

**DETERMINACION DE RENIO  
EN MOLIBDENITA**

**Por**

**Hernán Cusicanqui y Eduardo Paredes**

## DETERMINACION DE RENIO EN MOLIBDENITA\*

Hernán Cusicanqui\*\* y Eduardo Paredes\*\*\*

### RESUMEN

Se describe un estudio sobre el método espectrofotométrico para determinación de Renio propuesto por MELOCHE y MARTÍN (1957) y se lo adapta especialmente a la determinación de Renio en concentrados de molibdenita.

El procedimiento descrito se resume en:

1. Fusión alcalina de la muestra con NaOH y Na<sub>2</sub>O.
2. Separación del molibdeno por extracción, con cloroformo, de su xantogenato; previa una cuidadosa oxidación del Mo.
3. Determinación del Renio por medición espectrofotométrica a 5.320 Å del complejo formado con  $\alpha$ -furildioxima en acetona y en medio reductor de cloruro estanoso.

### ABSTRACT

A study of the Rhenium spectrophotometric method, as proposed by MELOCHE and MARTIN (1957) is described, with particular reference to the determination of rhenium in molybdenites.

The procedure is summarized as follows:

1. The sample is fused with NaOH and Na<sub>2</sub>O.
2. The molybdenum is extracted, after a careful oxidation, as its xantogenate in chloroform.
3. The rhenium is determined in a reducing medium of stannous chloride, as the  $\alpha$ -furildioxime complex in an acetone solution, using a spectrophotometric measure at 5.320 Å.

Dado el interés manifestado por las compañías cupreras en determinar la proporción del *renio* en los concentrados de molibdenita que producen, el Instituto de Investigaciones Geológicas en combinación con el Laboratorio de Química Analítica de la Escuela de Ingeniería, realizó la investigación correspondiente.

Para poder llegar a resultados fidedignos fue necesario normalizar el método empleado, estudiando y experimentando todos los factores que lo inflúan.

Por considerar de interés, se presenta a continuación una descripción del método y una relación de toda la experiencia acumulada.

En el desarrollo del método para determinación de renio se pueden distinguir las siguientes etapas:

- 1) Disolución de la muestra;
- 2) Separación del molibdeno;
- 3) Determinación espectrofotométrica de renio con  $\alpha$ -furildioxima.

\*Recibido para su publicación en agosto de 1960.

\*\*Jefe del Laboratorio Químico del Instituto de Investigaciones Geológicas y Químico Investigador del Laboratorio de Química Analítica de la Escuela de Ingeniería, U. de Chile.

\*\*\*Químico del Laboratorio Químico del Instituto de Investigaciones Geológicas.

1. *Disolución de la muestra.* La muestra se pone en solución por fusión con una mezcla de hidróxido y peróxido de sodio en crisol de hierro o níquel, disolviendo en agua y llevándola a un volumen de 250 ml. en matraz aforado.

La cantidad de muestra tomada depende del contenido de renio, no siendo aconsejable tomar más de 2,5 gr. por el gran volumen de la masa fundida, el peligro de pérdidas por salpicaduras y por ser más difícil su manipuleo. Se tomaron 2,5 gr. para las muestras cuyo contenido en renio era menor de 0,01% y 1,25 gr. para las de mayor contenido.

La fusión se inicia fundiendo en primer término la muestra con 5 gr. de NaOH hasta que cese la efervescencia, se enfría y se agregan 5 gr. de peróxido de sodio, se funde nuevamente en forma suave al principio y luego a toda llama hasta que la masa fundida se tranquilice y se descomponga totalmente la muestra.

Según MALOUF y WHITE (1951) la fusión se puede hacer con NaOH solo, pero la disolución de la masa fundida es muy difícil y el molibdeno se reduce fuertemente, lo que ocasiona serias dificultades como se verá más adelante. Dichos autores encontraron que la cantidad óptima de peróxido de sodio a usar es de 4 veces el peso de la muestra. La masa fundida obtenida en estas condiciones se disuelve rápida y completamente en agua.

En el procedimiento seguido, se prefirió usar crisoles de níquel porque el hidróxido de níquel que se forma por ataque del crisol es menos voluminoso que el de hierro y más fácilmente filtrable, y porque se observó una menor reducción de molibdeno; además se atacan menos y pueden durar para un mayor número de fusiones, compensando con esto su mayor costo respecto a los de hierro.

Una vez hecha la fusión, se vacía la masa fundida sobre una plancha de hierro y se deja solidificar. El crisol se cubre con agua dentro de un vaso de 250 ml. y se hace hervir por un rato hasta que se disuelvan totalmente las partículas adheridas; logrado esto, se enjuaga el crisol con agua y se limpia con un poco de goma. La masa fundida ya fría se traspasa a un vaso de 400 ml., que se cubre con un vidrio de reloj. Se agrega con las debidas precauciones toda el agua con que se ha lavado el crisol. Se hierve fuertemente hasta lograr la total descomposición del exceso de peróxido de sodio.

En la continuación del proceso se pueden adoptar dos técnicas alternativas: o filtrar la solución obtenida y después enrasar a 250 ml., o traspasar la solución con todo el hidróxido de níquel o hierro en suspensión al matraz de 250 ml. y luego enrasar. Se adoptó la segunda técnica porque al usar crisoles de níquel la cantidad de hidróxido en suspensión es pequeña y el error que por este concepto se puede introducir es inapreciable, como posteriormente se comprobó.

Así, al hacer en duplicado la última determinación de renio en los concentrados de molibdenita, se procedió a filtrar y, después a enrasar con uno de los duplicados, mientras el otro se dejó sin filtrar: se obtuvo el siguiente resultado:

Muestra N°	Renio encontrado p.p.m.	
	Filtrado	No filtrado
23	375	372
35	339	345
38	373	376

Como se ve en el cuadro anterior, no se puede apreciar diferencia entre uno u otro procedimiento.

Se completa así la primera fase del procedimiento: la solución de la muestra.

2. *Separación del Molibdeno.* La interferencia del molibdeno en los diferentes métodos de determinación de renio es manifiesta y representa la principal dificultad, más aún si se trata de determinar renio en concentrados de molibdenita.

Se han ensayado los más diversos métodos de separación del molibdeno; desde su precipitación en forma de compuestos insolubles (molibdato de calcio, bario, plomo) hasta su separación mediante intercambiadores de iones. Los primeros tienen el inconveniente de que al separar grandes cantidades de Mo de pequeñas cantidades de Re, es inevitable la pérdida de renio por arrastre o coprecipitación. El uso de resinas intercambiadoras tiene el inconveniente de que, al diluir, se alcanzan grandes volúmenes de solución, además de que la recuperación de renio no es nunca del 100%. El procedimiento que ofrece mayores ventajas es el señalado por HURD (1936), que consiste en formar un complejo órgano-metálico de Mo y ácido xantogénico, el que es extraído con un solvente orgánico no miscible con el agua. Este procedimiento es simple y rápido, pero hay que tomar precauciones especiales para que sea efectivo.

Indudablemente, la separación de molibdeno es la fase fundamental y la fuente de los errores más groseros en que se puede incurrir en la determinación de renio, pues por muy pequeña que sea la cantidad de Mo que quede al desarrollar el complejo renio- $\alpha$ -furildioxima, interfiere y da resultados bajos.

Para hacer la separación se toman 25 ml. de la solución de la muestra, que no contenga más de 200 mgr. de Mo y 400  $\gamma$  de renio, se neutraliza con  $H_2SO_4$  concentrado más 2 gotas de exceso y se oxida con 10 gotas de bromo líquido; se calienta suavemente hasta expeler el exceso de bromo, luego se neutraliza con NaOH 5N y se lleva a pH 9 a 11 con el mismo hidróxido; se enfría si es posible en agua con hielo, y se agregan 10 ml. de una solución de xantogenato de potasio recién preparada (54% en agua), se agita y luego se agregan 6 ml. de HCl concentrado, se agita y se enfría y se agregan 50 ml. de cloroformo. La fase acuosa debe ser incolora o ligeramente rosada y la orgánica toma un intenso color rojo violeta; se separa el cloroformo y se lava la fase acuosa con 2 ó 3 porciones de 25 ml. de cloroformo, hasta que éste salga incoloro. Se ha extraído así todo el xantogenato de Mo, quedando en la fase acuosa el Re.

Como se señaló anteriormente, la efectividad de esta separación está sujeta a varios factores que la influyen y cuya determinación constituyó la mayor dificultad y dilación de este trabajo.

1. El estado de oxidación del Mo es determinante, pues el complejo con el xantogenato de potasio sólo se forma con el Mo en su mayor estado de valencia. Según MALOUF y WHITE (1951), varios oxidantes fueron ensayados y se encontró que el bromo era el más efectivo; pero aún así, en nuestra experiencia con las muestras de molibdenita, el conseguir una total oxidación no es fácil y se requiere más bromo que el señalado y hay que agregarlo en porciones separadas, sucesivamente, una después de expulsada la anterior. Debe tenerse cuidado, al expulsar el exceso de bromo, de no llegar a la ebullición, pues el renio es volátil en soluciones sulfúricas y a mayores temperaturas.

2. Debe tomarse la precaución de trabajar a baja temperatura con el xantogenato de potasio, pues este se descompone con mucha facilidad por el calor. Según los datos que figuran en tablas, el ácido xantogénico, que se libera del

xantogenato de potasio por acción de los ácidos fuertes, se descompone a 24°C. En nuestra experiencia, cuando en la preparación de la solución de xantogenato se calentó la mezcla para su disolución, se encontró que el xantogenato así preparado no extraía bien el Mo a pesar de haberse asegurado la total oxidación de éste.

3. Es también importante que el Mo se encuentre en solución alcalina, con un pH entre 9 y 11, antes de formar el complejo con el xantogenato. Una vez formado este complejo, al agregar al ácido clorhídrico debe cuidarse de que no suba la temperatura.

A través de las muchas determinaciones que se hicieron hasta llegar a resultados fidedignos que podían reproducirse, pudo concluirse que la manera más segura de operar era mediante una doble extracción del Mo, o sea, que la solución clorhídrica que se obtiene después de la primera extracción se neutraliza con NaOH 5N, haciéndola después sulfúrica, oxidando nuevamente con bromo y procediendo a continuación como ya se indicó. El operar así aunque significa más trabajo y mayor demora, asegura la total eliminación del Mo.

3. *Determinación Espectrofotométrica del Renio.* Una vez eliminado el Mo, se llega propiamente a la determinación del Renio, lo que se consigue en forma simple y exacta formando el complejo renio- $\alpha$ -furildioxima en medio reductor, con cloruro estanoso y exceso de solución de  $\alpha$ -furildioxima en acetona. La absorbancia de este complejo coloreado se mide espectrofotométricamente a 5.320 Å, usando cubetas de 1 ó 4 cm. para abarcar un rango de 5 a 600  $\gamma$  de renio en 100 ml. de solución. El complejo renio- $\alpha$ -furildioxima sigue estrictamente la ley de Beer en dicho intervalo, y se obtienen resultados sorprendentemente reproducibles con un error relativo, que no pasa de 1%, siempre que se opere con un buen instrumento.

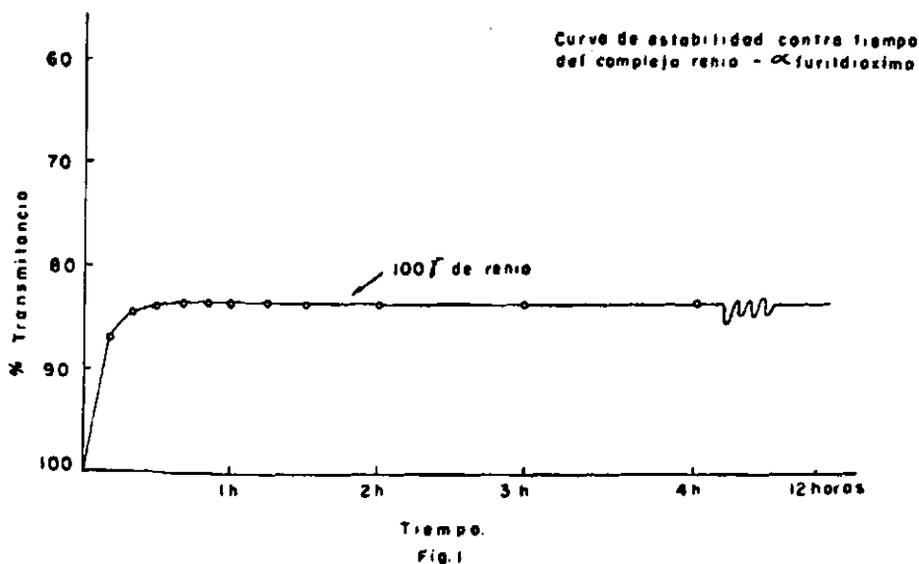
Siguiendo con el procedimiento, la solución clorhídrica se filtra y se enrasa en un matraz a 100 ml., 50 ml. de los cuales se traspasan a otro matraz aforado de 100 ml., se le agregan 3 ml. de HCl concentrado y se tratan con  $\text{KMnO}_4$  0,3 N hasta rosado permanente que luego se descolora con  $\text{SnCl}_2$ . Esta operación se hace con objeto de eliminar los efectos que la extracción con xantogenato produce en la fase acuosa y que impiden el desarrollo del complejo renio- $\alpha$ -furildioxima, según MELOCHE (1957); luego se agregan, 26 ml. de una solución de  $\alpha$ -furildioxima al 0,35% en acetona y 10 ml. de  $\text{SnCl}_2$  al 10%. Se enrasa a 100 ml. y se lee la absorbancia después de 60 minutos a 5.320 Å, usando cubeta de 1 ó 4 cm. según sea la intensidad del color desarrollado.

En el estudio de los factores que influyen en esta determinación espectrofotométrica se analizaron las siguientes variables:

1. *Longitud de onda.* Se comprobó experimentalmente que con una luz monocromática de 5.320 Å de longitud de onda se obtenía el máximo de absorción. No se confeccionó curva de absorción por ser ésta ya un dato estudiado y bastaba con la comprobación del máximo.

2. *Tiempo de desarrollo del color y estabilidad del mismo.* En las condiciones de trabajo establecidas, el color se desarrolla rápidamente, alcanza su máximo a los 50 minutos, permaneciendo estable por lo menos 12 horas.

Para determinar la curva de estabilidad que sigue (fig. 1), se empleó una cubeta cerrada, evitando así toda volatilización de acetona.



3. *Acidez necesaria para la formación del complejo renio- $\alpha$ -furildioxima.* Se encontró que, manteniendo una acidez clorhídrica entre 0,4 y 1,1 N, el complejo se desarrolla normalmente, pero se observó que con los valores extremos de este intervalo, el tiempo de desarrollo del color era un poco mayor:

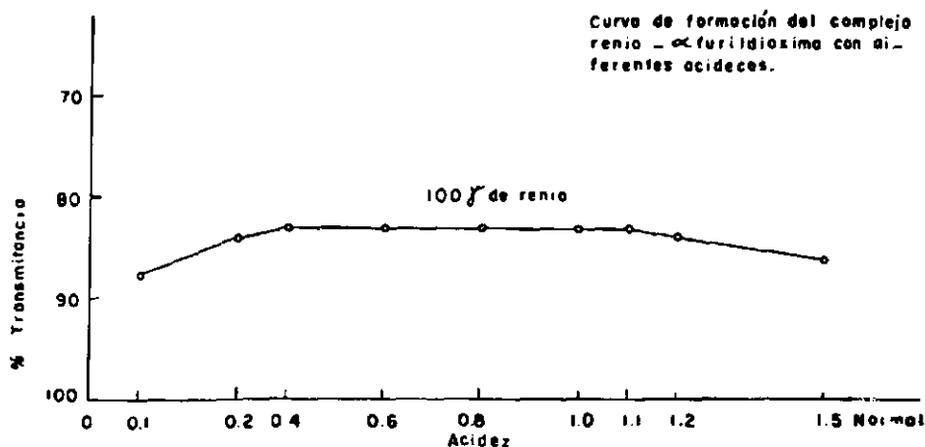


Figura 2

4. *Interferencia de otros iones.* Aparte de comprobarse la decisiva interferencia del molibdeno y la necesidad de su cuidadosa eliminación, no se hicieron mayores estudios sobre esta materia y se aceptaron los datos proporcionados por MELOCHE y MARTIN (1957, pág. 529), los que se reproducen a continuación:

**Efecto de Iones extraños  
(100 y de renio presente)**

Compuesto extraño agregado	mgr.	Renio encontrado
HClO <sub>4</sub>	100	99
	500	96
CH <sub>3</sub> COOH	500	100
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	100	100
KI	200	98
KBr	200	100
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1000	100
NH <sub>4</sub> Cl	200	99
NaNO <sub>3</sub>	100	— Interferencia completa
KCNS	100	— Interferencia completa
MgCl <sub>2</sub>	100 Mg	100
BaCl <sub>2</sub>	100 Ba	100
CdCl <sub>2</sub>	100 Cd	100
ZnCl <sub>2</sub>	100 Zn	100
NiCl <sub>2</sub>	100 Ni	100
FeSO <sub>4</sub>	100 Fe	100
FeCl <sub>3</sub>	100 Fe	100
Na <sub>2</sub> ASO <sub>4</sub>	100 As	100
BiCl <sub>3</sub>	100 Bi	100
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	100 Al	100
CrCl <sub>3</sub>	1 Cr	100
	10 Cr	110 Cr (III), su color interfiere
CoCl <sub>2</sub>	1 Co	100
	10 Co	103 El color del Co interfiere
CuCl <sub>2</sub>	1 Cu	95 Cu forma complejo con la dioxima
	10 Cu	92
UO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100 U	102
SeO <sub>2</sub>	1 Se	96
	10 Se	Se insoluble disperso en la solución
PdCl <sub>2</sub>	10 Pd	Completa interferencia, forma complejo con la dioxima
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	50 Mo	98 Concentración de la dioxima
	100 Mo	95 aumentada 5 veces

Las interferencias señaladas en esta tabla no se producen en el procedimiento seguido (NO<sub>3</sub> y CNS) o son eliminadas en el curso de las operaciones (Mo, Cu y Pd).

6. *Concentración de los reactivos.* Según los autores antes citados, es necesario tener un gran exceso de α-furildioxima para formar el complejo; 90 mgr. de

$\alpha$ -furildioxima son suficientes para reaccionar con 600  $\gamma$  de Re; en general, debe mantenerse una razón de 150 : 1. La concentración de acetona no debe ser menor de un 20% para poder mantener en solución el complejo; se encontró que la concentración de 26% adoptada en el procedimiento era la más apropiada para mantener en solución el complejo formado por 600  $\gamma$  de Re. Cuando se usa en mayor exceso, se retarda el tiempo de formación del complejo. El cloruro estánico también debe encontrarse en gran exceso, para poder reducir todo el Re, 10 ml. de una solución al 10% son suficientes para 600  $\gamma$  de Re. Un mayor exceso de este reactivo no influye.

### APLICACION

Para la determinación espectrofotométrica de renio se empleó un espectrofotómetro electrónico Jobin & Yvon, de manufactura francesa; este instrumento, de gran precisión y versatilidad, permite hacer mediciones entre 2.000 y 10.000 Å con un monocromador de prisma y un sistema de rendijas con aperturas variables a lo ancho y a lo alto y que permite trabajar con purezas espectrales aún menores de un Ångstrom para el espectro visible. Trabaja con dos fototubos (cesio y antimonio) para las diferentes regiones del espectro, a los que se pueden aplicar tres diferentes resistencias de carga, con lo que se obtienen tres niveles de excitación. La corriente producida en estos elementos es amplificada y registrada en un galvanómetro cuya escala graduada en 100 divisiones, tiene 450 mm. de longitud; cada división corresponde a 1% de transmitancia. El sistema de amplificación permite seleccionar tres sensibilidades, según las cuales con impulsos de 5-2,5 y 0,5 microamperes respectivamente, se registran desplazamientos de 100 divisiones en la escala.

Con el empleo de este instrumento se confeccionaron dos curvas de calibración, empleando cubetas de 4 cm. para el intervalo de 5 a 50  $\gamma$  de Re y de 1 cm. para las concentraciones mayores, entre 50 y 600  $\gamma$  de Re. Cada uno de los puntos de estas curvas se determinó tres veces, usando diferentes lotes de reactivos y empleando como patrón una solución de renio preparada con perrenato de potasio, de pureza espectrográfica, adquirido de la firma Johnson, Matthey & Co. Ltda. de Londres. Los valores obtenidos se resumen en los cuadros siguientes:

Curva de Calibración entre 5 y 50  $\gamma$  de Renio, Cubeta de 4 cm.

CUADRO N<sup>o</sup> 1

$\gamma$ de Renio en 100 ml.	(1) % Trans- mitancia	(2) % Trans- mitancia	(3) % Trans- mitancia	Valor medio	Correc. blanco	Desvia- ción Máxima	Error Relati- vo %
0	99,5	99,4	99,5	99,5	—	-0,1	—
5	91,2	91,3	91,3	91,3	91,8	-0,1	$\pm 1,22$
10	83,1	82,8	83,0	83,0	83,5	$\pm 0,2$	$\pm 1,21$
20	67,6	67,4	67,0	67,5	68,0	$\pm 0,1$	$\pm 0,31$
30	55,2	54,9	55,0	55,0	55,5	$\pm 0,2$	$\pm 0,45$
40	45,1	45,4	45,3	45,3	45,8	$\pm 0,3$	$\pm 0,55$
50	37,6	37,5	37,8	37,5	38,0	$\pm 0,3$	$\pm 0,48$

Curva de Calibración entre 50 y 600  $\gamma$  de Renio, Cubeta de 1 cm.

CUADRO Nº 2

$\gamma$ de Renio en 100 ml.	(1) % Trans- mitancia	(2) % Trans- mitancia	(3) % Trans- mitancia	Valor Medio	Correc. blanco	Desvia- ción Máxima	Error Relati- vo %
0	99,9	100	100	100	-	-	-
50	76,1	76,4	77,0	76,5	-	$\pm 0,5$	$\pm 2,13$
100	60,0	60,0	60,2	60,0	-	$\pm 0,2$	$\pm 0,50$
200	36,8	36,3	36,5	36,5	-	$\pm 0,3$	$\pm 0,47$
400	13,7	13,7	13,8	13,7	-	$\pm 0,1$	$\pm 0,16$
500	8,3	8,4	8,3	8,3	-	$\pm 0,1$	$\pm 0,11$
600	5,0	5,0	5,1	5,0	-	$\pm 0,1$	$\pm 0,10$

Estos cuadros demuestran la reproducibilidad del método ya que el error máximo relativo es de 2,13%, con respecto a la absorbancia (diferencia a 100 de la transmitancia en %).

Las curvas de calibración confeccionadas con los valores medios obtenidos, se emplearon en todas las determinaciones efectuadas (figuras 3 y 4).

Fig. 3

CURVA DE CALIBRACION DEL ESPECTROFOTOMETRO

"JOBIN YVON" PARA RENIO

Reactivo:  $\alpha$  - furildioxima

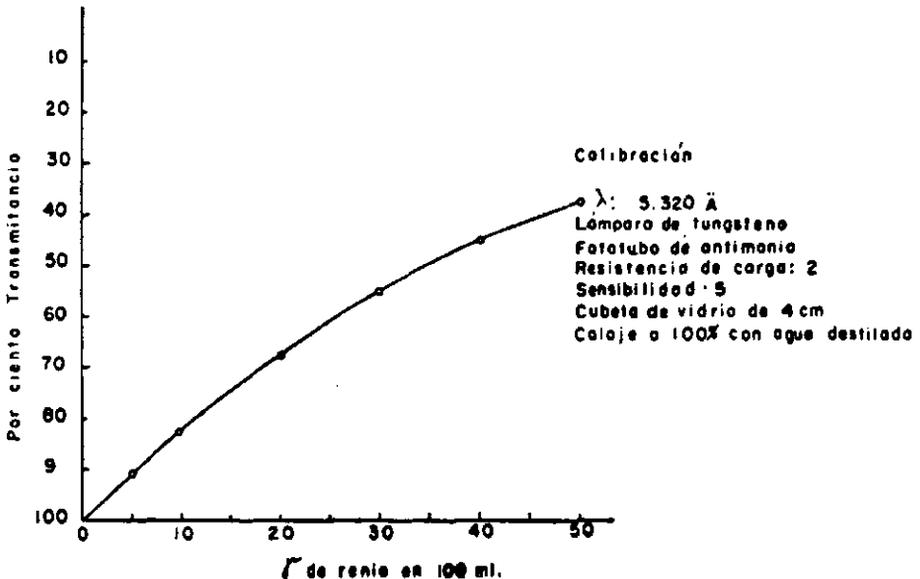
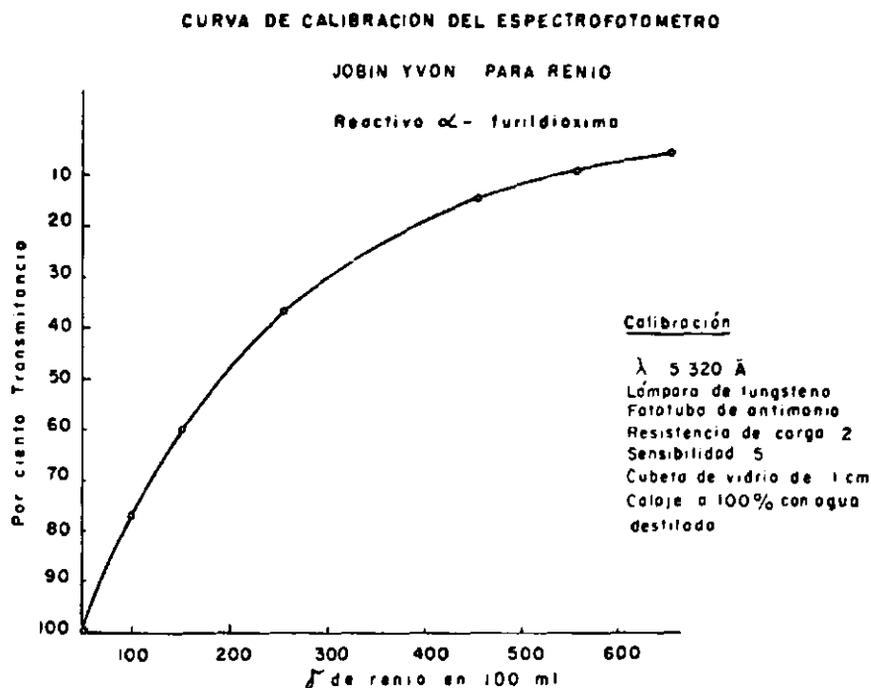


Fig. 4



*Aplicación del método a muestras de la Braden Copper.* Al trabajar con las muestras remitidas por la Braden Copper, se fueron obteniendo resultados que en las primeras fases de la investigación en general fueron errados; pero al analizar la causa de los errores, se logró finalmente controlar todos los factores que influían en el normal desarrollo del método aplicado a este tipo de muestras.

*1ª Prueba.* Se tomó 1 gr. en duplicado, de cada una de las ocho muestras; se fundió en crisoles de hierro con hidróxido y peróxido de sodio. Después de disuelta, la masa fundida se filtró para separar un voluminoso precipitado de hidróxido de hierro y se enrasó a 250 ml., de los que se tomaron 25 ml. para hacer la extracción del molibdeno y la posterior determinación de renio. Se obtuvieron los siguientes resultados:

CUADRO Nº 3

Muestra Nº	Renio encontrado p.p.m.	
	(A)	(B)
4	< 10	< 10
5	< 10	< 10
6	< 10	< 10
7	< 10	< 10
8	< 10	< 10
23	208	152
35	264	145
38	301	127

Los resultados que se indican para las cinco primeras muestras fueron calculados por extrapolación de la curva de calibración, ya que el punto más bajo de ésta es de 5  $\gamma$ , lo que en los 100 mgr. de muestra tomados para la determinación, significaría 50 p.p.m. Los valores tan diferentes obtenidos para los duplicados de las muestras 23, 35 y 38, parecían indicar que había pérdida de renio por adsorción o coprecipitación con el voluminoso precipitado de Fe (OH)<sub>3</sub> que se formaba por ataque del crisol en la fusión, por lo que se decidió tratar con crisoles de níquel.

2ª Prueba. Se hizo en crisoles de níquel tomando 2,5 gr. de las muestras 4, 5, 6, 7 y 8 y 1,25 gr. de las N.os 23, 35 y 38. El hidróxido de níquel formado por ataque del crisol fue mucho menos voluminoso y más fácil de filtrar. Se enrasó también a 250 ml. y se tomaron dos porciones de 25 ml. para hacer las extracciones de molibdeno. Se tenían así duplicados de una misma fusión. Se obtuvieron los siguientes resultados:

CUADRO Nº 4

Muestra N.os	Renio encontrado p.p.m.	
	(A)	(B)
4	4	6
5	2	4
6	7	4
7	7	2
8	4	5
23	364	220
35	320	296
38	260	368

Para comprobar los resultados obtenidos con las muestras bajas se prepararon patrones de 0,5 y 1  $\gamma$  de renio. Estas soluciones acusaban una ligera coloración debido al complejo renio  $\alpha$ -furildioxima que no se observaba en las muestras, por lo que se consideró que la absorción registrada por el instrumento se debía a una mayor densidad y viscosidad de las soluciones por su alta concentración salina y no al color del complejo.

Los resultados discordantes obtenidos con los duplicados de las muestras 23, 35 y 38, demostraron que el error no procedía de la fusión sino de la extracción y se atribuyó a pérdidas por volatilización, pues se tuvo que evaporar por haber aumentado demasiado el volumen de las soluciones obtenidas después de la extracción del Mo. Para comprobar esta presunción se hizo una nueva fusión.

3ª Prueba. Se procedió en igual forma que en la anterior, con la única variación de enrasar a 100 ml. la solución obtenida después de la extracción del Mo., y tomando la mitad de este volumen para hacer la determinación de renio;

así se evitaba la evaporación, pues para la formación del complejo no se debe tener más de 60 ml. Los resultados obtenidos fueron muy bajos debido a que al tomar la mitad del volumen de la solución extraída se había reducido a la mitad la acidez necesaria para desarrollar el complejo renio  $\alpha$ -furildioxima. Esto se comprobó porque al acidificar el complejo ya formado se intensificaba el color. Para conocer la influencia de este factor se confeccionó una serie de patrones en los que se varió la acidez, y se obtuvo la curva de la fig. 2.

CUADRO Nº 5

Muestra Nº	Renio encontrado p.p.m.	
	(A)	(B)
4-5-6-7-8	< de 5	< de 5
23	125	185
35	95	135
38	240	200

Se hicieron dos nuevas extracciones ajustando la acidez; se obtuvo:

CUADRO Nº 6

Muestras N.os	Renio encontrado p.p.m.	
	(A)	(B)
4-5-6-7-8	< de 5	< de 5
23	245	310
35	295	195
38	310	340

Ante estos resultados lo único que cabía suponer era que la eliminación del molibdeno no era completa, presumiblemente por falta de oxidación, por lo que se hizo un nuevo tratamiento, con dos nuevas extracciones de cada muestra y oxidando con triple cantidad de bromo agregado en tres porciones, una después de expedida la anterior. Los resultados obtenidos fueron mejores, pero no satisfactorios todavía.

CUADRO Nº 7

Muestras N.os	Renio encontrado p.p.m.	
	(A)	(B)
23	305	355
35	340	320
38	310	360

Era evidente que la causa de las divergencias, se debía a una separación incompleta del molibdeno, por lo que se repitieron los tratamientos, haciendo una doble extracción del molibdeno. Así se obtuvieron los primeros resultados aceptables:

CUADRO Nº 8

Muestras N.os	Renio encontrado p.p.m.	
	(A)	(B)
23	374	378
35	344	340
38	377	376

Así, se había llegado a resultados reproducibles, pero no se tenía la certeza de que fueran exactos. Para comprobarlo, se hizo una nueva fusión, agregando a las muestras antes de fundirlas una cantidad determinada de renio en forma de llevar el renio agregado junto con la muestra a través de todo el procedimiento. Con tal objeto se pesaron en crisoles de níquel, 1,25 gr. de las muestras 5, 23, 35 y 38 y se les agregó una solución de 500 y de renio, se secaron cuidadosamente en estufa a 105°C y luego se procedió a fundir. La cantidad de renio agregado significaba 400 p.p.m.; aproximadamente la misma cantidad que contenían las muestras. Después de seguir cuidadosamente todas las etapas de oxidación y doble extracción del molibdeno, se encontró, sin embargo, menos renio que el que se había agregado. Después de analizar la posible causa de los errores, se atribuyó que, en la preparación de la solución de xantogenato, se la había calentado un poco para facilitar la disolución de este último.

Se repitió el tratamiento haciendo una nueva extracción; los resultados fueron:

CUADRO Nº 9

Muestra Nº	Renio total 'encontrado muestra más 40 p.p.m.	Renio muestra det. anterior- mente p.p.m.	Renio recuperado p.p.m.	% relativo de renio recuperado
5	395	5	390	97,5
23	768	376	392	98,0
35	741	342	399	99,7
38	774	377	397	99,2

Así, después de todas las dificultades y tropiezos anotados se llegó a estos valores que comprueban la bondad del método y la exactitud de los resultados obtenidos. Pero para tener mayor seguridad, ya que los resultados atribuidos a las muestras se habían obtenido de una misma fusión, se hizo una nueva determinación en duplicado de todas las muestras, haciendo una diferenciación entre los duplicados de las muestras 23, 35 y 38; uno de estos duplicados se filtró después de fundida la muestra y antes de enrasar a 250 ml., y el otro no se filtró, sino que se enrasó con todo el hidróxido de níquel en suspensión. Para las muestras altas los resultados obtenidos fueron:

CUADRO Nº 10

Muestras N.os	Renio encontrado Filtrando	p.p.m. no filtrando
23	375	372
35	339	345
38	373	376

Como se ve, los resultados son reproductibles y el filtrar o no filtrar no tiene influencia; en cambio, ahorra un trabajo molesto como es el filtrar una solución fuertemente alcalina y lavar propiamente el precipitado.

Para las muestras bajas se obtuvo siempre valores menores de 10 p.p.m., al ser determinadas con el espectrofotómetro, y el ser comparadas en tubos Nessler con un patrón de 5 p.p.m. se encontraron menores que dicho patrón.

R E F E R E N C I A S

- L. C. HURD, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 8, 11 (1936).  
 E. E. MALOUF & M. G. WHITE, *Anal. Chem.* 23, 497 (1951).  
 V. W. MELOCHE, R. L. MARTIN & W. H. WEBB, *Anal. Chem.* 29, 527 (1957).