

Exposición y comentario técnico sobre la Memoria presentada por los hermanos Elhuyar, con motivo de su descubrimiento del metal Tungsteno o Wolframio

Por MANUEL LABORDE WERLINDEN

Habiendo sido invitado a presentar un trabajo con motivo del homenaje al inolvidable y sabio Profesor D. Telesforo de Aranzadi (q. e. p. d.), he creído oportuno referirme a uno de los descubrimientos científicos de mayor resonancia mundial acaecido a fines del siglo XVIII en su misma villa natal de Vergara (Guipúzcoa).

Como ya es sabido, los hermanos Juan José y Fausto de Elhuyar y Zubice, nacidos en Logroño, hijos de vascos y miembros de la “Real Sociedad Vascongada de los Amigos del País”, el año 1783, siendo profesores de mineralogía y metalurgia del “Real Seminario de Vergara”, descubrieron en sus laboratorios, ante el mundo científico, el metal tungsteno o wolframio.

Todas las obras, enciclopedias y textos de química de autores tanto nacionales como extranjeros, al referirse en su parte histórica al tungsteno o wolframio, citan a los hermanos Elhuyar como descubridores de este metal. También en distintas épocas, eminentes investigadores especializados en química, minería, metalurgia o historia en general, han publicado interesantísimos trabajos o monografías referentes a este descubrimiento y entre los cuales podemos citar a Almunia, Carracido, Fages, Fredga, Gálvez Cañero, Gárate, Gren, Mendizábal, Moles, Rydén, Silvan, Urquijo, Weks y Whitaker.

Aunque también el autor de este modesto trabajo se ha referido en más de una ocasión a este mismo tema, ha creído oportuno, por las razones que a continuación expone, el dar a conocer la fiel reproducción fotográfica del texto de la famosa Memoria, en la cual, los tan eminentes químicos hermanos Elhuyar, exponen su descubrimiento.

Las páginas u originales de la Memoria, cuya reproducción exponemos, están incluidas en un volumen de los "Extractos de las Juntas Generales" celebradas por la "Real Sociedad Vascongada de los Amigos del País". Este volumen, encuadernado en pergamino, se publicó en Vitoria el año 1783. Asimismo se editaron en Vitoria, el mismo año, unas separatas de la Memoria y cuya portada se ha publicado en varias ocasiones. Tanto del texto de los "Extractos" como de la separata mencionada, existen hoy contados ejemplares, los cuales, en el mercado de libros antiguos, están catalogados como muy raros.

La paginación de esta Memoria original, la primera en el mundo, en la que se da a conocer el proceso químico de obtención del metal tungsteno o wolframio, corresponde a las comprendidas entre las páginas 46 y 88, ambas inclusive, del tomo de los "Extractos" de 1783 y cuya portada, también la incluimos en la reproducción. Únicamente, con objeto de economizar espacio en ésta, aparecen agrupadas, en parte, las mencionadas páginas.

También ahora he creído oportuno ampliar, como complemento el comentario técnico que en otra ocasión di a conocer al referirme a los 14 capítulos de la mencionada Memoria, conforme a lo que a continuación expongo:

CAPITULO I

Los hermanos Elhuyar dan a conocer la composición del mineral wolfram según la opinión de los distintos químicos que estudiaron las particularidades de esta materia prima hasta aquellas épocas. Asimismo los Elhuyar indican los elementos que acompañan a este mineral del cual se sirvieron para obtener por primera vez en el mundo el metal tungsteno o wolframio. Hacen referencia a la etimología de la denominación de wolfram "espuma de lobo" por lo difícil de su separación y efectos perjudiciales en la metalurgia de la obtención del estaño, al cual acompaña generalmente.

Como se ve por este capítulo, en esta época se desconocía la existencia del mineral wolfram en España y en consecuencia, al no tener nombre o denominación en español, tuvieron que adoptar el que entonces se empleaba en Alemania. Este detalle da mayor mérito al descubrimiento.

Aún hoy este mineral, que es el que más corrientemente se emplea para la obtención del tungsteno o wolframio, se denomina universalmente "wolframita" y su composición responde a una

EXTRACTOS
DE LAS
JUNTAS GENERALES
CELEBRADAS
POR LA
REAL SOCIEDAD BASCONGADA
DE LOS
AMIGOS DEL PAIS
EN LA CIUDAD DE VITORIA
POR SETIEMBRE DE 1783.



COM LICENCIA.

EN VITORIA: Por Gregorio Marcos de Robles y Kavilla,
Impresor de la misma Real Sociedad.

(46)

mente sus inconvenientes. Con las **cajas** de ensanche propuestas se logran todas las ventajas que se pueden desear para el mejor gobierno de las abejas. Deben desterrarse las colmenas hechas de troncos de árboles, que se amontonan unas sobre otras sin poderse manejar, y sin recurso á los medios que dexamos propuestos.

COMISIONES SEGUNDAS.
de Ciencias y Artes útiles.

NUMERO I.

Analisis quimico del wolfram, y exámen de un nuevo metal, que entra en su composicion por D. Juan José y Don Fausto de Luyart de la Real Sociedad Bascongada.

§. I.

EL wolfram es una de las substancias singu-
la-

(47)

lares del reyno mineral, sobre cuya composicion han variado mucho las opiniones de los mineralogistas. Henckel (a) dice en su piritologia que es una mina de estaño arsenical y ferruginosa. Cronsted (b), y Valerio (c) lo han mirado como una alabandina mezclada con hierro y estaño. Justi (d) asegura que contiene hierro, arsénico, algo de estaño y una tierra no metálica, á los quales añade aun Baumer (e) azufre y tierra caliza. Scopoli (f) dice que es una mina de estaño, que dá veinte y ocho libras por quintal. Mr. Sage (g) piensa que es una combinacion del hierro con el basalto, y otros autores lo hacen compuesto de otras varias mezclas. Pero el único que ha examinado con atencion este fosil

- (a) Piritologie cap. 9.
(b) Forsök til mineralogie eller mineral rikens upställing. § 117.
(c) Sistema mineralogicum tom. 2. fol. 345.
(d) Gravelius des mineral reichs fol. 58.
(e) Naturgeschichte des mineral reichs tom. 1. fol. 448.
(f) Anleitung zur Kenntnis und Gebrauch der Fossilien fol. 104.
(g) Elements de mineralogie docimastique tom. 1. fol. 109.

(48)

es Lehmann (h), que refiere una multitud de experimentos, de los quales concluye que está compuesto de una tierra vitrescible combinada con mucho hierro, y una porcion muy pequeña de estaño. Los experimentos siguientes harán ver que lo que este autor llama tierra vitrescible tiene propiedades muy diferentes de las que debieran caracterizarla como tal, y que el producto ferruginoso contiene otra materia que él no conoció.

Este fosil, que los alemanes han llamado *wolfram ó wolfrarb*, y cuyo nombre se ha traducido en latin por *spuma lupi*, solo se ha encontrado hasta ahora en las minas de estaño; pues aunque varios autores quieren hacerlo mas comun, es un error que proviene de que confunden algunas minas de hierro espegosas con el verdadero wolfram, como se conoce por sus descripciones, y por las piezas que con frecuencia se hallan en los gavinetes baxo de este nombre. Por los malos efectos que produce esta materia en las fundiciones de los minerales de estaño, de los quales es muy difícil el separarla por los lavages, á

(h) Physikalisch chymische Schüffen fol. 175.

(49)

causa de su grandísima pesadez, le han dado tambien algunos el nombre de *Lupus jovis*. No conocemos á este fósil ningun nombre español, ni tenemos noticia de que se haya hallado aun en el país; por lo que nos vemos precisados á usar del alemán, hasta que con el tiempo pueda descubrirse otro mas castizo.

§. II.

Este fósil es de un color negro pardusco. Se encuentra en masas, disperso y cristalizado en prismas hexáedros chatos apuntados con quatro caras, y estas apuntaduras terminadas en bisel. Interiormente es resplandeciente, y de un lustre que se acerca al metálico. Su fractura es hojosa con hojas charas, pero algo confusas, y por algunos lados mas desigual que hojosa, y muy rara vez estrizada. Quando la fractura es hojosa se observan partes separadas testáceas. Sus fragmentos son angulares indeterminados con bordes poco agudos. Es siempre opaco. Raspándolo dá un polvo pardo rojizo obscuro. Es blando, y extremadamente pesado, y su pesadez especifica es: 1: 6, 835.

G

EJ

(50)

El volfram que hemos empleado en los experimentos siguientes tenia estos caractéres, y era de las minas de estaño de Zinnwald en las fronteras de la Saxonia, y de la Bohemia.

§. III.

1. Por sí solo no puede fundirse con el soplete, solo se redondean los ángulos, pero el interior conserva su estructura y color sin alterarse.
2. Con la sal microcósmica se funde con efervescencia, y forma un vidrio de un roxo jacinto en la llama exterior, y mucho mas obscuro en la interior.
3. Con el borax hace tambien efervescencia, y forma en la llama interior un vidrio de un amarillo verdoso, que en la exterior se vuelve rojizo.
4. Habiendo puesto una porcion de volfram en un crisol á un fuego fuerte durante una hora se hinchó, quedó esponjoso, y de color pardusco, tomó una semivitrificación, y era atraible por el iman.
5. Mezclado en partes iguales con el nítro, y echado en un crisol roxo *detona*, ó por

(51)

por mejor decir hierve con una llama azul en los bordes, y se levantan vapores nitrosos. Echándolo despues en agua se disuelve en parte, y unas quantas gotas de ácido producen en esta disolución un precipitado blanco.

§. IV.

1. Habiendo puesto al fuego en un crisol dos ochavas de volfram molido con quatro de alkali vegetal se fundió parte con bastante facilidad; y habiendo vaciado esta mezcla sobre una chapa de cobre, quedó en el crisol una porcion negra, que despues de bien *edulcorada* pesaba 37. granos.
2. Lo que cayó sobre la chapa se echó despues sobre el agua destilada, que habia servido para *edulcorar* el residuo del crisol, y filtrado el licor quedó sobre el filtro un polvo de color mas claro que el anterior, y que despues de bien lavado pesaba 9. granos. De esto resulta que la porcion disuelta por el alkali equivale á 98. granos.
3. El residuo negro que quedó en el crisol era atraible por el iman, y ensayado por medio del soplete daba con la sal microcósmi-

G a

ca

(52)

ca un vidrio de color amarillo verdoso en la llama interior, y en la exterior una bolita, que al enfriarse presentaba un color roxo carmesí, y despues quedaba de un amarillo rojizo. Este último fenomeno nos indicó en esta materia una mezcla de hierro y alabandina. (i) Para separar de este residuo la parte de vol-

(i) Este fenomeno curioso es muy útil para descubrir la alabandina mezclada con el hierro en qualquier estado que éste se halle. Es constante que la llama exterior del soplete calcina en general los metales, y que la interior les dá una porcion de flogisto. Hay muy poca diferencia en los efectos que producen estas dos llamas sobre el hierro, y en ambas dá este á la sal microcósmica un color verde mas ó menos cargado segun la cantidad que se emplea; pero á la alabandina la llama exterior le dá un color roxo carmesí, que se desvanec en la interior. siendo esto así es facil explicar la mudanza del color carmesí en amarillo rojizo en la mezcla de estas dos materias. La alabandina calcinada en la llama exterior presenta el color carmesí, que le es propio en este estado; pero al enfriarse quita al hierro una porcion de su flogisto, y con ella pierde su color, y el hierro privado de esta parte dá un color amarillo de miel á la sal microcósmica. Si en la mezcla hay mayor cantidad de alabandina que de hierro, como sucede en el caso actual, no hallando aquella todo el flogisto necesario, es muy natural el que de al amarillo un matiz de roxo, y que de este resulte el amarillo rojizo.

La alabandina es un mineral negro, que varia mucho en quanto á su aspecto y figura, y es de mucho uso

(53)

Volfram que podia haber quedado sin descomponerse, y exponerlo de nuevo á la operacion, lo desleimos en agua; pero viendo que se sostenia con facilidad en ella, abandonamos nuestro intento, conociendo que debia ser muy poco ó nada lo que quedaba sin descomponer.

4. El otro residuo que quedó sobre el filtro lo atría también el iman; pero su color era mas claro que el del anterior, y su accion sobre la sal microcósmica indicaba contener mucha menos mezcla de alabandina.

5. Sobre la disolucion, (§. IV. n. 2.) que pasó clara por el filtro, echamos poco á poco ácido nítrico, y al instante se formó un precipitado blanco, que *edulcorado* varias veces, despues de haber separado el licor, conservaba un gusto dulce al principio, y des-

en las fabricas de vidrios y cristales, para quitarles el color verde, que sin esto sacarían. Gahn y Bergmann químicos suecos, han descubiertos últimamente que esta materia es la cal de un metal particular distinto de todos los demas que se conocen, y han dado medios para reducirla al estado metálico, é indagado varias de sus propiedades, como puede verse en el segundo tomo de los opúsculos fisico químicos del segundo. Este illustre escritor ha dado el nombre de magnesiúm á este nuevo metal.

(54)

despues picante y amargo, que ocasionaba una sensacion desagradable en la garganta, y cuya disolucion en el agua hacia rojar el papel azul de girasol. No pudimos determinar por entonces con exactitud la cantidad de este precipitado, porque observamos que se disolvia bastante en las aguas de locion. Indagaremos mas adelante su naturaleza.

§. V.

1. Logrados estos resultados por la via seca, pasamos á examinar esta materia por la húmeda, y para esto pusimos en una redoma de vidrio cien granos de volfram molido, sobre el qual echamos una porcion suficiente de ácido marino, para cubrir el polvo hasta el grueso de un dedo. Esta redoma la co-

nomándolo del nombre magnesia, que ordinariamente se da en latin á su mineral, y haciéndolo neutro para distinguirlo de una tierra particular que tiene este mismo nombre. Nosotros podemos evitar este equívoco, llamando alabandina al óxido, y al mineral cal de alabandina, con especificacion del hierro ó otras materias con que se halle mezclado, y conservar el nombre de magnesia á la tierra. En este sentido emplearemos á lo menos por ahora estas voces.

(55)

locamos en un baño de arena; y habiendo hecho hervir el licor durante una hora, observamos que el polvo se volvía amarillo. Esta particularidad, y las propiedades ácidas que reconocimos en el precipitado blanco (§. IV. n. 5.) nos hicieron sospechar desde luego que la materia de que provenia este color podria ser el producto particular que Scheele químico sueco, ha encontrado nuevamente en una piedra llamada *tungstene* ó piedra pesada. (*)

Nuestra sospecha se hizo mas verosímil quando habiendo dexado reposarse el polvo, decantado el licor ácido, y *edulcorado* el residuo con agua destilada, echando despues alkali volátil caustico, desapareció al instante el color amarillo, y quedó diáfano el licor. En vista de esto decantamos este líquido, y despues de haber *edulcorado* el residuo con agua destilada, lo volvimos á hacer hervir con nuevo ácido, que presentó los mismos fenomenos que el primero; y lo mismo el alkali volátil con que se repitió despues la operacion anterior, y así alternamos con el ácido

(*) Journal de physique. Fevrier 1781.

(56)

do y el alkali volátil, hasta que solo quedó un poco de polvo, que ni en el uno ni en el otro quia disolverse, y el qual pesaba dos granos.

2. Este pequeño residuo era en parte quazoso, y en parte parecia cal de estaño por el color lacteo que quedaba al enfiarse al vidrio, formado por medio del soplete con esta materia y la sal microcósmica. Sin embargo no podemos asegurar que fuese verdaderamente estaño, porque su pequeña cantidad no permitió el hacer los experimentos necesarios para confirmarlo.

3. Despues juntamos las disoluciones ácidas con sus aguas de locion correspondientes, y las hicimos evaporar hasta reducir las á unas quatro onzas, y lo mismo se hizo con las alcalinas, pero éstas no se evaporaron.

4. Dispusimos del mismo modo otras dos disoluciones por el ácido vitriólico, y por el nítrico, de las quales la primera tomó un color azul, y la segunda amarillo, lo que nos confirmó aun mas en lo que sospechábamos; pero como estas disoluciones se hacian con mas lentitud que la marina, las abandonamos, para seguir con esta muestras indagaciones.

Tu-

(57)

5. Tomamos después la octava parte de la disolución ácida, (§. V. n. 3.) y habiéndola ensayado con el alkali prusiano nos dió un azul muy abundante; pero conociendo que en esta disolución habria alabandina, y sabiendo que ésta se precipita juntamente con el hierro, recurrimos á otro medio, por el qual pudiesen separarse estas dos materias. (1) Para esto tomamos la disolución restante, en la qual echamos una onza de ácido marino. Como habia disminuido mucho por esta operación

H (pues

(1) Bergmann propone dos métodos para hacer esta separación. El primero es evaporar á seco la disolución de ácido nítrico con un pedazo de azucar: en esta operación el ácido disuelve facilmente la alabandina, y con dificultad el hierro. El segundo se reduce á precipitar azules metales por medio del alkali prusiano: de lo qual resulta que la alabandina que se combina con la parte colorante del azul de prusia, forma un compuesto soluble en el agua, y así puede separarse del hierro por los lavages; pero ambos métodos tienen sus inconvenientes. Es el primero el ácido nítrico disuelve parte del hierro, y así no es exactamente exacto; y el segundo, aunque indica con facilidad la cantidad de hierro, como la alabandina, vá mezclada en las aguas con la sal neutra que se ha formado en la precipitación, no es posible determinar su cantidad, sino con mucho trabajo; por lo que el método que hemos empleado nos dá un resultado mas apropiado para este fin.

(58)

(pues fue preciso reducirlo casi á seco) echamos sobre el residuo quatro onzas de agua destilada, y después de haber saturado el exceso de ácido con alkali fixo hasta que empezaba á enturbiarse el licor, pusimos la redoma en un baño de arena, y la hicimos hervir por espacio de un quarto de hora. Al paso que se calentaba la disolución se formó un precipitado muy abundante, y habiéndola filtrado pasó clara y sin color, y lo que quedó sobre el filtro, que pesaba doce granos, era atraible por el iman después de calcinado, y el vidrio que formó con la sal microcósmica no dió indicio alguno de contener alabandina.

6. Habiendo examinado después la disolución clara por medio de unas gotas de alkali prusiano dió un precipitado pardusco, sin el menor átomo de azul; por lo que pasamos á precipitarla enteramente, sirviéndonos del alkali fixo vegetal no caustico, y esto se hizo en tres tiempos, haciendo dar cada vez un hervor al liquido. Los dos primeros precipitados ensayados por medio del soplete, dieron con la sal microcósmica vidrios de color carmesí como la alabandina mas pura en

la

(59)

la llama exterior, y en la interior desaparecia el color, y quedaban diafanos. El tercero daba tambien con esta sal un vidrio del mismo color, pero que enfriándose quedaba algo lácteo, y que en la llama interior se conservaba tambien blanquecino. Este fenomeno nos indicaba una porcion, aunque infinitamente pequeña, de tierra caliza, ó de cal de estaño en esta materia; pero mas nos inclinamos á que fuese la primera, porque á ser cal de estaño no hubiera aguardado á precipitarse la última. En quanto á la tierra caliza tampoco podemos asegurar su origen; y acaso provendría de las aguas que habiamos empleado, sin embargo de haberse puesto el cuidado posible en su destilación. Los tres precipitados reunidos pesaban veinte y quatro granos y medio, y por la calcinación se reduxeron á diez y nueve y quarto de cal negra. Pero si añadimos á esto lo correspondiente á la octava parte de la disolución que precipitamos separadamente por el alkali prusiano, el total de la alabandina en estado de cal negra será veinte y dos granos, y el del hierro trece y medio.

Z. Acabado esto, tomamos la mitad de

H a

la

(60)

la disolución alkalina (§. V. n. 3.), sobre la qual echamos gota á gota ácido nítrico muy desleído en agua, y se formó al instante un precipitado blanco copioso. Decantada la disolución, se echó agua destilada sobre el precipitado para edulcorarlo; pero viendo que se disolvia parte de él, y siendo nuestro ánimo determinar la cantidad, volvimos á echar sobre él la disolución que habiamos decantado, para recoger lo que se habia disuelto, y la hicimos evaporar hasta que quedó en seco. Luego recogimos el residuo, y lo pusimos en una cazuelilla de barro dentro de la mufla de un horno de copéla, y así se evaporó el nitro ammoniacal, y quedó una materia amarilla de color de azul, que pesaba veinte y ocho granos. Como esta cantidad provenia de la mitad de la disolución, resultaba que los cien granos de volfram, contenian cincuenta y seis de esta materia; pero habiendo observado que el ondon de la cazuelilla quedaba amarillo la rompimos, y vimos que esta materia habia penetrado el barro del grueso de una línea; por lo que repetimos esta operación, sirviéndonos de un fondo de matras de vidrio en lugar de cazuelilla,

y.

(61)

y nos aseguramos de este modo que el volfram contiene unos sesenta y cinco por ciento de esta materia.

De estos mismos ensayos repetidos varias veces así por la vía seca, como por la húmeda resulta que el volfram está compuesto de alabandina, hierro, y una materia amarilla, cuyas propiedades expondremos luego. En quanto al cuarzo, y el poco de estaño que hemos sospechado en el residuo insoluble, creemos deban mirarse mas como partes extrañas que esenciales á la composición del volfram; pues no será mucho que viniendo esta materia de unas minas de estaño, en que la matriz ordinaria es cuarzo, se hallen mezclados con ella algunos átomos de estos dos, de modo que se hagan imperceptibles á la vista.

La proporción de estos principios por la vía húmeda es en cien granos de volfram.

Alabandina en estado de cal negra. 22. granos.

Cal de hierro. $13 \frac{1}{2}$

De la materia amarilla. 65.

Re-

(62)

Residuo de cuarzo y estaño.	02.
	<hr/>
	102. $\frac{1}{2}$
	<hr/>

Aunque el producto en hierro y alabandina por esta vía parezca mayor que el que sacamos por la seca, que solo eran quarenta y seis granos en todo, sin embargo de que el ácido marino volatiliza siempre algo de hierro, debe considerarse que el crisol no pudo livarse tan perfectamente que no quedase algo pegado á sus paredes, y que ademas de esto el hierro y la alabandina, logrados por la vía seca, se acercan al estado regulino, y que los de la húmeda están mas calcinados. De esto mismo proviene que la suma de los productos que aquí se indican es mayor que la de los cien granos de volfram de que provienen. La materia amarilla contribuirá tambien algo á esta diferencia; pues no sabemos si en el volfram se halla precisamente en este mismo estado.

Para completar este analisis seria preciso

(63)

so formar de nuevo el volfram, reuniendo estos principios en las proporciones en que los hemos hallado; pero esta es una operación que no hemos podido llegar á efectuar. No hemos hallado, ni vemos ningun medio para hacerlo por la vía húmeda, y la dificultad de fundir el hierro y la alabandina, y aun mas la materia amarilla, (que es mayor como se verá luego) son obstáculos que no hemos podido vencer para lograr nuestro intento por la vía seca.

El exámen que hemos hecho de esta materia amarilla del precipitado blanco, producido por el ácido nítrico en la disolución alcalina fija, (§. IV. num. 5.) y del que ocasionó el mismo ácido en la disolución alcalina volátil, (§. V. num. 7.) nos ha acabado de convencer que estos productos son enteramente semejantes á los que obtuvo Scheele (m) en su analisis de la piedra pesada, y para mayor seguridad los hemos comparado con los que hemos sacado por el mismo método de una piedra pesada de las minas de

Seblae-

(m) Journal de physique Février 1785.

(64)

Seblae en la Bohemia (n), y se han hallado ser la misma cosa. Sin embargo no podemos disimular que nuestras experiencias nos han hecho ver que lo que dicho autor y Bergmann han mirado como sal simple ácida, es una sal muy compuesta, que varía segun los procedimientos que se emplean para formarla, como se verá por los experimentos siguientes hechos con la materia amarilla.

§. V L

Para poder hacer con formalidad este exámen nos propusimos recoger una buena porción de esta materia amarilla. Con este fin fundimos seis onzas de volfram con otro tanto de alkali vegetal, disolvimos esta mezcla en agua destilada, filtramos el licor, y lo evaporamos á seco. De este modo logramos una sal blanca, sobre la qual echamos, despues de haberla molido bien, ácido nítrico, y se puso á hervir en un baño de arena, y con esta operación se volvió amarillo el

pol-

(n) Cien granos de esta piedra dieron sesenta y ocho de materia amarilla, y treinta de cal.

(65)

polvo. Decantamos despues del licor, y echamos sobre el residuo nuevo ácido, con el qual hicimos lo mismo que con el anterior, y esto se repitió tercera vez, para despojarlo de todo el alkali. El polvo que quedó lo calcinamos en la mufla de un horno de coque, y salió muy amarillo y puro.

§. VII.

1. Esta materia es enteramente insípida, y su pesadez específica es: 1 ; 6, 12. (6)

f En-

(6) El método que hemos empleado para determinar la pesadez específica, así de esta materia, como de otras que veremos luego, es el siguiente: primero, se pone un frasquito de cristal bien seco en uno de los platos de una balanza delicada, y en el otro pedregones, ó otra qualquiera materia, para hacer equilibrio, se introduce despues en el en pedacitos, ó en polvo una porcion de la materia sólida, cuyo peso específico se quiere conocer, y se tiene cuenta de su peso. Segundo, despues se llena el frasco de agua destilada, dexando dentro la materia que se examina, se anota el peso total de las dos, se sustrahen de el el de la materia sólida, y la resta indica el peso del agua. Tercero, se hecho esto se vacia la botella, se limpia bien, se vuelve á llenar de agua destilada, y se pesa. Substrayendo del peso del agua de esta tercera operacion el del agua de la segunda, la resta es el peso del agua que ocupaba, en la primera

(67)

drío transparente de color azul, mas ó menos intenso, segun la proporcion, pero sin mezcla de roxo. En la exterior se desvanece enteramente el color, pero vuelve á recobrarlo en la interior. Si se repite muchas veces esta alternativa, ó se mantiene largo tiempo en qualquiera de las dos llamas sobre un carbon, llega á perder de tal modo el color, que es imposible el volversele á dar. Este efecto proviene del alkali de las cenizas, que por su combinacion le quita el color, como sucede añadiendo un poco el alkali fixo, ó de nitro á un globulo del mismo vidrio nuevamente formado, y cuyo color sea intenso, pues al instante lo dexan diáfano.

4. Con el borax hace tambien efervescencia, y forma un vidrio amarillo pardusco y transparente, que conserva este color en ambas llamas.

5. Con el alkali mineral hace tambien efervescencia, y se combina sin presentar fenomeno particular.

§. VIII.

1. Esta materia no se disuelve en el agua,
12 pc-

(66)

2. Ensayada por si sola con el soplete se conserva amarilla en la llama exterior, aunque sea sobre un carbon; pero en la interior se vuelve negra, y se hincha, pero no se funde.

3. Con la sal microcósmica hace efervescencia, y forma en la llama interior un vidrio

operacion el mismo espacio que la materia sólida en la segunda, y por consiguiente de volumen igual al suyo, y comparando esta resta con el peso de la materia sólida, el resultado es la pesadez específica de esta.

Este metodo dá en general mayor pesadez específica á los cuerpos, que la balanza hidrostática, porque examinándose en pedazos pequeños se disminuye mucho el número de sus poros, y así el volúmf, que por la balanza hidrostática dá 6, 815, como quedó dicho en su descripción, por este otro metodo dá 6, 911, reduciendo á pedacitos del grosor de una lenteja. Con las materias reducidas á polvo fino, los resultados no son tan exactos y constantes: unas tienen mas peso específico que quando estan en pedacitos, y otras menos. Esta diferencia proviene de que en las que dan un resultado menor es difícil, por mas que se revuelva el frasco, que el agua llene bien todos los intersticios que quedan entre los granos del polvo; por esto el volúmf reducido á polvo dá un resultado menor que por la balanza hidrostática: y en quanto á la mejor pesadez específica en polvo que en pedazos, solo se observa en la materia que en estado sólido son muy porosas, y en las que tienen alguna afinidad con el agua, que llena enoococi bien todos los intersticios.

(68)

pero triturándola con ella forma una emulsion, que atraviesa los filtros sin aclararse, y se mantiene largo tiempo sin depositarse. Solo se observa quando esta muy cargada, que al cabo de algunos dias se forma hácia el hondon una nube mas densa que en lo demas del frasco, y al cabo de tres meses se conserva aun algo turbia.

2. Los ácidos vitriólico, nítrico y marino no tienen ninguna accion sobre ella, ni basta la trituracion para que se deslia y forme con ellos una emulsion. El ácido acetoso le dá un color azul, pero no la disuelve.

3. Esta materia se disuelve enteramente en el alkali vegetal cáustico, no solo por la via seca, sino tambien por la húmeda, pero el resultado sale siempre con exceso de alkali. Si sobre esta disolucion se echan unas gotas de ácido nítrico, se forma al instante un precipitado blanco, que se vuelve á disolver agitando el licor, y echando de nuevo ácido vuelve á presentar el mismo fenomeno, y esto dura mientras la disolucion conserva exceso de alkali, pero el licor adquiere á proporcion mas amargura. Si se echa mas ácido de lo necesario para saturar este exceso, el

pre-

(69)

precipitado que se forma no se redisuelve por mas que se revuelva, y filtrando la disolucion en este estado, queda sobre el filtro una sal blanca, y el licor que pasa claro, contiene nitro, y una porcion de esta misma sal. La sal que queda sobre el filtro tiene despues de edulcorada un sabor dulce al principio, y despues picante y amargo, y produce una sensacion desagradable en la garganta: se disuelve en el agua, y su disolucion hace rojear el papel azul de girasol.

Esta sal es semejante á la que sacamos por medio del ácido nitroso de la disolucion alcalina (§. IV. num. 5.), y es tambien la misma que obtuvo Scheel en su analisis de la piedra pesada (§. I. let. f.); á la qual dió el nombre de ácido, mirándola como un ácido simple. Aunque convenimos en que contiene un ácido, vamos á hacer ver que está combinado con una porcion de alkali, y del ácido precipitante, y que solo en este estado tiene propiedades ácidas.

§. I X.

Las propiedades de esta sal varían bastante-

(70)

tante segun las circunstancias que acompañan á la precipitacion, como podrá conocerse por lo que sigue.

1. Con el soplete se funde por sí sola, y con los fundentes presenta los mismos fenomenos que la materia amarilla.

2. Puesta á calcinar en una cazuelilla, despide un olor de ácido nitroso, y se vuelve amarilla; pero enfriándose queda blanca, insípida é insoluble, y éste residuo se funde por sí solo con el soplete.

3. Echando sobre una porcion de esta sal qualquiera de los ácidos vitriólico, nitroso ó marino, le dán un color amarillo, y en la disolucion filtrada se encuentra una sal neutra á base de alkali vegetal, respectiva al ácido que se ha empleado. Si esta operacion se hace en una retorta, y se emplea el ácido vitriólico, pasa al recipiente una porcion de ácido nitroso.

Si en lugar de echar el ácido sobre la sal, se echa sobre su disolucion, no se forma precipitado, ni aun haciendo hervir el licor, si es poca la cantidad de ácido; pero la disolucion pierde el sabor dulce, y adquiere mas amargura. Si se echa ácido en abundan-

(71)

dancia, y se hace hervir el licor, se forma un precipitado amarillo semejante en todo á la materia amarilla que empleamos para formar esta sal. (§. VIII. num. 3.)

4. El ácido acetoso, ó vinagre destilado disuelve enteramente esta sal por medio de la ebullicion, y dexando enfriar despues la disolucion se deposita en las paredes del vaso una materia blanca tenaz como la cera, que lavada y amasada entre los dedos forma una masa glutinosa como la liga, la qual produce en la lengua una impresion mantecosa muy dulce, y dexándola al ayre toma un color pardo obscuro, pierde su tenacidad, y adquiere un sabor amargo. Esta materia se disuelve en el agua, y le dá un gusto dulce al principio, y despues amargo; hace rojear el papel azul de girasol, y tiene las demas propiedades de la sal precedente, excepto que se vuelve azul con el ácido vitriólico, y que precipita el vitriolo de cobre. No podemos asegurar si ademas de la parte metálica del alkali, y del ácido acetoso, conserva esta sal algo de ácido nitroso; pero lo cierto es que hemos logrado una sal absolutamente

(72)

semejante, empleando el ácido acetoso en lugar del nitroso en la precipitacion de la disolucion del polvo amarillo en el alkali fixo del modo siguiente.

Evaporamos á seco esta disolucion alcalina; echamos sobre el residuo ácido acetoso, y habiéndolo hecho hervir, se disolvió la mayor parte. Decantamos al instante el licor, y dexándolo enfriar se formaron unos cristales en figura de barbas de pluma; y habiéndolos edulcorado despues de separado el líquido, observamos que tenian un gusto dulce, aunque no tan sobresaliente como el de la sal anterior, y despues amargo: su disolucion hacia rojear el papel azul, y el espíritu de vino la precipitaba, pero quedaba emulsiva. El residuo que quedó sin disolverse era de la misma naturaleza. Estos mismos cristales puestos en digestion con nuevo ácido acetoso, se disolvieron, y le dieron un color azul; pero habiéndolo dexado enfriar, desapareció poco á poco este color, y se depositó en las paredes del vaso una materia glutinosa, que tenia las mismas propiedades que la de antes. Si en lugar de dexar enfriar esta disolucion se continúa en hacerla hervir, desapare-

(73)

ce el color azul, y no se precipita nada, ni aun al enfriarse; y continuando la ebullición hasta concentrarla casi á seco, y echando espíritu de vino para separar la sal acetosa alcalina que ha podido formarse, se precipita un polvo blanco, que despues de edulcorado con nuevo espíritu de vino, tiene un gusto amarguísimo, y es muy soluble en el agua, y esta disolucion no hace rojar el papel azul de girasol, ni azulcar el que está preparado con el vinagre. Con el soplete presenta los mismos fenomenos que las sales acetosas precedentes: con el ácido vitriólico se vuelve azul su disolucion: con el vitriolo de cobre de un precipitado blanco: y en fin en todo lo demas no se distingue de ellas. Todas estas sales se vuelven por la calcinacion primero azules, y despues amarillas, y enfriándose quedan blancas.

Parece que en estas sales, aunque compuestas todas de los mismos principios, es á saber de la parte metálica, de alkali, y de ácido acetoso, sus diferentes proporciones, y el estado de combinacion mas ó menos perfecto, son la causa de la diversidad de sus sabores, y pequeña diferencia en las demas

K gro-

(74)

propiedades. Estas partes constituyentes se han descubierto del modo siguiente.

Habiendo echado sobre la disolucion así del precipitado formado por el ácido nítrico (§. VIII. num. 3.), como de estas sales obtenidas por medio del ácido acetoso, una porcion de agua de cal, se formaron unos precipitados blancos, y todos eran una verdadera piedra pesada reengendrada. Habiendo echado despues sobre los licores filtrados ácido aereo, para precipitar la cal que les quedaba; y habiéndolos hecho hervir, así para efectuar mejor esta precipitacion, como para despojarlos del exceso de ácido aereo que tenian, encontramos en las disoluciones despues de filtradas y evaporadas á seco sales neutras, que en la que provenia de la precipitacion por el ácido nítrico eran nitro á base alcalina, y nitro calizo, y en las que resultaban del ácido acetoso en las dulces sal acetosa alcalina, y en la amarga esta misma sal, y una porcion de alkali aereado; lo que prueba que en todas ellas habia alkali, y el ácido empleado para su precipitacion.

6. Echando sobre la disolucion del precipitado formado por el ácido nítrico (§. VIII. num.

(75)

num. 5.) las disoluciones vitriólicas de hierro, cobre y zinc, las de sal marina mercurial, alumbre y alkali prusiano, no resulta ningun precipitado; pero el nitro calizo, y las sales acetosas de cobre y plomo dan precipitados blancos. El alkali prusiano no forma tampoco precipitado con las sales acetosas. (§. IX. num. 4.)

Estos experimentos prueban suficientemente que esta gal no es un ácido simple, sino una sal compuesta de la materia amarilla, alkali fixo, y del ácido precipitante. La combinacion de esta materia amarilla con el alkali volátil, cuyas propiedades son muy semejantes á las de la sal anterior, acabará de aclarar este punto, haciendo ver que el ácido que ha logrado Scheele de la descomposicion de la piedra pesada por la via húmeda, es tambien una sal compuesta.

§. X.

1. El polvo amarillo se disuelve tambien enteramente en el alkali volátil; pero esta disolucion sale siempre con exceso de alkali.

2. Esta disolucion la pusimos á evaporar:

K a en

(76)

en un baño de arena; y se formaron unos cristallitos en forma de agujas, que tenían un sabor picante y amargo, y hacian una impresion desagradable en la garganta, y su disolucion hacia rojar el papel azul de girasol. El licor que los cubría adquirió las mismas propiedades. Habiendo repetido esta operacion con diferentes porciones de estos mismos cristales, dexando las unas mas tiempo en el fuego que las otras, logramos disoluciones con tanto mas exceso de ácido, quanto mas tiempo sufrieron el fuego, y durante esta operacion despedian todas un olor de alkali volátil.

Estos cristales perdieron su alkali volátil por la calcinacion, y el residuo que quedó era un polvo amarillo enteramente semejante al que empleamos para formar esta disolucion, y habiendo hecho esta operacion en una retorta, el polvo que quedó era azul. Esta sal precipita las sales vitriólicas de hierro, cobre, zinc, y el alumbre, el nitro calizo, la sal marina mercurial, las sales acetosas de plomo y cobre, y con el agua de cal reengendra la piedra pesada. El ácido vitriólico la descompone, y dá un precipitado azul, el nítrico y el marino lo dan amarillo. El alkali

(77)

El prusiano no ocasiona ningun precipitado.

3. Habiendo echado ácido nítrico sobre otra porcion de la disolucion, con exceso de alkali, se precipitó un polvo blanco, que despues de bien edulcorado tenia un sabor dulce al principio, y despues picante y amargo, y su disolucion hacia rojar el papel azul de girasol. Esta sal es enteramente semejante al precipitado blanco que obtuvimos en el analisis de volfram (§. V. num. 7.), y el ácido que sacó Scheele de la piedra pesada §. III. let. c. y d. de su memoria.

Esta sal es semejante á la que obtuvimos de la disolucion alcalina fija (§. IX. num. 3.), excepto en las propiedades siguientes: 1.^a. que su disolucion se descompone haciéndola hervir, se vuelve emulsiva de color azul, y se precipita un polvo azul sin propiedades salinas: 2.^a. que por la calcinacion se vuelve amarilla, y en vasija cerrada azul, y este residuo no se funde con el soplete: 3.^a. que con el ácido vitriólico se vuelve azul: 4.^a. que con el alkali fixo despide un olor de alkali volátil: 5.^a. que con el agua de cal, ademas de formar una piedra pesada reengrenadrada, despide al mismo tiempo olor de alkali volátil,

Z

(78)

y evaporado el licor, despues de decantado, dá solamente nitro calizo. En fin esta combinacion es mucho mas débil que la del alkali fixo. Esto prueba que esta sal es tambien una sal triple formada del polvo amarillo de alkali volátil, y del ácido precipitante, y que así de ningun modo debe mirarse como ácido simple.

Sin embargo no podemos menos de hacer justicia á los Señores Scheele y Bergman. Sabemos que la piedra pesada, de la qual han sacado estos productos, es un fosil muy raro, y poco conocido, y nos consta particularmente que han tenido muy poca cantidad para hacer con formalidad su exámen; pues de lo contrario no hubieran dexado de indagar sus propiedades con la exactitud y sagacidad que reynan en sus obras maestras. Continuemos ahora con la materia amarilla.

§. X I.

1. Este polvo se vuelve azul dexándolo en un parage claro, y con mucha mas prontitud exponiéndolo al sol, y el azul es mas intenso en este último caso.

Ha-

(79)

2. Habiendo tenido á un fuego fuerte durante media hora cien granos del mismo polvo en un crisol de Zamora bien tapado, salió una masa esponjosa de un negro azulado, cuya superficie estaba cristalizada en agujas finas como la mina de antimonio plumosa, y el interior compacto, y del mismo color. Era bastante dura para no poderse despedazar con los dedos, y molliéndola se reduxo á polvo de color azul obscuro. No pudimos saber con exactitud su disminucion, por haberse empadado una parte en la masa del crisol. Su pesadez especifica era en pedacitos: 1 : 5, 7, y en polvo: 1 : 9, 55. (p) Triturando este polvo con agua se formó una emulsion azul, que pasó por los filtros sin aclararse. Calcinándolo en la mufla de un horno de copela se volvió amarillo con $\frac{1}{100}$ de aumento en su peso.

3. Habiendo mezclado cien granos del mismo polvo con otros ciento de azufre, y habiendo puesto esta mezcla en un crisol de

(p) Este es un exemplo de la mayor pesadez especifica en polvo que en masa, por ser esta materia muy esponjosa en este último estado.

(80)

de Zamora, á un fuego fuerte por espacio de un quarto de hora, salió una masa de un azul obscuro, que podia despedazarse con los dedos, y cuyo interior presentaba una cristalización en agujas finas como las precedentes, pero transparentes, y de color de lapiz lízulo obscuro. Esta masa pesaba quarenta y dos granos, y puesta sobre unas ascuas, no despedia olor de azufre.

4. Habiendo puesto otros cien granos de este polvo en un crisol de Zamora, guardado con carbonilla, y bien tapado, á un fuego fuerte, en el qual estuvo hora y media, encontramos rompiendo al crisol despues de enfriarlo, (q) un boton que se reducia á polvo entre los dedos. Su color era gris, y examinándolo con un lente, se veía un conjunto de globos metálicos, entre los quales habia algunos del tamaño de una cabeza de alfiler, cuya fractura era metálica, y de color de aze-ro. Pesaba sesenta granos, y por consiguiente habia disminuido quarenta. Su pesadez es-

pe-

(q) La primera vez que hicimos este experimento rompimos el crisol, sin dexarlo enfriar enteramente; y así que tuvo la materia contacto con el ayre, se encendió, y su color gris se volvió en un instante amarillo.

(81)

pecífica era : : 1 : 17, 6. Habiendo puesto parte de él á calcinar, se volvió amarillo con $\frac{14}{100}$ de aumento de peso. Habiendo puesto una porción de este polvo en digestión con el ácido vitriólico, y otra con ácido marino, no padecieron ambas mas alteracion que la de disminuir $\frac{2}{100}$ de su peso; pues decantado el licor, y examinando el polvo con un lente, se reconocian aun los granos con aspecto metálico. Ambos licores ácidos daban con el alkali prusiano un precipitado azul; lo que nos dió á conocer que la pequeña disminución provenia de una porcion de hierro, que sin duda recibió el boton del polvo del carbon en que se envolvió. El ácido nitroso, y el agua régia estragaron tambien de otras dos porciones la parte de hierro; pero ademas las convirtieron en polvo amarillo enteramente semejante al que empleamos para esta operacion.

§. XII I.

8. Habiendo puesto cien granos de oro,

L Y

(83)

to á su figura. Este boton pesaba ciento y quarenta granos, y por consiguiente hubo una disminucion de diez granos. Habiéndolo puesto á calcinar tomó un color amarillo con muy poco aumento de peso; y habiéndolo lavado despues para separar la platina, quedaron ciento diez y ocho granos de este color negro: puesta esta porcion de nuevo á calcinar á un fuego fuerte en una anafita, no sufrió alteracion sensible en el peso ni en el color; y pues ni amarilleaba, ni tenia el color gris de la platina, sino que se conservó negra como se puso. Es de advertir que en los lavages no se puso tanto cuidado en recoger toda la platina, como en despejarla bien del color amarillo, que por esta razon las aguas de locion se llevaron parte del polvo fino negro, y por consiguiente el aumento que convirió la platina despues de lavada y calcinada segunda vez, debe computarse en mas de los diez y ocho granos que indicaba por su peso.

Habiendo mezclado el polvo azarillo con los demas metales en las mismas proporciones que con los precedentes, y habiéndolo tratado del mismo modo, nos dieron los resultados siguientes.

L 3

C 01

(82.)

y cincuenta del polvo amarillo en un crisol de Zamora guarnecido con carbonilla, y habiéndolo tenido en un fuego fuerte por espacio de tres quartos de hora, salió un boton amarillo, que se despedazaba entre los dedos, cuyo interior presentaba granos de oro separados de otros de color gris; lo que indicaba no habia habido fundicion perfecta, pero tambien al mismo tiempo que esta materia hacia mas refractario al oro; pues el calor que sufrió era mucho mas que suficiente para fundir este metal. Este boton pesaba ciento treinta y nueve granos, y por consiguiente hubo una disminucion de once granos. Habiendo copelado este boton con plomo, quedó el oro puro en la copela; pero esta operacion se hizo con bastante dificultad.

2. Habiendo hecho una mezcla de plata y polvo amarillo en las proporciones precedentes, y habiéndola espuesto á un fuego fuerte con las mismas circunstancias durante cinco quartos de hora, salió un boton, que se desmoronaba con facilidad entre los dedos, y en el qual se observaban los granos de la platina mas blancos que lo regular, y algunos de ellos notablemente mudados en quan-

to

(84)

3. Con la plata formó un boton blanco gris algo esponjoso, que con algunos golpes de martillo se extendía bastante; pero continuándolos se hendía y despedazaba. Este boton pesaba ciento quarenta y dos granos, y es la aligacion mas perfecta que hemos logrado despues de la del hierro.

4. Con el cobre dió un boton de un rojo de cobre, que tiraba al gris esponjoso bastante ductil, y pesaba ciento treinta y tres granos.

5. Con el hierro crudo ó colado de calidad blanca dió un boton lustre, cuya fractura era compacta, y de color blanco gris. Era duro, agrio, y pesaba ciento treinta y siete granos.

6. Con el plomo formó un boton de un gris obscuro con muy poco lustre, esponjoso, muy ductil, y que al martillar se abria en hojas. Pesaba ciento veinte y siete granos.

7. El boton formado con el estaño era de un gris mas claro que el del precedente, muy esponjoso, algo ductil, y pesaba ciento treinta y ocho granos.

8. El del antimonio era de color gris, resplandeciente, algo esponjoso, agrio,

Y

(85)

y se despedazaba con facilidad. Pesaba ciento y ocho granos.

9. El del bismuto presentaba una fractura, que mirándola en cierta dirección era gris con lustre metálico, y mudando de dirección parecía terrosa, y sin lustre alguno; pero en ambos casos se distinguía una ininidad de agujeros esparcidos en toda la masa. Este botón era bastante duro, agudo, y pesaba sesenta y ocho granos.

11. Con el mineral de la alabandina dió un botón de color gris azulado, y aspecto terroso, y su interior examinándolo con un lente se asemejaba á una escoria de hierro impura. Pesaba ciento y siete granos.

§. X I I L

Estos experimentos realizan las sospechas de Bergmann, que considerando la pesadez específica de esta materia, y la propiedad de colorar la sal microcósmica, y el borax, conjetura (π) que es de naturaleza metálica. La mudanza de su color al paso que se

car-

(*) Journal de physique Fevrier 1781.

(86)

carga de flogisto: la disminución de peso absoluto, y aumento de pesadez específica en la misma proporción: el aspecto metálico que recibe á un fuego fuerte con la carbonilla, y las propiedades que presenta en este estado: las diferentes aligaciones mas ó menos perfectas que forma con los metales: y la disminución de pesadez específica, y aumento de peso absoluto á medida que disminuye en su combinación el flogisto, son pruebas incontestables de su naturaleza metálica. El polvo amarillo debemos pues considerarlo como una cal metálica, y el botón regulino que se logra combinando este polvo con el flogisto por medio de la carbonilla, como un verdadero metal. Pero ademas de estos dos estados puede este metal, como el arsénico, reducirse á ácido; pues aunque no hemos podido lograrlo hasta ahora libre de toda combinación con propiedades verdaderamente ácidas, las combinaciones que forma con los alkalis, y sobretudo con el volátil, cuyo compuesto presenta propiedades ácidas, nada equívocas, son suficientes para asegurar que verdaderamente toma el estado ácido, y tal vez multiplicando los experimentos, po-

drá

(87)

drá descubrirse en breve el método para tenerlo puro, como se ha hecho con el ácido arsenical.

Este metal presenta varias propiedades, que lo distinguen de todos los demas que se conocen, como son: 1.º su pesadez específica que es: 1: 17, 6. : 2.º los vidrios que forma con los fundentes: 3.º la dificultad en fundirse, que es mayor que la de la alabandina: 4.º el color amarillo de la cal que dá por la calcinación, la qual no hemos podido llegar á fundir: 5.º las aligaciones con los demas metales, disocias de las que forman éstos entre sí: 6.º su insolubilidad á lo menos directa en los ácidos vitriólico, marino y nítrico, y en el agua régia, y el color amarillo que toma con estos dos últimos: 7.º la facilidad con que en este estado de cal se combina con los alkalis, y las sales que resultan de estas combinaciones: 8.º la emulsion que forma su cal triturándola con agua, aun quando tiene cierta cantidad de flogisto: 9.º la insolubilidad de esta cal en los ácidos vitriólico, nítrico, marino y acetoso, y el color azul que toma con este último. Todas estas diferencias son bastante notables, para que

(88)

que podamos mirar esta materia metálica como un metal *sui generis*, distinto de todos los demas.

Daremos á este nuevo metal el nombre de volfram, tomándolo del de la materia, de la qual lo hemos sacado, y miraremos ésta como una mina, en que este metal está combinado con el hierro y la alabandina, como queda probado. Este nombre le corresponde mejor que el de tungsteno ó tungsteno, que pudiéramos darle en atención á haber sido la tungstene ó piedra pesada la primera materia de que se ha sacado su cal, por ser el volfram un mineral que se conocia mucho antes que la piedra pesada, á lo menos mas generalmente entre los mineralogistas, y que el término volfram está ya recibido en casi todos los idiomas de Europa, aun en el mismo Saeco. Mudamos su terminacion m. en n. para acomodar mejor al genio de nuestra lengua las denominaciones de las sales que se forman con esta substancia, llamándolas sales volfránicas.

NUME-

mezcla isomorfa de wolframato o tungstato de hierro y de manganeso (alabandina) y cuya fórmula es $(\text{Fe}, \text{Mn}) \text{WU}_4$.

Uno de los químicos a que hacen mención los Elhuyar indica la presencia de la tierra caliza en el wolfram, refiriéndose probablemente en este caso al mineral hoy conocido con el nombre de "scheelita", que es un tungstato de calcio con fórmula CaWO_4 .

CAPITULO II

Exponen las características físicas del mineral sobre cristalografía, coloración, dureza, densidad, etc., con detalles que responden aproximadamente a los hoy expuestos en los modernos tratados de química y mineralogía, como la cristalización en prismas monoclinicos, cristales tabulares y con formas hojosas; color pardo rojizo oscuro; dureza, de 5 a 5,5 en la escala de Mohs, es decir, relativamente baja; densidad que se estima hoy en 7,00, es decir, muy aproximada a la indicada en la Memoria. Terminan este capítulo indicando la procedencia del mineral "wolfram" de que se valieron para sus investigaciones (fronteras de Sajonia y Bohemia).

Actualmente, los yacimientos más importantes de minerales wolframita y scheelita se encuentran principalmente en Birmania, China, Corea, Portugal, España, EE. UU., Bolivia, Brasil, etc. Dentro de la Península Ibérica, los yacimientos corresponden principalmente a la zona paleozoica, comprendida al Noroeste de España y frontera hispano-portuguesa, en forma de filones poco definidos, los cuales cortan a las pizarras y cuarcitas con direcciones más o menos normales a su arrumbamiento. También se encuentran en estas mismas zonas, sobre ciertos terrenos de aluvión.

CAPITULO III

Exponen ensayos del mineral por vía seca, como son los de fusión, coloración a la llama con diversos fundentes, calcinación, así como también un ensayo de disgregación del mineral por fusión con nitro y disolución posterior en agua.

Refiriéndome al punto 4 de este capítulo, probablemente hacen alusión a una calcinación del mineral, que da lugar al mismo producto más concentrado y, por consiguiente, con mayor propiedad de imantación, pues hay que tener en cuenta que el wolfram, de por sí, tiene ya carácter ligeramente magnético.

CAPITULO IV

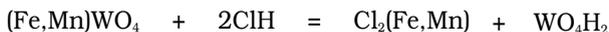
Este ensayo se refiere al procedimiento de disgregación del mineral wolfram, hoy en día el más utilizado para la metalurgia del tungsteno. Partiendo del "álcali vegetal", que es la sosa (CO_3Na_2) obtenida de ciertas plantas, llegan a descomponer al mineral en sus constituyentes, conforme a las siguientes reacciones:



Para averiguar la naturaleza de los residuos de la disgregación, recurren a unos ensayos de formación de perlas con sal microcómica ($\text{PO}_4\text{HNaNH}_4$), llegando a la conclusión de que se trataba de una mezcla de óxidos de hierro y manganeso, los que dan lugar a una coloración oscura. Tratando la parte disgregada, disuelta en agua con ácido nítrico, obtienen un precipitado blanco que es uno de los ácidos túngsticos de los hoy conocidos ($\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$).

CAPITULO V

En el apartado 1 describen el ataque del mineral wolfram, directamente con el ácido clorhídrico (ácido marino) obteniendo un polvo amarillo, conforme a la siguiente reacción:



El color amarillo es debido a la presencia del ácido túngstico formado. Al reconocer su carácter ácido, sospechan los hermanos Elhuyar, con pleno acierto, que la materia amarilla obtenida, pudiera ser el mismo producto que obtuvo Scheele, poco antes, a partir de otro mineral denominado entonces tungstene o piedra pesada y hoy llamado scheelita (CaWO_4) en honor de tan eminente químico sueco. Como veremos más adelante, este ácido túngstico sirvió a los hermanos Elhuyar de materia prima o base para el descubrimiento o el aislamiento, por primera vez en el mundo, del metal químico hoy llamado wolframio o tungsteno.

En el apartado 2 hacen un estudio de las gangas que acompañan al wolfram, que al igual que las de los minerales nacionales, constan de cuarzo y estaño, en su mayor parte.

En los siguientes apartados, describen los ensayos realizados con el WO_4H_2 (polvo amarillo a que hacen mención en el apartado 1), por tratamientos sucesivos con los diversos ácidos y álcalis de que disponían y habiendo obtenido el WO_3 , llegaron a la

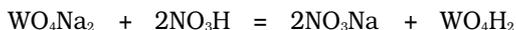
conclusión de que el mineral wolfram utilizado, contenía alabandina (manganeso), hierro y un 65% de lo que ellos llaman materia amarilla y que es el trióxido de tungsteno WO_3 . (Véase el apartado 7.)

Hoy en día todas las transacciones en el mercado mundial de los minerales de wolfram, se basan precisamente en un contenido de un 65% de WO_3 en el mineral y no hay duda que el análisis obtenido por los hermanos Elhuyar, se ha adoptado posteriormente como tipo para todas las transacciones comerciales del mencionado mineral.

Termina este capítulo V confirmando que el producto obtenido por Scheele, partiendo de la piedra pesada o scheelita y el ácido tungstíco obtenido por ellos a partir del wolfram, son idénticos, llegando incluso a repetir estos ensayos, partiendo igualmente de la scheelita expresamente traída de Bohemia para corroborar sus afirmaciones. Y, finalmente, establecen categóricamente, que lo que Scheele y Bergman han considerado ser una sal simple ácida, es una sal muy compuesta y de características variables, según la forma de obtenerla lo que hoy está confirmado.

CAPITULO VI

Para confirmar la naturaleza del WO_3 obtenido, conforme a los procedimientos indicados en el capítulo anterior, vuelven a prepararlo variando ligeramente el procedimiento utilizado según el capítulo IV. En éste, la solución acuosa obtenida a partir de la fusión con sosa, la tratan directamente con ácido nítrico, en tanto que ahora evaporan a sequedad la citada solución y después la atacan con el mismo ácido y por último, a través de sucesivas decantaciones, tratamientos con ácido nítrico y una calcinación, llegan a obtener el WO_3 puro. A continuación se indican las reacciones correspondientes:



CAPITULO VII

En el apartado 1 determinan el peso específico, fijándolo en 6,12, el cual está admitido hoy en los tratados de química y metalurgia. El método que emplearon para determinar tan acertadamente el peso específico, es el mismo que se emplea en la actualidad.

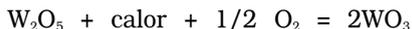
En los siguientes apartados de este capítulo relatan los diversos ensayos realizados sobre la llama, tanto oxidante como reductora y en presencia o no, de los diversos fundentes que se utilizan normalmente para este tipo de ensayos.

CAPITULO VIII

En este capítulo hacen un detallado estudio de las características químicas del WO_3 , destacando su carácter de insoluble en el agua, e indicando la formación con la misma de una emulsión que por su tamaño de grano atraviesa los filtros, dando lugar a fenómenos de naturaleza coloidal que tanto dificultan, incluso hoy día, la obtención rentable del ácido tungstico, su inercia frente a los ácidos minerales y su solubilidad en exceso de álcali cáustico. Hacen resaltar que por tratamiento de esta solución en exceso de álcali cáustico, con ácido nítrico hasta pasar por la neutralidad, se forma un precipitado blanco, filtrado el cual queda sobre el mismo filtro, una "sal blanca", o sea el ácido tungstico. También aclaran que esta sal blanca es semejante a la obtenida a partir de la solución alcalina con ácido nítrico, según describen en el capítulo IV e igual, a su vez, al producto obtenido por Scheele, partiendo de la scheelita o piedra pesada.

CAPITULO IX

Exponen o tratan sobre las propiedades de la "sal blanca" o ácido tungstico, descrito en el capítulo anterior, referentes a la fusión con soplete, calcinación, acción de los ácidos minerales y a la del ataque con ácido acético o vinagre destilado. En estos ensayos, como se observará, llegan a obtener un ácido tungstico de coloración azul, que probablemente correspondería a óxidos de tungsteno de valencia inferior como el W_2O_5 , que como se sabe, tiene una coloración marcadamente azulada. La afirmación de que "todas estas sales" se vuelven por la calcinación, primero azules y después amarillas y enfriándose quedan blancas, se explica por la siguiente reacción:



Como se ve más adelante, por tratamientos de la "sal blanca" con agua de cal, llegan a obtener "precipitados blancos", cuya naturaleza la identifican acertadamente con una "verdadera piedra pesada reengendrada". Esto último lo podemos explicar hoy, con la siguiente reacción:

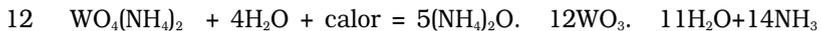


En resumen, todo este capítulo tiene por finalidad, el tratar de demostrar que la "sal blanca" obtenida por diversos procedimientos es una sal compuesta.

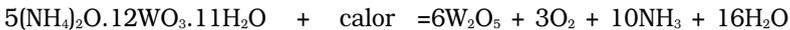
CAPITULO X

Corresponde a uno de los más técnicamente interesantes de los expuestos en la Memoria,, ya que en el mismo los hermanos Elhuyar describen con todo detalle, la obtención de uno de los más importantes productos intermedios en la metalurgia del tungsteno químicamente puro, como es el paratungstato o parawolfrato amónico $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ y al cual denominan como "cristalitos en forma de agujas".

Partiendo hoy del mismo reactivo "álcali volátil" o sea el amoniaco NH_4OH , lo obtienen también conforme a las mismas reacciones empleadas actualmente y que a continuación indicamos:



Una vez obtenida esta sal, la calcinan de dos modos distintos, obteniendo primero el trióxido WO_3 (amarillo) y luego W_2O_5 (azulado), conforme a las siguientes reacciones:



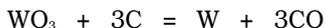
Partiendo nuevamente del paratungstato o wolfrato amónico exponen los resultados de varios ensayos por ataques y precipitaciones, de los cuales se sirven para deducir las características principales del mencionado producto. Terminan el capítulo mencionando a Scheele y Bergman en lo que respecta a anteriores ensayos y obtenciones, efectuados por éstos, partiendo de la "piedra pesada" denominada hoy, mineral scheelita.

CAPITULO XI

Volviendo de nuevo al trióxido, previa una exposición sobre los cambios de color, bajo distintas condiciones del medio ambiente, ensayos de calcinación y ataque por vía seca con azufre, describen los hermanos Elhuyar, de una manera clara y de-

tallada, en el apartado 4 de este capítulo, la fase final culminante del proceso de obtención o descubrimiento del metal tungsteno o wolframio.

Realizan esta operación final del aislamiento, prosiguiendo los medios o procedimientos denominados hoy de la "Metalurgia de los Polvos". En esta fase final, mezclan íntimamente el trióxido en polvo con carbón también pulverizado y calentando el conjunto fuera del contacto con el aire, a una determinada temperatura, dan lugar a un fenómeno de reducción química mediante el cual, queda aislado el elemento químico, metal, conforme a la siguiente reacción:



El tungsteno o wolframio metal está ya descubierto u obtenido, por vez primera en el mundo, por los Hermanos Elhuyar, en los laboratorios del Real Seminario de Vergara".

Actualmente el tungsteno metal en polvo, químicamente puro, que sirve como principal materia para la fabricación de los metales duros sinterizados tipo Widia, filamentos de lámparas eléctricas, válvulas electrónicas, tubos para rayos X, núcleos antitanques, blindajes para radiaciones, elementos para reactores y proyectiles espaciales, W_{185} radioactivo, etc., se obtiene partiendo de los minerales wolframita o scheelita, fundamentalmente por los mismos procedimientos empleados por los Elhuyar el año 1783. Únicamente en la última fase para la reducción del trióxido o parasal, se emplea hoy el hidrógeno en vez del carbono.

En este mismo capítulo dan a conocer la coloración gris del metal, su forma de grano, fractura y su peso específico 17,6 el cual resulta algo inferior al hoy calculado, que es de 19,35 probablemente debido a una parcial carburación en su última operación de reducción, ya que los pesos específicos del monocarburo CW y del dicarburo CW_2 , son de 15,6 y 17,15 respectivamente. Otra causa determinante de esta diferencia de pesos específicos, es sin duda la presencia de una pequeña cantidad de impurezas de hierro, precedentes del carbón empleado en la reducción y que los mismos hermanos Elhuyar tan acertadamente indican, para más tarde proceder a su eliminación y obtener de esta manera, el tungsteno o wolframio químicamente puro.

CAPITULO XII

Todos los ensayos que se exponen en este capítulo, se refieren a intentos logrados para la obtención de aleaciones de tungsteno

teno o wolframio con metales variados, como: oro, plata, cobre, hierro, plomo, estaño, antimonio, bismuto y manganeso con indicación de sus principales características. Aunque como veremos en el capítulo siguiente, estos ensayos los efectúan para demostrar nuevamente, que el producto obtenido o descubierto es un metal, parece que los hermanos Elhuyar, presienten que la mayoría de las aplicaciones futuras de su nuevo metal, han de ser en forma de aleación con otros metales. Refiriéndonos concretamente al apartado 5 del presente capítulo, el ferrotungsteno (que según mi imparcial opinión, los hermanos Elhuyar lo obtienen también por primera vez en el mundo), constituye hoy, la principal materia prima o ferroaleación empleada para la obtención de todos los aceros rápidos o especiales, destinados a la fabricación de herramientas de corte o de deformación, como matrices, punzones, cuchillas, buriles, fresas, brocas, machos, terrajas de roscar, escariadores, sierras, etc.

La obtención del ferrotungsteno la realizan conforme a la siguiente reacción:



Hasta hoy se había mantenido en vigor la siguiente referencia histórica del ferrotungsteno o ferrowolframio, expuesta por el Prof. G. Volkert en su obra "Die Metallurgie der Ferrolegierungen". 1953.

"Zum erstenmal wird Ferrowolfram im Jahre 1834 erwänt, und zwar von Berthier in den "Annales de Chimie et de Physyque" 1860 wurde es von Bernouilli "durch Erhitzen von Gusseisen mit Wolframsäure hergestellt".

"Berthier, en los "Annales de Chimie et Physique" del año 1834, menciona el ferrotungsteno por vez primera. El año 1860 lo obtiene Bernouilli por calentamiento de la fundición de hierro con ácido tungstico".

Expuestas las anteriores líneas, e insistiendo de nuevo sobre este interesante tema del ferrotungsteno, nos permitimos el reafirmar que ya el mismo año 1783, es decir, mucho antes que la cita de Berthier, los hermanos Elhuyar obtienen por vez primera, la mencionada ferroaleación, según el mismo procedimiento empleado por el sabio químico francés Bernouilli, casi ochenta años más tarde. El ferrotungsteno comenzó a aplicarse en la metalurgia, hacia el año 1893.

Actualmente, la obtención del ferrotungsteno se efectúa por medio de hornos eléctricos especiales, basándose en la misma reacción química, es decir, reduciendo el mineral tungsteno o wolframio, por carbono, a muy altas temperaturas.

Dentro de los ensayos que se exponen en este capítulo, merece igualmente el destacar los apartados 3 y 4, en los cuales, los hermanos Elhuyar dan a conocer u obtienen por vez primera (también según mi opinión), las pseudo-aleaciones plata-tungsteno y cobre-tungsteno.

Como la solubilidad del tungsteno en el cobre o plata, es prácticamente nula, aún hoy para la obtención de estas pseudoaleaciones, se tiene que recurrir a los llamados recientemente procedimientos de la "Metalurgia de los Polvos", es decir, idénticos a los que emplearon los Elhuyar el año 1783 en los laboratorios del Real Seminario de Vergara.

Las características del tungsteno o wolframio (gran dureza, débil erosión y también débil tendencia a la soldadura), unidas a las de la plata y cobre (gran ductilidad con conductibilidades eléctricas y caloríficas elevadas), permiten resolver un elevado número de problemas técnicos. Así hoy estas pseudo-aleaciones, plata-tungsteno o cobre-tungsteno, constituyen los principales elementos que utiliza la industria eléctrica en la fabricación de ciertos tipos de interruptores de alta y baja tensión, contactores eléctricos, disyuntores, electrodos para máquinas de soldar, así como también en la fabricación de imanes permanentes de características especiales, etc.

CAPITULO XIII

Fundamentándose en los ensayos o experimentos descritos anteriormente, en lo que respecta al peso de la materia, características de coloración, variaciones de peso específico según ataques, naturaleza del producto, forma de alearse con otros metales, etc., demuestran que el producto obtenido o aislado es un metal y seguidamente exponen las principales propiedades de este metal tungsteno o wolframio, como las de su peso específico, comportamiento con distintos fundentes, coloración por calcinación, forma de alearse con otros metales, su insolubilidad o inatacabilidad en su forma de cal por los ácidos, etc., con todo lo cual llegan a la conclusión de que se trata de un metal "sui géneris", distinto de todos los demás.

Finaliza el capítulo y conjunto de esta famosa Memoria, tan-

to bajo el aspecto histórico como técnico, con la recomendación sobre la denominación que ha de aplicarse al nuevo metal. Aunque actualmente, en todos los idiomas del mundo existe cierto confu-sionismo o dualidad en la denominación técnica del metal, el hecho cierto es que también la química y metalurgia han adopta-do conforme a la recomendación de los Elhuyar para el metal tungsteno o wolframio universalmente, el símbolo químico W.

* * *

Para terminar, ajustándome a la nomenclatura de la quími-ca actual, adjunto incluyo, en una tabla, el proceso químico fun-damental seguido, según mi opinión, por los hermanos Elhuyar, para la obtención del metal tungsteno o wolframio, conforme a su "Memoria" publicada en los "Extractos de la Real Sociedad Vas-congada de los Amigos del País". En la mencionada tabla no ex-ponemos más que las reacciones fundamentales, ya que de lo con-trario resultaría este trabajo demasiado extenso y fuera de lugar.

PROCESO QUIMICO FUNDAMENTAL SEGUIDO POR LOS HERMANOS ELHUYAR PARA LA OBTENCION DEL METAL TUNGSTENO O WOLFRAMIO

FUSION ALCALINA DEL MINERAL



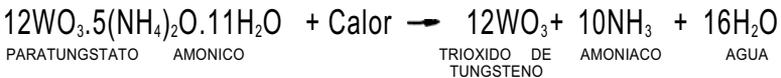
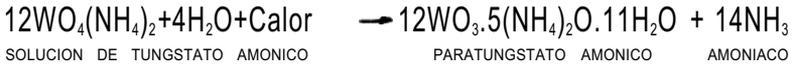
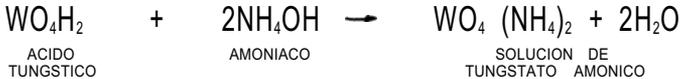
PRECIPITACION DEL ACIDO TUNGSTICO



OBTENCION DEL TRIOXIDO DE TUNGSTENO POR CALCINACION DIRECTA



OBTENCION DEL TRIOXIDO DE TUNGSTENO A TRAVES DEL PARATUNGSTATO AMONICO



OBTENCION DEL METAL TUNGSTENO O WOLFRAMIO POR REDUCCION DEL TRIOXIDO DE TUNGSTENO CON CARBONO

