

Tesis de Posgrado

Separación e identificación de talio en presencia de grandes cantidades de plomo

Castells, Eduardo Norberto

1953

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Castells, Eduardo Norberto. (1953). Separación e identificación de talio en presencia de grandes cantidades de plomo. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0753_Castells.pdf

Cita tipo Chicago:

Castells, Eduardo Norberto. "Separación e identificación de talio en presencia de grandes cantidades de plomo". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1953. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0753_Castells.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

"SEPARACION E IDENTIFICACION DE TALIO EN PRESENCIA DE
GRANDES CANTIDADES DE PLOMO" .

por

EDUARDO NORBERTO CASTELLS

R E S U M E N

de la

Tesis presentada para optar al título de Doctor en Química.

- 1953 -

TESIS 753

SEPARACION E IDENTIFICACION DE TALIO
EN PRESENCIA DE GRANDES CANTIDADES DE PLOMO .

por Eduardo N. Castells .-

Los "cationes poco comunes" talio monovalente y wolframio han sido incluidos en la primera división de cationes por ser precipitables con HCl, reactivo del grupo. Puede considerarse pues formada por plata, plomo, mercurio (oso), talio(oso) y wolframio.

La separación de plomo y talio puede hacerse por los métodos del ácido sulfúrico y del tiosulfato de sodio. Otros métodos:

- | | | |
|---|---|------------------|
| 1) Oxidación y separación del | } | HONa + ClONa |
| (HO)3Tl insoluble del | | HONa + H2O2 |
| PbO2H ⁻ soluble mediante.... | | HONa + Fe(CN)6K3 |
- 2) Separación del CO3Pb precipitado en medio EtOH + NO3NH4 +
+ piridina + CO2
- 3) Separación de la sal insoluble de Tl⁺⁺⁺ con 2,4-dinitro-
alfanaftol + piridina.
- 4) Separación del (PO4)2Pb3 insoluble en medio sulfosalicílico
- 5) Hirviendo ClTl y Cl2Pb con solución de CO3Na2, pasando soluble el Tl y precipitando carbonato básico de plomo.

No presentan ventajas sobre la utilización del acetato de amonio basada en la propiedad del I2Pb de ser soluble en dicho acetato.

El método sugerido en la bibliografía consiste en extraer el cloruro de plomo y el cloruro de talio del precipitado de la primera división de cationes con agua caliente; de esta solución

se precipita I2Pb y ITl con IK al 0,5 N y una vez separado el líquido sobrenadante, se trata el residuo con acetato de amonio al 15% que disuelve el I2Pb.

La solubilización del I2Pb se efectúa a temperatura ambiente y el plomo puede reconocerse en la fase líquida con cromato de potasio 0,5 N mientras que el talio se investiga en la parte no soluble en acetato de amonio por su característico color verde a la llama.

Se estudió el método en soluciones convenientemente preparadas y en las que la proporción de plomo respecto del talio era cada vez mayor:

50%	de plomo	:	50%	de talio
90%	" "	:	10%	" "
99%	" "	:	1%	" "
99,5%	" "	:	0,5%	" "
99,7%	" "	:	0,3%	" "
99,9%	" "	:	0,1%	" "

Para lograr la solubilización se comenzó precipitando los ioduros de plomo y talio y extrayendo el plomo del filtro, primero con acetato de amonio al 15% (solución ligeramente acética) y luego más concentrada (al 30%).

Finalmente se estudió la posibilidad de agregar directamente acetato de amonio sólido a la solución que contenía plomo y talio de manera que al precipitar con ioduro sólo lo hiciera el ioduro de talio.

La solubilización (extracción sobre filtro) del ioduro de plomo con acetato de amonio de un precipitado que contiene io-

duro de talio no es estequiométrica y exige utilizar buen exceso de acetato de amonio. Esto no trae mayores complicaciones mientras el talio no baja de 10% pero ya en esa proporción en contra-
mos dos dificultades:

- a) necesidad de usar volúmenes grandes de solución de acetato de amonio.
- b) necesidad de lavar repetidas veces para obtener constancia de peso (0,2 mg).

Al llegar a la proporción Pb 99% : Tl 1% se ensayó el método antedicho y además el de incorporar el acetato de amonio sólido antes del ioduro, con lo cual se obtiene un precipitado de ITl muy poco contaminado con plomo, que puede ser pesado luego de pocos lavados. Este método fué el adoptado como el más conveniente y permite dosar cuantitativamente hasta 0,5% de talio en plomo puro.

En estas condiciones fué probado el método del sulfato de plomo, no resultando cuantitativo.

El método propuesto es el siguiente:

A 100 ml de solución que contiene muestra con hasta 99,5% de plomo sin interferencias, 5 g de acetato de amonio sólido y 0,5 ml de ácido acético, calentados a 80°C se agrega solución de IK hasta no más precipitación.

El precipitado formado se deja sedimentar durante toda la noche se filtra por crisol de placa filtrante, lava con una mínima cantidad de IK al 1%, luego con alcohol al 80%, hasta que el líquido de lavado no dé reacción de ioduros; seca a 110° C durante media hora, enfría y pesa.

Fué estudiada también la "sensibilidad" de este método y la de la reacción Tl-HONa-H2O2 .

Los resultados obtenidos pueden resumirse en los siguientes puntos:

1).- Se puede determinar cuantitativamente talio en presencia de grandes cantidades de plomo (hasta 0,5% de talio en plomo puro) precipitando el talio como ioduro en medio acet-acético. Se estudió hasta 0,1% de talio pero los resultados son erráticos.

2).- Aplicado cualitativamente este método tiene la siguiente sensibilidad:

L.I. = 49 gammas.

C.L. = $16,3 \times 10^{-6}$ \approx 1 : 61000

P.L. = Tl 1 : 2400 Pb

3).- La reacción Tl-HONa-H2O2 es menos sensible y sólo permite separación hasta alrededor de 1% de talio:

L.I. = 196 gammas.

C.L. = 98×10^{-6} \approx 1 : 10000

P.L. = Tl 1 : 122 Pb

4).- Cuando la proporción de plomo es muy grande, el método del sulfato trae por consecuencia errores en los valores de talio, por adsorción y tal vez por formación de sales dobles.

Arnoldo Rumpin

Guillermo

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

"SEPARACION E IDENTIFICACION DE TALIO EN PRESENCIA
DE GRANDES CANTIDADES DE PLOMO".

por

EDUARDO NORBERTO CASTELLS

TESIS: 753

Tesis presentada para optar al título de Dr. en Química

- 1953 -

753

A MIS PADRES .

FOETABA.

Al Dr. A. Ruspini que gentilmente apadrinó esta tesis, a los Drs. J. M. Giuffré, D. González, A. H. Guerrero y A. Leiguarda del Estudio Químico "APA" en el que fuera realizada parte de la labor experimental, y muy especialmente al Dr. A. H. Guerrero quien propuso el tema y guió su desarrollo con sus valiosos consejos, mi más sincero agradecimiento.-

FOFNA

P L A N

A.- PARTE TEORICA

- I) Plomo y talio en la primera división de cationes. Su separación e identificación cuali y cuantitativa. Método propuesto.
- II) Influencia del acetato de amonio en la solubilidad de sales de plomo.

B.- PARTE EXPERIMENTAL

- I) Preparación de soluciones.
- II) Separación cuantitativa de talio en presencia de cantidades crecientes de plomo. Aplicación del método en estudio. Estudio comparado con el método del sulfato de plomo.
- III) Determinación de la sensibilidad (L.I., C.L. y R.L.) del método del acetato de amonio. Estudio comparado con el de $\text{HONa} + \text{H}_2\text{O}_2$.

C.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS

D.- CONCLUSIONES

E.- BIBLIOGRAFIA

FOFNA.

PARTE TEORICA

I).- PLOMO Y TALIO EN LA PRIMERA DIVISION DE CATIONES. SU SEPARACION E IDENTIFICACION CUALI Y CUANTITATIVA.

METODO PROPUESTO

En Química Analítica Cualitativa suelen aparecer en la bibliografía bajo la denominación de "cationes poco comunes" elementos como talio monovalente y wolframio que, por ser precipitables con HCl, reactivo del grupo, deben incluirse en la primera división de cationes. Esta, la más sencilla de las cinco clásicas, puede considerarse formada por plata, plomo, mercurio (oso), talio (oso) y wolframio.

A.H.Guerrero y E.F.Ruth, en una marcha para la primera división de cationes (1) adoptan el ácido clorhídrico concentrado para su separación de las restantes, sosteniendo que la utilización del HCl 3N traería en semi-micro escala, peores consecuencias que el concentrado, por mayor solubilización de cloruros. Plomo y talio se extraen del precipitado de la primera división constituido por $ClAg$, Cl_2Pb , Cl_2Hg_2 , $ClTl$ y WO_4H_2 con agua caliente, sin dificultad.

La separación de plomo y talio puede hacerse por los clásicos métodos del ácido sulfúrico (2) y (3) y tiosulfato de sodio (3). Pero ambos presentan inconvenientes: el primero involucra una operación larga, como es la de llevar hasta humos sulfúricos; el segundo tiene la molestia de la inestabilidad

de la solución de tiosulfato de sodio, aún en medio débilmente ácido.

Otros métodos que aparecen en la bibliografía:

- | | | |
|---|---|---|
| 1) Oxidación y separación | } | HONa + ClONa (4) |
| del $(HO)_3Tl$ insoluble del | | HONa + H ₂ O ₂ (1) |
| PbO ₂ H ⁻ soluble mediante... | | HONa + Fe(CN) ₆ K ₃ (5) |

2) Separación del CO₃Pb precipitado en medio EtOH + NO₃NH₄ + piridina + CO₂ (6)

3) Separación de la sal insoluble de Tl⁺⁺⁺ con 2,4-dinitro-alfa naftol (amarillo de Martius) + piridina (7)

4) Separación del (PO₄)₂Pb₃ insoluble en medio sulfosalicílico (8)

5) Herviendo ClTl y Cl₂Pb con solución de CO₃Na₂, pasando soluble el Tl y precipitando carbonato básico de plomo (9).

No presentan ventajas sobre la utilización del acetato de amonio en la separación de plomo y talio basada en la propiedad del I₂Pb de ser soluble en dicho acetato, como ha sido sugerida en el artículo mencionado (1). El método empleado allí consiste en extraer el cloruro de plomo y el cloruro de talio del precipitado de la primera división de cationes, con agua caliente; de esta solución se precipita I₂Pb y ITl con IK 0,5N y una vez separado el líquido sobrenadante, se trata el residuo con acetato de amonio al 15% que disuelve el I₂Pb.

La solubilización del I₂Pb se efectúa a temperatura ambiente y el plomo puede reconocerse en la fase líquida con cromato de

potasio 0,5N mientras que el talio se investiga en la parte no soluble en acetato de amonio con su característico color verde a la llama.

Este semi-micrométodo tiene la ventaja sobre otros métodos de separación de ser rápido y limpio además de ser tan correcto como otros descriptos. Es sencillo e introduce en el medio sólo iones acetato y amonio, que no interfieren con las reacciones usuales para talio y plomo.

No se han encontrado antecedentes del método en la bibliografía, fuera del mencionado trabajo (1).

El estudio del comportamiento del plomo y talio en presencia de acetato de amonio se ha encarado aplicando técnicas cuantitativas con miras a la posibilidad de la aplicación industrial del método a la identificación y recuperación del talio presente en un medio con grandes cantidades de plomo.

====

II).- INFLUENCIA DEL ACETATO DE AMONIO
EN LA SOLUBILIDAD DE SALES DE PLOMO .

En ciertos casos el plomo puede separarse de otros elementos gracias a la propiedad de que algunas de sus sales son más solubles en soluciones acuosas de acetatos alcalinos que en agua.

Esta solubilidad está condicionada a un conjunto de factores cuya influencia en la misma quedó ya bien determinada: naturaleza de la sal, concentración del AcO^- , pH y temperatura.

El incremento de la solubilidad de algunas sales de plomo en presencia de soluciones acuosas de acetatos alcalinos pretende ser explicado actualmente por dos teorías. Una de ellas admite la formación de iones del tipo $[(\text{CH}_3\text{COO})_n\text{Pb}]^{2-n}$ (iones acetato-plumbito) donde el valor de n podría ser, 1, 3 ó 4 según los diversos autores, con lo que resultarían iones del tipo:



La otra supone la formación de $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$, sal poco ionizada en soluciones acuosas y aún más aquí por efecto de ión común (ión acetato) :



Uno u otro mecanismo es aceptable según las condiciones experimentales y la sal de plomo considerada, y es probable que se produzcan ambos mecanismos simultáneamente.

Las técnicas experimentales para estudiar las causas de esta solubilidad fueron desarrolladas por D. Tommasi (1872) , quien no halló formación de compuesto alguno y por J. White (1905) quien consiguió aislar, disolviendo I_2Pb en una solución de acetato de amonio saturada en alcohol al 80 %, ligeramente acidificada con ácido acético, a ebullición, el compuesto:



Más tarde A.A. Noyes y J. Whitcomb (1904) comprobaron el sensible aumento de la solubilidad del SO_4Pb en soluciones acuosas de acetato de amonio al aumentar la concentración de éste (10) y admitieron que:



lo que explicaría que la presencia de iones acetato disminuye la ionización del acetato de plomo formado, de por sí poco ionizado en soluciones acuosas. J. J. Fox (11) admite el aumento de la solubilidad por la formación del acetato de plomo no ionizado, coincidiendo con Noyes y Whitcomb hasta una concentración del acetato de amonio no mayor de 3 N, pues pasada la misma formaría:



K. Sandved (1927), de acuerdo con la formación de $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ no ionizado, admite también que parte queda como $[(\text{CH}_3\text{COO})\text{Pb}]^+$ (12) y suministra interesantes referencias sobre la formación de otros iones complejos.

Las teorías modernas pertenecen a S. M. Edmondson y N. Birnbaum quienes estudian el comportamiento del $(\text{IO}_3)_2\text{Pb}$ (13) y admi-

ten que :



T.B. Smith supone que exista en la solución algún ión complejo del tipo $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4]^-$ y da argumentos teóricos y experimentales para sostenerlo (14).

La solubilidad de una sal de plomo en soluciones de acetatos alcalinos cabría pues atribuirle a una reacción química que, a partir de los iones o moléculas del compuesto que se disuelve originaría nuevas sustancias químicas. En nuestro caso y según la teoría que se considere válida sería acetato de plomo no ionizado y/o iones complejos.

Se trataría pues de solubilidad química, entendiéndose por tal la que es debida a reacciones químicas (15).-



PARTE EXPERIMENTAL

I).- PREPARACION DE SOLUCIONES

Las soluciones patrones de talio y de plomo utilizadas en el presente trabajo se prepararon siguiendo la técnica de Noyes y Bray (16), por pesada directa al décimo de mg.

Se emplearon los nitratos de los respectivos cationes debido a que no interfieren entre sí, no producen precipitaciones molestas al desarrollarse las técnicas más adelante expuestas y a su solubilidad en agua adecuada para el mencionado propósito.(17).

Solubilidad del $(NO_3)_2Pb$ en H_2O :

0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	80°	100°
38,8	48,3	56,5	66	75	85	95	115	138,8

Solubilidad del NO_3Tl en H_2O :

3,91	6,22	9,55	14,3	20,9	30,4	46,2	111,0	414,0
------	------	------	------	------	------	------	-------	-------

Solución patrón de plomo:

Se desea obtener una concentración de 0,1 gr Pb/ml de solución. Se pesa 15,990 gr $(NO_3)_2Pb$ y disuelven en 100 ml de agua destilada.

La concentración de plomo se determina por gravimetría. Actualmente, los métodos más usados para la determinación gravimétrica de plomo son cuatro: las precipitaciones como $PbSO_4$, $PbMoO_4$, $PbCrO_4$ y la determinación electrolítica como PbO_2 .

Tratándose de nitrato de plomo, como es nuestro caso, pue-

de ser transformado por el calor en PbO (18).-

La precipitación como SO_4Pb es considerada como el método clásico para las determinaciones de plomo. Tiene algunos inconvenientes: el procedimiento es largo; ácidos como el clorhídrico y el nítrico, interfieren al solubilizar parte del precipitado y por consiguiente deben ser eliminados por evaporación con ácido sulfúrico hasta la producción de humos blancos de anhídrido sulfúrico; con el plomo precipitan también bario, calcio, sílice, wolframio, etc., pero como para los fines de nuestra titulación estas interferencias no existen, lo adoptamos para el dosaje de plomo en razón de su exactitud.

La solubilidad del SO_4Pb en agua a distintas temperaturas es (19) :

t°C	0	5	10	15	18	20	25	30	35	40
$PbSO_4$ (mg/ l)	28	31	35	38	40	41	45	49	52	56

Su solubilidad disminuye en agua conteniendo pequeñas cantidades de ácido sulfúrico. La solubilidad pasa por un mínimo y luego aumenta al aumentar el ácido sulfúrico, debido probablemente a la formación de sulfatos ácidos. Schultz (20) ha descrito uno de éstos: $Pb(HSO_4)_2 \cdot H_2O$ pero su opinión no es compartida por otros autores.

Según Huybrechts y Ramelot, 1926 (19a), la solubilidad del SO_4Pb en soluciones acuosas de H_2SO_4 , a $18^\circ C$, disminuye:

gr H ₂ SO ₄ /l	mgr PbSO ₄ /l	gr H ₂ SO ₄ /l	mgr PbSO ₄ /l
0,1	9,10	25	5,50
0,5	5,16	50	5,61
0,75	5,39	75	5,84
1	3,65	100	5,50
5	3,87	150	5,50
10	4,38		

lo que nos indica la necesidad de lavar el precipitado de SO₄Pb con ácido sulfúrico diluido.

El ácido libre remanente en el precipitado se elimina lavando con alcohol al 50%.

La determinación se hizo siguiendo la técnica indicada en (21) que adaptada a las necesidades de nuestro caso se desarrolló de la siguiente manera :

Se toma 1 ml de la solución patrón de plomo (aproximadamente 0,1 g Pb/ml) y agrega 0,1 ml de ácido sulfúrico (1:1) evaporando en baño de arena hasta humos sulfúricos; se agrega agua hasta unos 10 ml y se deja en reposo unas horas. Se filtra a través de un crisol de Gooch, se lava el precipitado con SO₄H₂ (3:97), luego con muy poco alcohol al 50%, seca a estufa a 130°C durante media hora y calcina (500°-600°C) durante veinte minutos.

La calcinación se hace con toda la llama del mechero Teclú, estando el crisol dentro de otro crisol mayor de hierro (22).

Se enfría en desecador y pesa. Se repite la calcinación durante diez minutos hasta constancia de peso.

En base al SO_4Pb pesado se determina la concentración de Pb :

$$\text{SO}_4\text{Pb} \times 0,6833 = \text{Pb}$$

En cuatro determinaciones se obtuvieron los siguientes valores para la solución que se titulaba:

precipitado gr	promedio	$\times 0,6833$
0,1408		
0,1414		
0,1410	0,1411	0,0964
0,1412		

Por los valores obtenidos se adoptó como título de la solución el de 0,0964 gr Pb/ml.

Posteriormente la misma debió renovarse y repetirse en cada caso las técnicas descritas para la obtención de un título exacto.-

Solución patrón de talio :

se prepara a partir de NO_3Tl , deseando obtenerse una concentración diez veces menor que la de plomo (aproximadamente 0,01 g Tl/ml).

Se pesan 1,303 g de NO_3Tl y disuelven en 100 ml de agua destilada.

Las técnicas gravimétricas son como en el caso anterior las más usadas para su determinación.

W.W.Scott (23) describe la determinación gravimétrica del Tl como cromato y ioduro.

El procedimiento como cromato es recomendado como el más

seguro por Moser y Brukl y da idea de su escasa solubilidad el hecho de habérsela determinado en 0,066 g/l de solución conteniendo 2% de NH₃, 4 de CrO₄K₂ y 10 de alcohol.

Treadwell y Hall (18 b) nos suministra la técnica que con ligeras variantes fué la adoptada:

A 5 ml de la solución, en un vaso de precipitados, se añadieron 20 ml de agua destilada y 1 ml de hidróxido de amonio; se calentó a 75°C y agregaron lentamente y con agitación continua, 0,5 ml de una solución 0,5 M de cromato de potasio (cantidad suficiente para precipitar el talio y lograr un pequeño exceso). Se dejó enfriar y después de 12 horas de digestión se filtró a través de un crisol de vidrio filtrante G 3. El precipitado se lavó con una pequeña cantidad de una solución de cromato de potasio al 1% y luego con alcohol al 50% hasta obtención de un filtrado incoloro. Se secó durante una hora a 130°C en estufa.

En base al CrO₄Tl₂ pesado se determina la concentración de talio, aplicando

$$\text{CrO}_4\text{Tl}_2 \times 0,7789 = \text{Tl}$$

Hechas dos determinaciones por este método, se obtuvieron estos valores:

Precipitado GR	Promedio	$\times 0,7789$	gr Tl/ml
0,0625	0,0631	0,0491	0,0098
0,0638			

El procedimiento seguido para la determinación de talio

como ioduro (23 a) consistió en lo siguiente:

Se calientan 10 ml de solución de nitato talioso a 80°C en vaso de precipitados y agrega gota a gota solución de IK al 10% hasta que no se produzca más precipitado (en nuestras condiciones 2 ml es el volumen usado que contempla el pequeño exceso para la precipitación).

El precipitado se deja sedimentar durante toda la noche, recogién dose luego en un crisol de placa filtrante. Se lava con una mínima cantidad de solución de IK al 1% fría, luego con alcohol al 80% hasta que el líquido de lavado no dé reacción de ioduro. Se seca a 110°C y pesa. El factor para el Tl es 0,6169.

$$ITl \times 0,6169 = Tl$$

Hechas dos determinaciones por este método se obtuvieron estos valores:

Precipitado gr	Promedio	$\times 0,6169$	gr Tl/ml
0,1584	0,1591	0,0981	0,0098
0,1598			

Habiendo coincidido las determinaciones por el método del cromato \ddagger del ioduro se adopta como título de la solución patrón de talio el de 0,0098 gr Tl/ml de solución.-

=====

II.- SEPARACION CUANTITATIVA DE TALIO EN PRESENCIA DE CANTIDADES CRECIENTES DE PLOMO. APLICACION DEL METODO EN ESTUDIO. ESTUDIO COMPARADO CON EL METODO DEL SO_4Pb .

El problema planteado en Química Analítica consistente en la separación del talio del plomo, después de la eliminación de los restantes cationes de la primera división, ha motivado el estudio de varios métodos cuyos fundamentos han sido señalados en la primera parte del presente trabajo.

La posibilidad de una separación cuantitativa de plomo y talio con acetato de amonio aun en presencia de grandes cantidades de plomo es el fundamento de este estudio.

Las soluciones tituladas de plomo y talio fueron el origen de nuevas soluciones resultantes de la mezcla de ambas y en las que la concentración de plomo y talio estaban sucesivamente en la siguiente proporción:

50% de plomo	:	50% de talio
90% de plomo	:	10% de talio
99% de plomo	:	1% de talio
99,5% de plomo	:	0,5% de talio
99,7% de plomo	:	0,3% de talio
99,9% de plomo	:	0,1% de talio

1) SOLUCION 50% de plomo: 50% de talio

Técnica:

Para preparar una solución que respondiera a la proporción señalada fué necesario mezclar en vaso de precipitados, 0,254 ml de la solución patrón de plomo (0,0964 gr

Pb/ml) con 2,5 ml de la solución patrón de talio (0,0098 gr Tl/ml). Se calienta la solución a 80°C y agrega gota a gota IK al 10% hasta que no se produzca más precipitado (se usaron 1,2 ml). El precipitado formado se deja sedimentar durante toda la noche; se filtra por crisol de placa filtrante, lava con una mínima cantidad de IK al 1 %, luego con alcohol al 80%, hasta que el líquido de lavado no dé reacción de ioduros, seca a 110°C, enfría y pesa.

Peso del precipitado obtenido ; 0,092 gr

Para practicar la técnica de solubilización del ioduro de plomo en solución acética de acetato de amonio al 15% hasta constancia de peso del ITl remanente, se determinó en forma experimental la cantidad aproximada de acetato necesaria para dicha solubilización +

Se recurrió entonces al siguiente procedimiento:

1) Cálculo del volumen de solución titulada de plomo que en presencia de solución de IK al 10% puede dar aproximadamente 500 mg de I2Pb : 2,33 ml.

2) Cálculo del IK al 10% necesario para su precipitación : 3,6 ml . Se tomaron 6 ml para asegurar un exceso.

3) Precipitación según técnica descripta para talio.

Peso del precipitado obtenido: 0,5102 gr I2Pb

4) Volumen de solución ligeramente acética de acetato de amonio al 15% (1 ml de acético/ 100 ml de solución), necesario para la solubilización total del precipitado : 44 ml

Con estos datos se calculó que el precipitado de ambos yoduros podría ser separado usando aproximadamente 4,4 ml de solución de acetato de amonio.

Al desarrollar la técnica se obtuvo:

AcONH ₄ al 15% agregado	Precipitado gr
-	0,0929
8 ml	0,0541
13 ml	0,0497

lo que hizo comprobar que el dato referente a la cantidad de acetato de amonio necesario para solubilizar una cantidad medida de I₂Pb no vale para mezclas. Determinado el Pb como cromato en el filtrado se obtuvo un valor de

0,0182 gramos de Pb

(El Pb por cromato es menor que el teórico (0,0214gr) y el tállo que queda como yoduro es mayor; además a simple vista se observan precipitados de distinto color)

Repetida la técnica:

AcONH ₄ al 15% agregado	Precipitado gr
+	0,0920
15 ml	0,0423
18 ml	0,0406
20 ml	0,0403
22 ml	0,0402

Valor teórico del precipitado de ITl: 0,0397 gr , lo que indica que el método es aplicable para valores de 50% Pb: r

II) SOLUCION 90% de plomo: 10% de talio

Técnica:

La proporción indicada se obtuvo con 1,83 ml de solución patrón de plomo y 2 ml de solución de talio.

Practicando el método anteriormente descrito, por duplicado, agregando en cada caso 5 ml de solución de IK al 10%, se obtuvieron los siguientes valores:

AcONH ₄ al 15% agregado	Precipitado gr	AcONH ₄ al 15% agregado	Precipitado gr
-	0,4355	-	0,4323
17 ml	0,1438	15 ml	0,1858
22 ml	0,0737	22 ml	0,0717
27 ml	0,0427	27 ml	0,0426
31 ml	0,0355	34 ml	0,0333
37 ml	0,0321	37 ml	0,0319
39 ml	0,0317	39 ml	0,0329
41 ml	0,0315	41 ml	0,0309

Valor teórico del precipitado de ITl: 0,0317 gr

El plomo del filtrado se determinó por el método del cromato (23 b) :

El filtrado, conteniendo todo el plomo en solución como acetato, y acidificado ligeramente con ácido acético, es calentado hasta ebullición. El plomo calculado es precipitado por

adición de solución de dicromato de potasio al 5% en exceso (12 ml son suficientes en nuestro caso).

La solución es hervida hasta que el precipitado amarillo cambie a un matiz naranja o rojo. El precipitado se deja asentar hasta que la solución sobrenadante clarifique (ésta debe aparecer amarilla con el exceso de reactivo dicromato).

El cromato de plomo es filtrado por crisol de placa filtrante tarado, lavado con agua, secado a estufa a 110°C y el compuesto enfriado pesado como CrO_4Pb



Este factor, algo distinto del teórico ($f = 0,6411$) fué obtenido experimentalmente valorando por el método anterior el plomo contenido en 0,5 ml de solución patrón, equivalente a 0,0482 gr Pb, agregando 1,2 ml de cromato de potasio al 5%.

Se hicieron dos determinaciones: la primera filtrando a los pocos minutos de haberse hecho la precipitación y la segunda a las horas. Se obtuvieron estos datos:

Precipitado de CrO_4Pb gr	Factor
0,0727	0,6629
0,0727	0,6629

Al aplicar este método del cromato a la determinación de plomo en el filtrado de ambas determinaciones, se obtuvieron estos resultados:

ppdo. CrO ₄ Pb gr	x factor (gr de Pb)	ppdo. CrO ₄ Pb gr	x factor (gr de Pb)
0,2640	0,1750	0,2546	0,1687

Dato teórico: 0,1764 gr

Error primera determinación: 0,8%

Error segunda determinación: 4,3%

III) SOLUCION 99% de Pb : 1% de Tl

Técnica:

Dado el volumen grande de solución acética de acetato de amonio al 15% que es necesario utilizar para extraer el precipitado de ioduro de plomo obtenido, se usaron dos técnicas: la primera consistente en solubilizar con solución acética de acetato de amonio al 15% y más tarde al 30% para comprobar si el método seguido con otras concentraciones encontraba aplicación en la nueva concentración estudiada; la segunda en agregar solución acética de acetato de amonio inicialmente a la mezcla de las soluciones tituladas de plomo y talio a los efectos de impedir la precipitación del plomo con IK al 10%. En este último caso se precipitaría sólo ITl con lo que se simplifica enormemente el método.

La solución que responda a la proporción de 99% de plomo: 1% de talio se obtiene mezclando 20,128 ml de solución patrón de plomo (1,9404 gr Pb) con 2 ml de solución titulada de talio (0,0196 gr Tl).

Denominaremos las dos técnicas A y B .

TECNICA A :

Agrogando 35 ml de IK al 10% (tórico calculado: 31,16 ml) a la mezcla de ambas soluciones calentada a 80°C se obtiene la precipitación de ambos ioduros. Su separación se hace como en casos anteriores con solución ligeramente acética de acetato de amonio al 15% y luego al 30%.

Precipitado obtenido: 4,3090 gr

AcONH ₄ al 15% agregado	Precipitado gr
40 ml	3,2537
120 ml	1,3557
168 ml	0,1388
179 ml	0,0867

AcONH ₄ al 30% agregado	Precipitado gr
10 ml	0,0442
22 ml	0,0318
27 ml	0,0311

Peso teórico del precipitado de IT1 : 0,0317 gr

El plomo en solución como acetato existente en el filtrado se valora por el método gravimétrico del cromato.

Precipitado obtenido: 2,8440 gr

Aplicando:



resulta $2,8140 \times 0,6629 = 1,8852$ gr Pb

Siendo el valor teórico 1,9403 gr el error resulta del 2,8%.

TECNICA B :

La cantidad de acetato de amonio en solución necesaria para solubilizar todo el plomo utilizado puede deducirse aproximadamente de la experiencia anterior.

Al efecto se disolvió 66,980 gramos de acetato de amonio sólido en 223 ml de agua destilada y se agregó 2 ml de ácido acético con lo que la solución resulta aproximadamente al 30% .

Se agregan los volúmenes de solución de plomo y talio señalados en la técnica A, calienta a 80°C y precipita con IK al 10%.

Peso del precipitado obtenido: 0,0382 gr

Se lava con solución ligeramente acética de acetato de amonio al 15% con el objeto de extraer el poco plomo que hubiera podido quedar en el precipitado. Los sucesivos lavados y sus correspondientes pesadas quedan tabulados de la siguiente manera:

AcONH ₄ al 15% agregado	precipitado gr
5 ml	0,0329
8 ml	0,0325
13 ml	0,0319
23 ml	0,0314

Teórico: 0,0317 gr . Al dosar el plomo en el filtrado por el método del cromato se obtuvo el siguiente valor:

CrO ₄ Pb gr	xf
2,9955	1,9857

Siendo el valor teórico de 1,9403 gr de Pb se recurre a un nuevo lavado del precipitado con 30 ml de agua caliente:

CrO_4Pb gr	X f
2,9936	1,9844

Estas diferencias se pueden atribuir a deficiencias del método y a la gran cantidad de precipitado.

El precipitado es de color anaranjado rojizo uniforme. Practicada varias veces la prueba de la llama para la identificación del talio se obtuvo en todos los casos resultado negativo.-

IV) SOLUCION 99,5% de plomo : 0,5% de talio

Siendo necesario renovar la solución patrón de plomo se recurre a prepararla según técnica ya descrita y titularla por gravimetría como sulfato de plomo.

Un promedio de cinco determinaciones da a la nueva solución un título de 0,0957 gr Pb/ml.

Un nuevo método habrá de estudiarse sobre la mezcla de soluciones de plomo y talio en las proporciones indicadas : el de la precipitación del plomo y talio como sulfatos (2) basado en la insolubilidad del sulfato de plomo y la correspondiente solubilidad de la sal de talio formada.

La técnica seguida se describe como A mientras que paralelamente se desarrolla la técnica B consistente en la solubilización de la sal de plomo de la mezcla plomo talio, en acetato de amonio al 30% y la separación cuantitativa del talio como ioduro.

TECNICA A :

A la mezcla de 40,75 ml de solución de plomo (equivalente a 3,8997 gr de Pb) y 2 ml de la solución de talio (0,0196 gr Tl), se agregan 3 ml de H₂SO₄ (1:1) . Se sigue la técnica de (22).

Peso del precipitado obtenido: 5,8038 gr

El filtrado que contiene talio soluble se neutraliza con amoníaco, acidifica ligeramente con ácido acético y determina talio como ioduro agregando 0,25 ml de IK al 10% en las condiciones experimentales ya señaladas.

Peso del precipitado obtenido: 0,0246 gr

El método revela no ser exacto para una mezcla de plomo y talio en las proporciones indicadas pues dió más plomo y menos talio que los datos teóricos.

Para ver si en el precipitado de sulfato de plomo no ha quedado retenido talio , lo solubilizo con solución ligeramente acética de acetato de amonio al 30% (se usaron 155 ml).

En el filtrado, calentado a 80°C agrego IK al 10% para ver si precipita talio.

Al agregar el agente precipitante se forma un precipitado en el trayecto de la gota que cae, amarillo, que desaparece de inmediato, sin necesidad de agitar.

Al enfriar aparece un ligero precipitado amarillo, soluble en caliente. Por el color verde que comunica el precipitado a la llama se confirma ITl . Se agregó IK al 10% hasta completar 3 ml .

Peso del precipitado obtenido: 0,0056 gr

TECNICA B :

A la mezcla de 10,75 ml de solución de plomo y 2 ml de solución de talio, se agregó 223 ml de acetato de amonio al 30% y precipitó con IK al 10%.

Peso del precipitado obtenido: 0,0572 gr

Este resultado, mucho mayor que el teórico (0,0317 gr) podría deberse al hecho, luego comprobado, de que al no lavar con solución ligeramente ácida de acetato de amonio para eliminar todo el plomo, sino con IK al 1%, éste ocasionaría una dilución que favorecería la reprecipitación del I_2Pb , lo que explicaría el mayor valor obtenido.

En efecto; al efectuar dicho lavado se obtienen estos valores:

AcNH ₄ al 30% agregado	precipitado gr
15 ml	0,0378
20 ml	0,0358
35 ml	0,0333
50 ml	0,0310
60 ml	0,0302

Como es interesante comprobar la ventaja y exactitud del método con acetato de amonio sobre el del H_2SO_4 , se repitieron ambas técnicas consignándose estos resultados:

TECNICA A :

Peso del precipitado obtenido: 5,8096 gr

Precipitación de talio en el filtrado:

Peso del precipitado obtenido: 0,0107 gr

Previendo una posible retención de talio en el precipitado de SO_4Pb , se disolvió con solución de acetato de amonio y se agregó IK al 10% :

Peso del precipitado obtenido: 0,0023 gr

El método revela ser nuevamente inexacto en las condiciones de trabajo señaladas.

TECNICA B :

Peso del precipitado obtenido: 0,0312 gr

Luego del lavado con acetato de amonio al 30% :

Peso del precipitado obtenido: 0,0292 gr

Valor teórico del precipitado de ITl : 0,0317 gr

Determinación de plomo en el filtrado y líquido de lavado, como cromato:

precipitado gr	x f
6,1670	4,0381
Valor teórico:	3,8997 gr de Pb.

V) SOLUCION 99,9% de plomo : 0,1% de talio

a) Como el método en estudio sigue dando resultados cuantitativos en la separación del talio de grandes cantidades de plomo hasta la proporción de 99,5% de plomo: 0,5% de talio, se pasó directamente a la de 99,9% : 0,1% .

La solución patrón de plomo usada es de un nuevo título (0,0969 grPb/ml) obtenido como promedio de cuatro determinaciones del plomo por el método gravimétrico del sulfato.

La solución de talio es la misma que en técnicas anteriores (0,0098 gr Tl /ml).

La proporción de 99,9% de plomo : 0,1% de talio se lograría mezclando 202,06 ml de solución de plomo con 2 ml de solución de talio. Como el volumen de la primera es muy grande , antes de efectuar la mezcla se concentró a 50 ml.

Se mezcla luego y agrega 25 gramos de acetato de amonio sólido y 0,5 ml de ácido acético.

Esta variante de la técnica permite reducir apreciablemente el volumen con que se trabaja.

Se precipita con IK al 10% hasta no más precipitación. Repitiendo el método anteriormente descrito para lavados y pesada, se obtuvieron estos datos:

Peso del precipitado: 0,0140 gr

Peso teórico del ppdo.: 0,0317 gr

El método revela, por esta determinación, no ser aplicable a las proporciones de plomo y talio indicadas y en las condiciones de trabajo señaladas.

b) Una nueva solución patrón de plomo, más concentrada , de título 0,2403 gr Pb/ml , obtenido como promedio de tres determinaciones gravimétricas de plomo por el método del sulfato, es usada para la repetición del ensayo anterior.

Al efecto se toman 81,48 ml de solución de plomo, 2 ml de solución de talio, agregan 20 gr de acetato de amonio sólido y 0,5 ml de ácido acético glacial, completándose el volumen a 100 ml con agua destilada.

Se calienta a 80°C y precipita con IK al 10% .

Peso del precipitado: 0,0085 gr

Peso teórico del ppdo.: 0,0317 gr

El método revela nuevamente su impracticabilidad en las proporciones de plomo y talio indicadas.

c) Un nuevo ensayo con 81,48 ml de solución de plomo, 2 ml de solución de talio, 0,5 ml de acético y sólo 1 gr de acetato de amonio sólido, sin agregado de agua para actuar con un volumen mínimo, precipitando con 0,5 ml de IK al 10% da :

Peso del precipitado: 0,0101 gr

Este valor confirma los anteriores. En vista de ello se pasó a ensayar VI .-

VI).- SOLUCION 99,7% de plomo : 0,3% de talio

a) Se mezclan 27,10 ml de solución de plomo (0,2403 gr Pb/ml) y 2 ml de solución de talio (0,0098 gr Tl/ml) . Se agregan 10 gr de acetato de amonio sólido, 0,5 ml de ácido acético y completa a 100 ml con agua destilada, precipitando a 80°C con IK al 10% .

Hechas dos determinaciones con esta técnica se obtuvo:

1a.determinación : Peso del ppdo. : 0,0221 gr

2a.determinación : Peso del ppdo. : 0,0288 gr

Peso teórico : 0,0317 gr

b) Se repite el método descrito, reduciendo el volumen total y la cantidad de acetato de amonio sólido :

A 27,10 ml de solución de plomo, 2 ml de solución de talio y 0,5 ml de acético, agregan 5 gr de acetato de amonio sólido y 3 ml de agua destilada. Precipitando se obtuvo:

Peso del precipitado: 0,0124 gr

c) Repetimos la técnica con las proporciones señaladas en b) pero agregando sólo 1 gr de acetato de amonio sólido.

Como el precipitado obtenido revelaba a simple vista ser mayor que el correspondiente al ITI a obtenerse, se pensó en que la cantidad de acetato de amonio sólido agregada no fuera suficiente para la solubilización total del plomo y se debiera a ello el mayor valor del precipitado obtenido.

Había además dos tipos de precipitado: uno de ellos característico del ITI y el otro constituido por cristales aciculares de color blanco amarillento. Se pensó en la posibilidad de que los mismos respondieran en su constitución a un compuesto descrito por F. Calarco (24), teniendo importancia para la misma la relación $\text{AcONH}_4 / \text{I}_2\text{Pb}$ aún cuando la aquí lograda no está contemplada en el citado trabajo.

Para disolverlo se agregó 1 gr más de acetato de amonio sólido, calentando hasta disolución total del precipitado y enfriando luego. Los restantes pasos del método empleado son similares a los ya descritos.

Peso del precipitado obtenido: 0,0350 gr

La disparidad de los valores obtenidos: 0,0221 gr ,
0,0288 gr, 0,0124 gr y 0,0350 gr hace pensar que estamos actuando en el límite de la determinación cuantitativa del talio en presencia de plomo, lo que nos induce a adoptar como límite para la identificación cuantitativa por medio del método estudiado en el presente trabajo, la relación 99,5% de plomo : 0,5% de talio .-

=====

III.- SENSIBILIDAD CUALITATIVA DEL METODO

Comprobada en forma experimental la validez cuantitativa del método estudiado para la separación del talio en presencia de grandes cantidades de plomo, hasta 0,5% de talio en plomo, interesa determinar ahora su sensibilidad cualitativa para dicha determinación.

Hasta hace unos años la "sensibilidad" significaba para algunos autores la menor cantidad de sustancia que podía ser identificada, mientras que para otros era la relación entre la cantidad de sustancia identificable por medio de la reacción utilizada y el volumen de solución en que está disuelta.

En algunos casos se consideraban las interferencias y la sensibilidad se expresaba como el porcentaje mínimo de sustancia identificable en presencia de otras.

F. Feigl fijó para cada uno de estos conceptos un alcance definido y los asignó sendos nombres. Distinguió así : límite de identificación (L.I.), concentración límite (C.L.) y proporción límite (P.L.) o relación límite (R.L.) (25).

Límite de identificación (L.I.) : Es la cantidad mínima de material, expresado en gammas, que puede ser claramente revelado por una reacción, sin tener en cuenta el volumen.

Concentración límite (C.L.) : Es la relación existente entre el límite de identificación y la cantidad de disolvente.

Se expresa:

$$C.L. = \frac{g. sustancia}{c.c. solución} = 1 : \frac{\text{volumen de soluc. (en c.c.)} \times 10^6}{\text{límite de identificación (en } \gamma \text{)}} =$$

$$\frac{L.I. (\text{en } \gamma)}{V_{ml} \times 10^6} = \left[\frac{\gamma}{ml} \times 10^{-6} \right] = \frac{\gamma}{\lambda}$$

Una reacción muy sensible está caracterizada por un límite de identificación bajo y una concentración límite pequeña; por debajo de los mismos la reacción es negativa.

Deben quedar fijados, pues, para la determinación de la concentración límite: el volumen de la solución, concentración del reactivo, temperatura, tiempo de espera hasta la observación del resultado, sustancias presentes, etc.

Cuando se investiga una sustancia en presencia de otras, se produce en general una disminución de la sensibilidad. En contadas ocasiones se verifica el efecto contrario. Interesa pues considerar la relación entre las mismas.

Se fijó así el concepto de Proporción límite, entendiéndose por tal la relación existente entre las cantidades de ambas sustancias cuando la relación deja de ser positiva; también se llama relación límite.

El trabajo realizado consistió en la determinación del límite de identificación, concentración límite y proporción límite del talio en presencia del plomo y de las restantes sustancias requeridas por el método estudiado (acidez acética y acetato de amonio sólido).

Pero previa a dicha determinación fué necesario hallar los

mismos valores para la solución de talio pura y la solución de talio acética en presencia de acetato de amonio sólido agregado en la misma cantidad que habría de utilizarse en el ensayo final.

Las técnicas experimentales seguidas y los valores obtenidos quedan así consignados:

I).- Límite de identificación y concentración límite de la solución de talio pura.

Se coloca un volumen determinado de solución valorada de talio en tubo de centrífuga, completa a 0,8 ml con agua destilada y calienta a 80°C a baño maría. Se agregan 0,2 ml de solución de IK al 10%. Enfría y observa la presencia de precipitado a las 24 horas.

Este ensayo se repite utilizando diluciones crecientes de la solución de talio, manteniendo la constancia del volumen total de la solución hasta obtener resultado negativo.

Se efectúan luego los cálculos respectivos y tabulan los resultados.

TABLA I

<u>Tl/ml</u>	<u>Resultado</u>
1470 gammas	positivo
490 "	"
245 "	"
122,5 "	"
98 "	"

49 gammas	positivo
24,5 "	"
12,25 "	negativo

De acuerdo con estos datos resulta:

$$L.I. = 24,5 \text{ gammas}$$

$$C.L. = 24,5 \times 10^{-6} \approx 1 : 40.000$$

II).- Límite de identificación y concentración límite del talio en presencia de acetato de amonio y en solución ligeramente acética.

Se toma un volumen determinado de la solución valorada de talio, completa a 2,75 ml con agua destilada, agrega 1,5 gramos de acetato de amonio sólido y 0,05 ml de ácido acético. Se calienta a 80°C y agrega 0,2 ml de IK al 10% (Volumen total de la solución : 3 ml)

Efectuando diluciones crecientes de la solución de talio, repetimos el ensayo manteniendo constantes el volumen total de la solución hasta que no se observe más precipitación.

La reacción en la solución es positiva cuando se observa un precipitado amarillo pulverulento.

Los resultados obtenidos quedan así tabulados:

TABLA II

Tl/ml	Resultado
980 gammas	positivo
490 "	"

245	gammas	positivo
98	"	"
49	"	"
24,5	"	negativo

Luego:

L.I. = 49 gammas

C.L. = $16,3 \times 10^{-6} \approx 1:61000$

III),- Límite de identificación y concentración límite y proporción límite del talio en presencia de plomo

Antes de desarrollar la técnica experimental trazada para la obtención del L.I. del talio en presencia del plomo es necesario hacer un ensayo en blanco para el que se adoptó el siguiente método:

A 0,5 ml de solución valorada de plomo (0,2403 gr Pb/ml) se agrega 0,5 gr de acetato de amonio sólido, 0,05 ml de ácido acético y 0,35 ml de agua destilada. A la solución calentada a 80°C se agregan 2 ml de IK al 10%. Se deja enfriar y observa si hay precipitación.

Con la cantidad de 0,5 gramos de acetato de amonio sólido, se obtiene un precipitado amarillento, aparentemente de I₂Pb. La observación microscópica revela la presencia de cristales aciculares y otros hexagonales verdosos y anaranjados. Como es de suponer que tal precipitación se ha producido debido a que la cantidad de acetato de amonio sólido agregada no alcanza a

solubilizar el plomo contenido en el volumen de solución valorada que se agregó, se procedió a aumentar la misma.

Con 1 gramos de acetato vuelve a obtenerse precipitación. Pero el precipitado obtenido difiere del anterior en que está constituido en su totalidad por cristales aciculares que le otorgan una coloración blanco amarillenta. Las láminas hexagonales ($12Pb$) han desaparecido.

Repetida la prueba con un volumen mayor de solución (1 gr de acetato y 1,45 ml de agua destilada) se comprueba sólo modesta precipitación. El precipitado, observado al microscopio, revela ahora estar constituido en su casi totalidad por cristales en forma de agujas, encontrándose también cristales con forma hexagonal y de color idéntico a los anteriormente señalados.

Aumentando la cantidad de acetato (1,5 gr de acetato sólido en 1,45 ml de agua destilada) no se observa precipitación.

El ensayo en blanco se efectúa primero, agregando 2 ml de IK al 10% (volumen total : 4 ml) y luego 0,5 ml IK al 10% para trabajar con el volumen mínimo.

Como no se observó precipitación se pasó a determinar el L.I., la C.L. y la P.L. del talio en presencia del plomo.

El método adoptado fué el siguiente:

A 0,5 ml de la solución titulada de plomo se agrega 0,05 ml de ácido acético, 1,5 gr de acetato de amonio, sólido y 0,5 ml de la solución va-

lorada de talio diluida al 1/10 . Completa el volumen a 2,5 ml con agua destilada y calienta a 80°C. Se agrega 0,5 ml de IK al 10% y enfría.

En igual forma procede con diluciones crecientes de la solución de talio, manteniendo constante el volumen total de la solución.

Hechas las sucesivas determinaciones, se hacen los cálculos para la obtención del L.I., C.L. y P.L. y tabulan los resultados.

TABLA III

Tl/ml	Resultado
490 gammas	Positivo
245 "	"
98 "	"
49 "	"
24,5 "	negativo

Luego:

$$L.I. = 49 \text{ gammas}$$

$$C.L. = 16,3 \times 10^{-6} \approx 1:61000$$

$$P.L. = Tl 1 : 2400 Pb$$

=====

Obtención del L.I., C.L. y R.L.

aplicando el método de oxidación y separación del $(HO)3Tl$ insoluble del $PbO2H^+$ soluble mediante $HONa + H2O2$.

Este método fué ya mencionado en la primera parte del presente trabajo. Interesaba realizar un estudio de su sensibilidad para la identificación de talio en presencia de plomo y comparar los resultados con los obtenidos por el método descrito del acetato de amonio.

Fué necesario efectuar un ensayo en blanco para determinar la cantidad adecuada de sustancias que puestas en presencia no producen precipitación del plomo. La técnica experimental seguida fué la siguiente:

En un tubo de centrífuga se coloca 0,1 ml de la solución valorada de plomo (0,2403 g Pb/ml) y 1,8 ml de agua destilada. Se agregan dos lentejas de $HONa$ agitando hasta disolución del precipitado blanco formado. Se introduce 0,1 ml de $H2O2$ ($H2O2$ lo volúmenes) y agita. Se deja en reposo 24 horas.

La observación de los tres tubos en que se realizó este ensayo en blanco permitió comprobar la ausencia de precipitación.

Para la determinación de la sensibilidad de este método en la identificación del talio agregado al plomo, se utilizó una solución diluida de talio (al 1/10) obtenida a partir de la misma solución patrón anteriormente empleada (0,0098 g Tl/ml).

La técnica seguida fué la siguiente:

Se coloca 0,1 ml de la

solución patrón de plomo en un tubo de centrifuga, agrega 0,5 ml de la solución al 1/10 de talio y completa el volumen a 1,9 ml con agua destilada. Se disuelven dos lentejas de HONa y agrega 0,1 ml de H₂O₂. Se agita y deja en reposo 24 horas.

El talio forma por oxidación alcalina (HO)₃Tl pardo insoluble.

Este ensayo se repite utilizando diluciones crecientes de la solución de talio, manteniendo la constancia del volumen total de la solución (2 ml) hasta obtener resultado negativo.

Este resultado queda señalado por la ausencia de precipitación.

Los resultado obtenidos quedan así tabulados y por cálculo determinados los valores que corresponden al L.I., C.L. y R.L.

Tl / ml	Resultado
490 gammas	positivo
392 "	"
294 "	"
196 "	"
98 "	negativo

L.I. = 196 gammas.

C.L. = $98 \times 10^{-6} \approx 1 : 10000$

R.L. = Tl 1 : 122 Pb

=====

C.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS

La separación de pequeñas cantidades de talio de grandes cantidades de plomo se puede realizar por precipitación del ioduro de talio en presencia de acetato de amonio-acético que impide la precipitación de la sal de plomo.

Se estudió el método en soluciones convenientemente preparadas, y en las que la proporción de plomo respecto del talio era cada vez mayor:

50%	de plomo	:	50%	de talio
90%	" "	:	10%	" "
99%	" "	:	1%	" "
99,5%	" "	:	0,5%	" "
99,7%	" "	:	0,3%	" "
99,9%	" "	:	0,1%	" "

Para lograrla solubilización se comenzó precipitando los ioduros de plomo y talio y extrayendo el plomo del filtro, primero con acetato de amonio al 15% (solución ligeramente acética) y luego más concentrada (solución al 30%).

Finalmente se estudió la posibilidad de agrogar directamente acetato de amonio sólido a la solución que contenía plomo y talio de manera que al precipitar con ioduro sólo lo hiciera el ioduro de talio.

Las interferencias se pueden eliminar precipitando cloruros en frío y disolviendo éstos en agua caliente.

La solubilización (extracción sobre filtro) del ioduro de

plomo con acetato de amonio de un precipitado que contiene ioduro de talio no es estequiométrica y exige utilizar buen exceso de acetato de amonio. Esto no trae mayores complicaciones mientras el talio no baja de 10% pero ya en esa proporción encontramos dos dificultades:

- a) necesidad de usar volúmenes grandes de solución de acetato de amonio.
- b) necesidad de lavar repetidas veces para obtener constancia de peso (0,2 mg).

Al llegar a la proporción Pb 99% : Tl 1% se ensayó el método antedicho y además el de incorporar el acetato de amonio sólido antes del ioduro, con lo cual se obtiene un precipitado de ITl muy poco contaminado con plomo, que puede ser pesado luego de pocos lavados. Este método fué el adoptado como más conveniente y permite dosar cuantitativamente hasta 0,5 % de talio en plomo puro. Cualitativamente se puede llegar por debajo de 0,05 % pero por razones que escapan a nuestra interpretación, el precipitado de ITl visible no precipita cuantitativamente; sin embargo podría ser útil como orientación.

Sin lugar a dudas el método del sulfato de plomo no conviene en estas condiciones, y sí cuando hay poco plomo.

El método propuesto es, en definitiva, el siguiente:

A 100 ml de solución que contiene muestra con hasta 99,5 % de plomo y sin interferencias, 5 g de acetato de amonio sólido y 0,5 ml de ácido acético, calentados a 30°C, se a-

grega solución de IK hasta no más precipitación. El precipitado formado se deja sedimentar durante toda la noche; se filtra por crisol de placa filtrante, lava con una mínima cantidad de IK al 1% , luego con alcohol al 80% , hasta que el líquido de lavado no dé reacción de ioduros; seca a 110°C durante media hora, enfría y pesa.

La reacción con HONa + H2O2 es separativa pero resultó menos sensible.-

=====

D.- CONCLUSIONES

1).- Se puede determinar cuantitativamente talio en presencia de grandes cantidades de plomo (hasta 0,5 % de talio en plomo puro) precipitando el talio como ioduro en medio acetacético. Se estudió hasta 0,1 % de talio pero los resultados son erráticos.

2).- Aplicado cualitativamente este método tiene la siguiente sensibilidad:

L.I. = 49 gammas.

C.L. = $16,3 \times 10^{-6} \approx 1 : 61000$

P.L. = Tl 1 : 2400 Pb

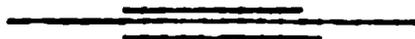
3).- La reacción Tl-HoNa-H2O2 es menos sensible y sólo permite separación hasta alrededor del 1% de talio:

L.I. = 196 gammas.

C.L. = $98 \times 10^{-6} \approx 1 : 10000$

P.L. = Tl 1 : 122 Pb

4).- Cuando la proporción de plomo es muy grande, el método del sulfato trae por consecuencia errores en los valores de talio, por adsorción y tal vez por formación de sales dobles.



B.- BIBLIOGRAFIA

- 1).- Ariel H. Guerrero y E.F. Ruth. Anales de la Asoc. Química Argentina, 36 (1948) 68.
- 2).- Noyes A. y Bray W.C. J. Am. Chem. Soc., 29, 137 (1907)
- 3).- Vogel, A. A textbook of Qualitative Analysis, 2a. ed. 418 (1941)
- 4).- Deniges, G. Bull. trav. Soc. Pharm. Bordeaux, 78 ,5 (1940)
- 5).- Browning y Palmer. Am. J. Sci., 27 , 379.
- 6).- Jilek, A. y Laubová, Sklenarova, O- Chem. Listy, 31, 335 (1937)
- 7).- Martini, A. Mikrochemie, 25, 9 (1938)
- 8).- Moser, L. y Brukl, A. Monatsh., 47, 709 (1927)
- 9).- Montignie, E. Bull. Soc. Chim., 4, 2085 (1937)
- 10).- A.A. Noyes, W.H. Whitcomb. Journ. Am. Chem. Soc. 27. 747 (1905)
- 11).- J.J. Fox. Journ. Chem. Soc. 25 , 378 (1909)
- 12).- K. Sandved. Journ. Chem. Soc. 2 , 2967 (1927)
- 13).- S.M. Edmons, N. Birnbaum. Journ. Am. Chem. Soc. 62 , 2367 (1940)
- 14).- T.B. Smith. Analytical Process. A Physico-Chemical Interpretation. -
- 15).- A.B. Prescott, O.C. Johnson. Qualitative Chemical Analysis pag. 46 (11a. edición)
- 16).- Noyes A.A., Bray W.C. - A system of qualitative analysis of rare elements. pag. 488. 1927
- 17).- Handbook of Chemistry and Physics .Twenty-fifth edition pag. 397, 1313-1314

- 18).- Treadwell-Hall. Analytical Chemistry, Vol. II, 9a ed. (1942)
18 a) pag. 58
18 b) pag. 53
- 19).- Seidell. Solubilities of inorganic and metal-organic
compounds (1940). Vol. I, pag. 1409
19 a) Id. pag. 1410
- 20).- Pascal y Brand. Traité de Chimie minerale, 1933, Tomo IX
pag. 241.-
- 21).- W.F. Hillebrandt, G.E. Lundell. Applied Inorganic Analysis
(1942), pag. 182
- 22).- F.P. Treadwell. Tratado de Química Analítica. Análisis
cuantitativo. Pag. 24
- 23).- Wilfred W. Scott. Standard Methods of Chemical Analysis.
23 a) Tomo I. 5a ed. pag. 944
23 b) Tomo I. pag. 507 (1944)
- 24).- F. Calarco y A.H. Guerrero. Anales de la Asoc. Quím. Arg.
11, 5 (1952)
- 25).- A. Ruspini, R.E. Longo. Rev. Chemia. Tomo XIV, N° 96-97 y sig.

A. Ruspini

Guerra