamente la composicion determinada por la análisis, porque el primer término de la fórmula valuado en pesos atómicos de Pb y As da 449.4, y el segundo en átomos de Pb y Va es 1229.4, números que guardan entre sí la razón 1 : 2, 8; y en la análisis el arseniato y los vanadatos guardan la de 1 : 3.

De los vanadatos naturales conocidos de que tengo noticia, la *Dechenita* es un vanadato  $\text{Pb} \ddot{\text{Va}}$ , la *Descloizita* un subvanadato  $\text{Pb}^2 \ddot{\text{Va}}$ ; la *Vanadinita*, en que, con el nombre de erythronio, descubrió el vanadio nuestro ilustre profesor Don Andrés del Rio, es un cloro-vanadato de plomo  $\text{Pb}^3 \ddot{\text{Va}} + \frac{1}{3} \text{Pb Cl}$ ; la *Volborthita* un vanadato de cobre y cal  $(\text{Cu}, \text{Ca})^4 \ddot{\text{Va}} + \text{H}$ ; el vanadato de plomo y cobre del Sr. Domeyko, tiene por fórmula  $\text{Pb}^6 \ddot{\text{Va}} + \text{Cu}^6 \ddot{\text{Va}}$ , y la *Aræoxæna* es un vanadato de plomo y zinc no bien analizado todavía, pero que se cree análogo á la *Dechenita*.

Me parece que el mineral que presento á la Sociedad de Historia Natural, es una especie nueva de Vanadato, y si análisis posteriores, menos desautorizadas

que la mía, confirman la composición que le he encontrado y la fórmula que le atribuyo, propongo se designe con el nombre de *Ramirita*, en honor del distinguido Ingeniero de Minas Sr. D. Santiago Ramirez, cuyos diversos é importantes trabajos científicos sobre la Minería Mexicana, son bien conocidos en nuestro país y en el extranjero.

## II

Todos los químicos saben la dificultad de determinar cuantitativamente con precisión el ácido vanádico, porque ninguna de sus combinaciones conocidas es enteramente insoluble en el agua ó en los líquidos ácidos ó alcalinos; de manera que no se consigue precipitarlo completamente de las disoluciones en que se encuentra. Aumenta esa dificultad, la presencia del cobre, que parece tener fuerte afinidad por el vanadio, al grado de que no siendo éste precipitable por el gas sulfhídrico en una solución ácida, es, sin embargo, arrastrado en gran cantidad por el sulfuro de cobre al formarse este compuesto en un líquido que contenga los dos metales, y sus dos sulfuros tampoco se apartan bien uno de otro por los sulfuros alcalinos. Es también sabido que no se puede separar exactamente el vanadio del plomo y aun de la barita, por medio del ácido sulfúrico, y que esta separación solo se consigue fundiendo la combinación con bisulfato de potasa.

Estas dificultades, que el profesor Rivot considera insuperables en el estado actual de la ciencia (Docimasia, tomo III, pág. 51), han obligado á los químicos á adoptar métodos especiales para la análisis de las combinaciones vanádicas, aunque ninguno de ellos da resultados enteramente satisfactorios. El citado profesor determina la cantidad de vanadio, precipitando su solución en un sulfuro alcalino, por medio del sulfato ó el cloruro de cobre, cuyo sulfuro arrastra consigo el sulfuro de vanadio; calcina en seguida la mezcla de los dos sulfuros bien lavados y secos, con una corta cantidad de azufre al abrigo del aire, y pesa la mezcla de los dos sulfuros, que supone deben ser  $\text{Cu}^2\text{S}$  y  $\text{Va S}^2$ . Disuelve esta mezcla en ácido nítrico ó agua régia, y trata el líquido por el amoniaco y el sulfhidrato de amoniaco, que solamente debe precipitar el sulfuro de cobre. Recoge éste en filtro, lo lava, seca y calcina con adición de azufre y lo pesa. La resta entre su peso y el de la mezcla anterior de los dos sulfuros, da el del vanadio por diferencia. Observa, sin embargo, como causas de error, la sensible solubilidad del sulfuro de cobre en el sulfhidrato de amoniaco y la dificultad de percibir en el seno de un líquido intensamente colorido, si hay un poco de sulfuro de cobre en suspensión. Además, los cuanteos por diferencia, dejan siempre incertidumbre, porque todos los errores se acumulan sobre el elemento determinado de esa manera.

Roscoe hace entrar el vanadio en la forma de vanadato alcalino, precipita el

ácido vanádico por el acetato de plomo, pesa el vanadato de plomo secado á 100°, determina el plomo de esta sal y deduce el peso del ácido vanádico por diferencia.

Bunsen, haciendo obrar el ácido clorhídrico sobre el vanadato, determina la cantidad de cloro que el ácido vanádico pone libre, recogiendo aquel gas en una solución de ioduro de potasio, y deduce del iodo libre graduado por los métodos volumétricos, la cantidad del ácido vanádico presente.

Los dos últimos métodos indirectos dejan la misma incertidumbre que el de Rivot.

La precipitación directa del ácido vanádico, previamente combinado á la potasa ó á la sosa, por una solución concentrada de clorhidrato de amoníaco, no es completa, como lo demuestra la coloración del líquido filtrado, y en el cual va aumentando la cantidad del vanadio conforme se lava el precipitado, porque éste no es enteramente insoluble en el agua saturada de clorhidrato de amoníaco. Abandonadas las aguas de lavadura á la evaporación espontánea, dan cantidades muy apreciables de vanadato alcalino en cristales de un hermoso color rojo escarlata. Si, por evitar esta pérdida, no se prolonga la lavadura, quedan los álcalis del vanadato descompuesto, aumentando el peso del de amoníaco, y por consiguiente el del ácido vanádico que resulta de su calcinación.

Berzelius reduce primero el ácido vanádico por medio del ácido oxálico y precipita el bióxido de vanadio, agregando bicloruro de mercurio y amoníaco. El precipitado, compuesto de vanadito y cloramiduro de mercurio, se calcina y deja por residuo ácido vanádico con una pequeña cantidad de mercurio que se volatiliza, volviendo á calcinar con adición de carbonato de amoníaco. Este método, practicado con ciertas precauciones, de que hablaré después, parece que es el que da resultados más exactos.

La sucinta reseña que acabo de hacer de los principales métodos para determinar cuantitativamente el vanadio y de sus inconvenientes, tiene por objeto fundar la necesidad de exponer el procedimiento analítico que se siga para poder apreciar comparativamente los resultados que por unos y otros se obtengan.

Voy ahora á describir brevemente el método que yo seguí.

El mineral reducido á polvo y secado á 100°, se disolvió en ácido nítrico diluido y agregado por pequeñas porciones para evitar un grande exceso. Se separó por el filtro el sesquióxido de manganeso insoluble, que se pesó después de bien lavado y seco. En el líquido, neutralizado por el amoníaco, se fué agregando ácido oxálico puro y neutralizando de nuevo por el amoníaco, hasta que dejó de producirse precipitado. Se dejó reposar por doce horas y se separó por el filtro. El ácido oxálico ó el oxalato de amoníaco, precipita completamente el plomo en las soluciones neutras; los oxalatos de cobre y zinc quedan en solución formando sales dobles con el de amoníaco. Separado por el filtro el oxalato de plomo y bien lavado, se secó á 100° y se pesó, calcinándolo en seguida al rojo oscuro y al fin con contacto de aire, para trasformarlo en óxido de plomo, que también se pesó.



Las pesadas del oxalato y del óxido de plomo se comprueban recíprocamente. Disuelto el óxido en ácido nítrico, neutralizada la solución por el amoníaco, y agregando gota á gota sulfhidrato de amoníaco, se precipitó todo el plomo y el líquido no quedó colorido, lo que prueba la ausencia del vanadio en el óxido de plomo.

El líquido separado del oxalato de plomo quedó de un bello azul; se hirvió largo tiempo con otra adición de ácido oxálico, para asegurar la reducción total del ácido vanádico, y después se agregó un gran exceso de bicloruro de mercurio en solución. Poniendo en seguida amoníaco, se formó primeramente un abundante precipitado grumoso gris de perla, y después, con nuevas dosis de amoníaco, precipitado blanco, quedando el líquido ligeramente azulado cuando dejó de precipitar. Al cabo de algunas horas se filtró el líquido y el precipitado bien seco se despegó todo lo posible del filtro, y con las cenizas de éste se calcinó en un crisol de porcelana cubierto, calentando muy lentamente hasta llegar al rojo, repitiendo esta operación después de agregar al residuo frío una solución concentrada de carbonato de amoníaco. En el crisol queda el ácido vanádico de color de ocre, excepto en los puntos en que comienza á fundir, que toman color negro pardusco. Después de pesado el crisol con el ácido vanádico, para asegurarse de que el carbonato de amoníaco no lo hubiera reducido en parte, se humedeció con ácido nítrico concentrado, se evaporó hasta la sequedad y se calcinó de nuevo al rojo; el residuo no aumentó de peso en esta operación.

En la solución de donde se separó el vanadio, después de concentrada á la mitad por haber aumentado su volumen con las aguas de lavadura, se agregó ácido clorhídrico en ligero exceso, y se hizo pasar lentamente una corriente de gas sulfhídrico hasta la completa saturación; se dejó asentar el precipitado, lo que exigió algunas horas, y se filtró rápidamente, lavando el precipitado con solución de gas sulfhídrico, y poniéndolo después con todo y filtro en larga digestión en sulfhidrato de amoníaco á un suave calor. Este agente no se colora, demostrándose así que en el precipitado no hay vanadio, pero disuelve el sulfuro de arsénico y una pequeña porción del de cobre. Separado por la filtración el líquido y descompuesto el sulfhidrato de amoníaco por el ácido clorhídrico diluido, se precipita el sulfuro de arsénico y la pequeña porción que hay del de cobre disuelto. Recibidos en filtro, bien lavados y disueltos por el ácido clorhídrico concentrado y en caliente con adiciones pequeñas de clorato de potasa, dan un líquido en el que se precipita el arsénico por el sulfato de magnesia amoniacal. Se separa el precipitado de arseniato amoníaco-magnésico por la filtración, se lava con agua amoniacal, se seca á 100° y se pesa. En el líquido queda la pequeña porción de cobre que estaba mezclada con el arsénico y cuya dosis se determina poniendo una lámina de cobre puro pesada, llenando un frasco enteramente con el líquido y agua destilada hervida y cerrándolo herméticamente. A los cinco días la solución ha quedado incolora y la pérdida de peso de la lámina equivale al cobre que estaba disuelto.

Los sulfuros que no disolvió el sulfhidrato de amoníaco, son de cobre, zinc y

tal vez una pequeña cantidad del de mercurio. Se separan del filtro en que se han secado, se quema éste, y juntamente con sus cenizas y un poco de azufre en flor, se calcinan fuertemente en crisol de porcelana y al abrigo del aire para expulsar el mercurio que pudieran contener, se pesan, para comprobacion posterior, y se disuelven en ácido nítrico concentrado. En la solución diluida y neutralizada por el amoníaco, se precipita el óxido de cobre por la potasa cáustica al calor de la ebullición, se filtra y lava el precipitado calcinándolo despues al rojo para pesarlo. Se suma con este peso el que perdió la lámina de cobre en la operacion anterior. En el líquido, que ya no debe tener olor amoniacal, se agrega ácido clorhídrico en ligero exceso, y se precipita el óxido de zinc por el carbonato de sosa en solución hirviente; se filtra, lava, seca y calcina al rojo el precipitado y se pesa. La suma de los óxidos de cobre y de zinc, concuerda proporcionalmente con la de los sulfuros que se habia pesado.

Queda el ácido fosfórico en el líquido de donde se separaron por el gas sulfhídrico, los sulfuros de cobre, zinc y arsénico. Saturado ese líquido con exceso de amoníaco, se agrega sulfato de magnesia amoniacal, que, en el espacio de veinticuatro horas, produce precipitado cristalino de fosfato amoníaco-magnésico. Se lava éste en filtro con agua amoniacal, se seca y calcina al rojo y se pesa el residuo de pirofosfato de magnesia para determinar el ácido fosfórico.

Solo por el procedimiento que he descrito, conseguí separar bien el vanadio, del plomo y del cobre, y obtener para el primer metal cifras constantes: 19,805 por 100 en una análisis y 19.85 en otra, mientras que por los de Rivot y Roscoe solo obtuve 17.30 y 18.16 respectivamente, y por la precipitación con el clorhidrato de amoníaco, 15.97, lo cual, sin embargo, puede depender de mi torpeza, aunque observé todas las precauciones que recomiendan aquellos autores. Las que requiere el procedimiento del bicloruro de mercurio son: usar gran exceso de esta sal, cuatro ó cinco veces la cantidad presumida de vanadio, y la calcinación muy lenta y graduada del precipitado, para impedir que volatilizándose apresuradamente el mercurio, arrastre consigo notable cantidad de ácido vanádico.

Hacienda de Pabellon, 1.º de Julio de 1884.

MIGUEL VELAZQUEZ DE LEON.