Biblioteca Digital
F C E N - U B A

BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR
BIBLIOTECA CENTRAL LELOIR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES UBA

Tesis de Posgrado

Método volumétrico del litio como metapeiodato potásico - lítico

Canedo, Carmen

1960

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas 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:
Canedo, Carmen. (1960). Método volumétrico del litio como metapeiodato potásico - lítico. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1045_Canedo.pdf

Cita tipo Chicago:
Canedo, Carmen. "Método volumétrico del litio como metapeiodato potásico - lítico". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1960.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1045_Canedo.pdf

EXACTAS UBA
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

UBA
Universidad de Buenos Aires

Dirección: Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

Contacto: digital@bl.fcen.uba.ar

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

METODO VOLUMETRICO DEL LITIO COMO METAPERIODATO POTASICO-LITICO

por

CARMEN CANEDO

TESIS

Para optar al título de: DOCTORA EN QUIMICA

BUENOS AIRES

1960

TESIS: 1045

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

TESIS

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

METODO VOLUMETRICO DEL LITIO COMO METAPERIODATO POTASICO-LITICO

por

CARMEN CANEDO

RESUMEN

Para optar al título de: DOCTORA EN QUIMICA

BUENOS AIRES

1960

Res. de Tesis: 1045

RESUMEN

Los métodos que se usan más corrientemente para la determinación de litio se basan en su extracción por medio de solventes.
Los solventes más comunes son: alcohol isobutílico, alcohol amílico alcoholes alifáticos, 2 etil hexanol isoamílico, etil hexanol, etc.
Por otra parte se ha observado la tendencia actual que da preferencia a los métodos físicos, usando aparatos que no están al alcance de cualquier laboratorio. También se conoce el método colorimétrico en el cual el litio es separado como fosfato por el agregado de fosfato ácido disódico e hidróxido de sodio. El fosfato precipitado es disuelto en ácido clorhídrico, siendo el ión fosfato determinado por el método del molibdeno y luego se calcula el litio. Pero acá también hay que recurrir a los solventes para hacer la separación previa de cloruro de litio de otros cloruros alcalinos.
Ante estas posibilidades pensamos adoptar un método químico que siendo sensible y a la vez práctico y al alcance de todo laboratorio, pudiera servir para la determinación de litio.
Rogers y Caley son los autores de un método que utiliza un nuevo reactivo especial aplicable a la rápida estimación volumétrica del litio en presencia de sodio y potasio.
El reactivo especial usado por Rogers y Caley es una solución furtemente alcalina de periodato de potasio que precipita cuantitativamente el litio como un periodato complejo.
En el presente trabajo basado en éste método se ha tratado de hallar un procedimiento más rápido y sencillo, dentro del grado de exactitud aceptable, para la determinación volumétrica del litio.
Al hacer uso del reactivo propuesto por Rogers y Caley se encuentra que es importante que tenga composición bién definida y constante pues se demuestra que variando la alcalinidad en uno u otro sentido ya no se cumple el factor empírico.
Para poder realizar el estudio del método en forma más sistemática hemos dividido su estudio en dos etapas:
1) la etapa de precipitación.

2) la etapa de valoración del periodato.

En la primera etapa hemos realizado las siguientes modificaciones:

a) agregado del reactivo en frio, agitando y no a 60-70º C.

b) Luego se calienta durante unos segundos con llama semi-luminosa de mechero(70º C) y se hace un enfriamiento rápido, agitando continuamente.

c) se aplica la centrifugación en lugar de la precipitación por vidrio filtrante, con lo que se gana en comodidad y se reduce el tiempo empleado, sin pérdidas.

En la segunda etapa:

a) se ensayaron distintas acideces, además de la usada por Rogers y Caley: ácido sulfúrico, ácido sulfúrico más ácido clorhídrico y ácido clorhídrico.

b) se modifica del método de titulación haciendo uso del clásico método iodométrico según la técnica de Treadwell.

De este modo el método modificado en esta forma tiene aplicación en semi-microescala, permitiendo determinaciones de litio dentro de los límites de 0,1-70 mgr con acidez sulfúrica o clorhídrica o clorhídrica solamente y desde 0,1-15 mgr con ácido sulfúrico. Amplianos porlo tanto la amplitud del método.

En cuanto a interferencias es aceptable la presencia de sodio, potasio barioy amonio, debiéndose eliminar el calcio, magnesio, cobalto, hierro y aluminio porque dan reacción positiva con el metaperiodato de potasio en ese medio.

Se ha propuesto un método general en el caso de estar presentecestos cationes, indicando en cada caso las condiciones prácticas operatorias y los factores empíricos usados para obtener datos reproducibles. Las variaciones del factor empírico más bién pueden a tribuirse, a diferencia de la opinión de Rogers y Caley a la presencia de los aniones: cloruros y sulfatos, más bién que a los cationes.

El estudio de la probable composición de la fórmula del precipitado nos conduce a confirmar aún más el empirismo del método, ya que nuestras experiencias hacen suponer que se trata de periodatos complejos del tipo:

$$a\ I_2O_7\ b\ Li_2O\ c\ K_2O\ (n\ KOH)$$

Carmen Ramedo

Mi más sincero agradecimiento al Doctor REINALDO VAROSSI, padrino de esta tésis, por su dirección y asesoramiento; como así al Doctor ARIEL GUERRERO que ha colaborado para los fines de su presentación ante esta casa de estudios.

El presente trabajo fué realizado integramente en los laboratorios de las cristalerías "RAYBOGLAS" S. A. y por ello, deseo expresar aquí mi agradecimiento al Doctor JORGE RAGNI y demás directivos por su deferencia al permitirme llevarlo a cabo en dichos laboratorios, brindándome toda clase de facilidades para su ejecución.

Mientras que en 100 ml. de etil hexanol se disuelven:

3;0 gr. de Cl Li

0,1 gr. de Cl Na

0,01 gr. de Cl K

Hay otros métodos para la determinación de litio en sus minerales (3). Se aplica la marcha sistemática hasta llegar a los metales alcalinos. Para eliminar sodio y potasio se trata con un poco de agua y 5 ml. de ácido perclórico, evaporando a sequedad. No se debe calentar el residuo a más de 350ºC. Al residuo agregarle 20 ml. de n - butanol anhidro y 2 ml. de ácido perclórico. Calentar a ebullición y agregar lentamente, mientras se agita, ml. de HCl al 20% en butanol anhidro. Enfriar, filtrar y lavar con una solución al 6% de ácido clorhídrico en butanol anhidro. El precipitado se usa para determinar sodio y potasio. Se evapora el filtrado suavemente hasta sequedad. Se agrega 10 ml. de agua más 5 ml. de ácido nítrico más 3 ml. de ácido perclórico más 1 ml. de ácido sulfúrico y se evapora hasta sequedad y desaparición completa de él en el calentar. Se enfría, se disuelve en agua, y se transfiere a una cápsula de platino previamente tarada, se evapora a sequedad y se pesa el sulfato de litio.-

Por otra parte, observando la tendencia actual, vemos que se dá preferencia a los métodos físicos, usando aparatos que no están al alcance de cualquier laboratorio.-

Entre estos métodos se puede mencionar el de W. A Stuart, H. Simson y W. H. Hardwick (4) que determinan litio con el fotómetro de llama "Le". Solucionaron la interferencia mutua de litio, sodio y potasio que era un inconveniente para estas determinaciones. También hay un método debido a Thomson (5) para la determinación espectrofotométrica de litio.-

J. A. Dreamead y N. A. Gibson (6) describen un

describen un método cromatográfico para la determinación de litio en el cual se hacen mediciones radiográficas para establecer separación entre las manchas del litio, sodio y potasio por una mezcla solvente de 2 - etil exanol 1 - alcohol metílico (3:7). Las tiras de papel son conservadas a 95% de humedad relativa.-

Hay otro método de determinación de litio por colorimetría descripto por Don Bozzi (7). El litio es separado como fosfato por el agregado de fosfato ácido disódico o hidróxido de sodio a la solución. El fosfato precipitado es disuelto en ácido clorhídrico. El ión fosfato es determinado por el método del molibdeno y luego es calculado el litio. Pero aquí también hay que recurrir a los solventes para hacer la separación previa del cloruro de litio de otros cloruros alcalinos.-

Antes en la posibilidad de pensamos adoptar un método que hace uso sólo de nitrato y de vaso volumétrico y el alcance de todo laboratorio, podría servir para la determinación de litio.-

Lockhart B. Rogers y Carle R. Criley (.) son los autores de un método que utiliza un nuevo reactivo especial aplicable a la medida de la acidez volumétrica del litio en presencia de sodio y potasio.-

Frank R. Bacon y Dorothea T. Starks (9) ensayaron una aplicación del método anteriormente mencionado, para la determinación de litio en silicatos en presencia de sodio y potasio además de litio.-

I. G. Drabkina y A. P. Yanko (10) proponen el método de Rogers y Caley en la determinación de 9,5 mgr. de litio en presencia de 67 - 250 mg. de cloruro de potasio y sulfato de potasio, no excediendo el error obtenido de 0,3 mg. Aseguran que los mejores resultados fueron obtenidos para cantidades de litio no superiores a 50 mgr. por 100 ml.-

M E T O D O A E S T U D I A R

Lockhart B. Rogers y Earle R. Caley (3) han propuesto un método volumétrico en el cual se determina el litio como metaperiodato potásico - lítico.-

En el presente trabajo, basándonos en este método se ha tratado de hallar un procedimiento más rápido y sencillo, dentro del grado de exactitud aceptable, para la determinación del litio por volumetría.-

El método propuesto por Rogers y Caley es el siguiente:

Reactivos	Cantidades	Normalidad	Función
Metaperiodato de potasio	10 gr.	-	Agente precipitante.
Hidróxido de potasio	24 gr.	-	
Agua	100 ml.	-	"
Hidróxido de potasio	-	3 a 5 N	Líquido de lavado.
Ioduro de potasio	6 ml.	-	
Tiosulfato de sodio	-	0.1 N	Drogas para valorar el periodato.
Acido sulfúrico	-	1 N	
Solución de almidón	-	-	Indicador.

El litio es precipitado cuantitativamente como un periodato complejo por una solución fuertemente alcalina de periodato de potasio que se prepara de la siguiente manera:
Se disuelve primeramente el hidróxido de potasio en agua, y luego que la solución se haya enfriado, se agrega el metaperiodato de potasio. La disolución simultánea de los dos sólidos no es satisfactoria, debido a que a menudo ocurre una ligera descomposición del

metaperiodato aparentemente como una consecuencia del calor desarrollado en la disolución del hidróxido de potasio.-

Debido a que puede sufrir una ligera descomposición por la acción de la luz, se recomienda conservarlo en un frasco de vidrio oscuro. Si no se hará uso de él de inmediato, es preferible su conservación en un envase para [illegible]do, a causa de la elevada alcalinidad del reactivo. Tomando estas precauciones, el reactivo es estable por lo menos [illegible] meses.-

El procedimiento seguido por Rogers y Caley es el [illegible]te: se puede partir de soluciones de cloruro, nitrato, perclorato o sulfato de litio, [illegible] no contengan más de 50 mg. de litio; se deben eliminar todos los metales excepto los del grupo alc[illegible]o (sodio [illegible] potasio en nuestro caso). También hay que eliminar amonio si hay más de unos pocos milígramos presentes. Reducir el volumen de la solución a 2 ml. El tubo [illegible] con [illegible] de esta solución debe ser sumergido en un baño de agua mantenido a 60º - 70ºC, y después de algunos minutos, [illegible]regar el reactivo especial de metaperiodato gota a gota, con [illegible] velocidad de agregado que no exceda de una gota cada 5 segundos. Si después de [illegible]rar 2 ml. de reactivo se forma un precipitado pesado, como se observa por la formación de [illegible] en suspensión, se agrega 3 - 5 ml. más de reactivo.-

Dejar en digestión a 60º - 70ºC durante 20 minuto y luego filtrar a través de un vidrio filtrante, [illegible]stado con un disco de asbestos de espesor moderado. Lavar el precipitado 4 veces con porciones de 2 ml. de hidróxido de potasio 3 - 5 N agregado [illegible]te con una pipeta.-

Si se encuentra presente sodio (más de 20 mgr.) hay que precipitar, filtrar [illegible] lavar en la misma forma, pero a temperatura [illegible]. Para separar el disco y el precipitado sobrepuesto a un vaso de 250 ml. con la ayuda de agua destilada y agregar

5 ml. de ácido sulfúrico para asegurarse que el precipitado se ha disuelto totalmente. Titular el periodato en solución por medio de una solución valorada de tiosulfato de sodio, ajustando la acidez y agregando ioduro de potasio. También puede usarse para la titulación solución valorada de arsenito. Si la cantidad de litio presente es relativamente elevada, hay que agregar un exceso de borax o bicarbonato de sodio como buffer antes del agregado del ioduro de potasio y de la titulación. Si en cambio la cantidad de litio es pequeña, se debe agregar el ioduro de potasio antes del buffer y después de titular.-

DETERMINACIONES CON LITIO SOLAMENTE

TABLA 1.

PRECIPITACION EN CALIENTE Y TITULACION CON SOLUCION VALORADA DE TIOSULFATO			
Li presente (mg.)	ml. de sol. de tiosulfato 0.1034 N gastado (ml.)	Li hallado (mg.)	Error (mg)
0.1	0.12	0.05	- 0.05
0.2	0.43	0.2	± 0.0
0.5	1.12	0.5	± 0.0
1.0	2.34	1	± 0.0
2.0	4.7	2	± 0.
5.	1[illegible].5	5.0	± 0.0

TABLA 2

PRECIPITACION EN FRIO Y TITULACION CON SOLUCION VALORADA DE ARSENITO			
Li presente (mg)	Vol. de sol. de arsenito 0,1040 N requerido (ml)	Li hallado (mg.)	Error (mg)
0,5	,2[illegible]	,4	- 0,1
1,0	,55	[illegible],[illegible]	- ,1
5,[illegible]	3,[illegible]0	5,[illegible]	0,0
10,[illegible]	6,[illegible]2	[illegible],9	- 0,1
2[illegible],[illegible]	12, 2	2[illegible],2	[illegible],2
[illegible]0	1[illegible],2	[illegible],	[illegible],[illegible]
[illegible],	3 ,70	5[illegible],3	,3
50,0	30,40	49,7	-0,3
PRECIPITACION EN CALIENTE Y TITULACION CON SOLUCION VALORADA DE ARSENITO			
0,5	0,27	0,4	- 0,1
1,0	0,55	0,9	- 0,1
2,	1,17	2,[illegible]	0,0
5,	2, 3	[illegible],[illegible]	[illegible],[illegible]
10,0	5,[illegible]3	10,1	0,1
20,0	11,07	20,[illegible]	0,2
25,[illegible]	1[illegible], 4	25,3	0,3
50,0	2[illegible],34	50,0	0,0

[illegible]que la precisión no es alta, estos resultados son su[illegible] de [illegible]stro de los análisis corrientes.-

[illegible] I COMPOSICION DEL PRECIPITADO

El precipitado que se forma es finamente dividido pero puede ser separado por filtración, especialmente cuando la precipitación se lleva a cabo lentamente a temperatura elevada, (60º - 70ºC).- Es soluble en agua, soluciones ácidas, o en soluciones debilmente alcalinas. Sin embargo, cuando se precipitan y se lava con una solución fuertemente alcalina, hay una considerable retención de álcali por el precipitado, probablemente debida a la absorción. A pesar de que es ligeramente soluble en los disolventes orgánicos miscibles con agua, la mayoría de ellos reaccionan con el precipitado. Es por esta razón según Rogers y Daley, que es muy difícil aislar el precipitado en estado puro con el propósito de estudiar su composición.

TABLA 3

Análisis del precipitado formado al agregar el reactivo (metaperiodato de potasio) a soluciones de cloruro de litio

Preparación	Li contenido %	I_2 contenido %	Relación Li/I_2
Precipitado en frío. Secado a temp. amb.-	11,13	46,62	4,37
Precipitado en caliente. Secado a temp.amb.-	11,07	47,01	4,62

Para preparar las muestras para el análisis presentado en la tabla 3, se precipitan 200 gr. de litio con 40 ml. de reactivo. El precipitado separado por filtración es trasladado a una centrífuga y lavado diez veces con porciones de 5 ml. de agua destilada.- El litio se determina tanto como sulfato (método gra-

vimétrico) o volumétricamente.-

El iodo se determina por titulación con una solución valorada de arsenito, después del agregado del ioduro de potasio a las soluciones adecuadamente preparadas de las muestras.-

Es evidente que la composición del precipitado obtenido de este modo por Rogers y Caley será netamente diferente de la del obtenido por el método analítico. No hay solamente diferencias en la composición por ciento de estas muestras sino que no hay tampoco relación estequeométrica entre las proporciones de litio y iodo. Las diferencias obtenidas, según Rogers y Caley son en parte débidas a los distintos métodos que se han usado para el secado del precipitado, pero no todas las diferencias en la composición pueden ser atribuídas a las diferencias en el secado.- Sin embargo, no hay duda que alguna alteración en la composición original del precipitado se debe al lavado de él con agua.-

Además, como se indica en la tabla 3, y como ha sido establecido definitivamente en el método volumétrico, la relación atómica de litio a iodo es menor en precipitados formados a temperatura ambiente que en aquellos formados a mayor temperatura. Evidentemente, el precipitado formado por este reactivo, es una mezcla de periodatos o poliperiodatos de litio y no consiste en un periodato simple. Pero como esta mezcla es tan constante en su composición, cuando se obtiene bajo condiciones fijas, su contenido en litio puede ser determinado exactamente por la medición de su contenido en periodato.-

La proporción de litio a iodo en el precipitado es mucho más variable después de lavarlo con agua y secarlo, que en el precipitado húmedo separado de la solución y lavado con una solución fuertemente alcalina.-

Debido a la dificultad de lavarlo y secarlo después de precipitarlo, y también la inseguridad de la composición

cuando se lo lava y seca, es aparentemente inadecuado para la determinación gravimétrica del litio. Puede ser, sin embargo la base de un método rápido y satisfactoriamente empírico para la estimación volumétrica del litio.-

APLICACION CUANTITATIVA

Teniendo en cuenta las condiciones operatorias, se pueden determinar cuantitativamente, cantidades de litio comprendidas entre 0,1 mg. y 50 mg. Cantidades mayores no resultan convenientes en la aplicación de la técnica.-

Después de precipitarlo, filtrarlo y lavarlo, en la manera detallada, se disuelve en ácido sulfúrico diluído y el periodato liberado se determina por titulación que puede hacerse de modos diferentes. Por ejemplo, se puede agregar ioduro de potasio a la solución ácida y el iodo liberado puede ser determinado por titulación con una solución valorada de tiosulfato de sodio 0,1 N.-

Debido al gran volumen de solución de tiosulfato gastado para titular, cuando pequeñas cantidades de litio se encuentran en el precipitado, este método de titulación no es adecuado para cantidades de litio superiores a los 10 mgr. Para tales determinaciones, es mejor titular con solución de arsenito en la forma ya descripta. De esta forma, la relación entre el volumen de la solución usada para titular y el peso de litio es favorable.-

La validez de esta variación en el método común de titulación del periodato con solución de arsenito fué establecida por medio de experimentos apropiados.-

LIMITES DE APLICABILIDAD

Como ya se ha dicho, teniendo en cuenta las condiciones operatorias, el límite de aplicabilidad está comprendido entre 0,1 y 50 mgr de litio.-

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos por Rogers y Caley, agregando soluciones de cloruro de sodio al medio donde se determina litio, se obtienen los siguientes datos.-

TABLA 4

Determinación de litio en presencia de sodio

Vol. de react. ml.	Vol. de sol. de prueba ml.	Na pres. mg.	Li pres. mg.	Li hallado mg.	Error mg.
Precipitado en frío					
1	1	50	0,5	0,3	- 0,2
2	2	150	0,5	0,3	- 0,2
1	1	50	5,0	5,2	+ 0,2
1	1	50	5,0	5,1	+ 0,1
5	1	50	5,0	5,0	+ 0,1
2	2	100	5,0	5,0	± 0,0
3	3	150	5,0	5,0	± 0,0
10	2	200	5,0	6,1	+ 1,1
5	1	50	50,0	49,7	- 0,3
10	2	150	50,0	50,5	+ 0,5
Precipitado en caliente					
1	1	10	0,5	0,5	± 0,0
2	2	30	0,5	0,5	± 0,0
1	1	50	0,5	1,0	+ 0,5
1	1	10	5,0	4,9	- 0,1
1	1	20	5,0	8,0	+ 3,0

2	2	20	5,0	4,9	- 0,1
1	1	30	5,0	9,9	4,9
2	2	30	5,0	4,9	0,1
1	1	40	5,0	10,4	5,4
5	1	50	5,0	4,9	0,1
5	1	50	50,0	49,5	0,5
2	2	100	5,0	25,0	20,0
3	3	150	5,0	35,0	30,0

Observando la tabla 4 se llega a la siguiente conclusión:

Cuando la precipitación es llevada a cabo a la temperatura ambiente, se produce la interferencia solamente con grandes cantidades de sodio, mientras que precipitando a temperaturas elevadas, hay interferencias ya con pequeñas cantidades de sodio.-

La razón inmediata de ésto es que a elevada temperatura precipita superiodato [illegible] sodio.-

Cuando está presente el sodio en una proporción mayor que 0,1 - 0,2 gr. es aconsejable precipitar a temperatura ambiente.- La precipitación a temperatura elevada produce un precipitado que puede ser filtrado y lavado más fácilmente y más rápido, pero para evitar errores grandes, la precipitación debe ser hecha a temperatura ambiente, cuando existen dudas acerca de cantidad de sodio [illegible] puede estar presente.-

En la tabla 5 veremos la influencia del ion amonio en la determinación de litio.-

TABLA 5

Determinación de litio en presencia de amonio

Vol.de react. ml.	Vol.de sol. de prueba ml.	NH_4 pres. mg.	Li pres. mg.	Li hallado mg.	Error mg.
Precipitado en frío					
1	1	50	5,0	4,8	- 0,2
3	1	50	5,0	5,1	+ 0,1
2	2	100	5,0	4,8	- 0,2
3	3	150	5,0	3,7	- 1;3
Precipitado en caliente					
2	2	50	5,0	5,1	+ 0,1
3	1	50	5,0	4,9	- 0,1
5	1	50	5,0	5,0	± 0,0
3	1	100	5,0	4,1	- 0,9

Cantidades considerables de amonio conducen a resultados bajos, debidos aparentemente, a que el amonio en concentraciones elevadas aumenta la solubilidad del litio precipitado. Cantidades relativamente pequeñas no causan error apreciable.-

La presencia de sodio, potasio, o de ambos no reducen la sensibilidad del ensayo.
Debido a la naturaleza del reactivo, los cationes deben estar ausentes, siendo únicamente tolerables los alcalinos. No interfieren los aniones cloruro , nitrato, perclorato o sulfato (ésto no fué confirmado con nuestras experiencias, sino que por el contrario, observamos un cambio en el factor empírico al haber cloruros y sulfatos).-

Además ácidos libres, débiles o fuertes, cuando no están presentes en alta concentración, no interfieren a pesar que cuando los respectivos ácidos están presentes algo de iodo puede liberarse en el agregado del reactivo a la solución en prueba, pero desaparece inmediatamente cuando la solución se alcaliniza.-

En todo caso, es mejor en la práctica neutralizar cualquier ácido libre con solución de hidróxido de potasio antes de agregar el reactivo.-

FACTOR EMPIRICO Y CALCULO DE RESULTADOS

Para hacer los cálculos no se puede partir de una fórmula establecida del precipitado, pues el litio, según ya se expuso, no precipita en forma definida, sino que lo hace constituyendo una mezcla de distintos periodatos (periodatos complejos).

El empirismo del método exige que se establezcan experimentalmente los detalles operatorios para la mejor proporcionalidad, dentro de límites determinados de concentración de litio.

La cantidad de litio presente, se deducirá de la siguiente manera:

ml $S_2O_3Na_2$ 0,1N gastados x f $(S_2O_3Na_2)$ x factor empírico encontrado = cantidad de litio.

El cálculo del factor empírico que nosotros utilizamos, y que puede ser aplicado con bastante amplitud, se explicará cuando se pase a detallar nuestra modificación al método.

ESTUDIO DEL METODO MODIFICADO

QUE SE PROPONE

Para estudiar la aplicabilidad de las modificaciones que se proponen, se han hecho numerosos ensayos trabajando con soluciones de cloruros y sulfatos de concentración conocida de litio.

En el curso del estudio actual del procedimiento, se han podido confirmar algunos resultados de Rogers y Caley y se han introducido modificaciones que pueden considerarse favorables para el mejor aprovechamiento del mismo.

Reactivos

Los reactivos usados difieren poco en cuanto a su forma de aplicación con respecto allos del método original de Rogers y Caley.

Reactivos	Cantidades	Normalidad	Función
Metaperiodato de potasio	10 gr.	-	Agente precipitante
Hidróxido de potasio	24 gr.	-	
Agua	100 ml.	-	
Hidróxido de potasio	-	3 a 5 N	Liquido de lavado
Ioduro de potasio	4 a 6 ml.	-	Drogas para valorar el periodato
Tiosulfato de sodio	-	0.1 N	
Acido sulfúrico	-	1 N	
Solución de almidón	-	-	Indicador

El agente precipitante se preparó en la forma indicada por Rogers y Caley pero se observó que no se producían las modificaciones indicadas al dejarlo por más de un mes y en recipiente de vidrio pyrex incoloro.

Los ácidos sulfúrico y clorhídrico se usan para obtener el medio ácido adecuado para la titulación del periodato, pudiendose usar por separado o la mezcla de ambos.

De acuerdo con las características del procedimiento, la solución de tiosulfato que se va a utilizar para la determinación de litio en una muestra desconocida, debe ser valorada con soluciones en las que se conoce la cantidad de litio y asi deducir el factor empírico.

Primeramente se ensayó el método tal cual lo propusieron Rogers y Caley, pero se encontraron algunos inconvenientes en la poca precisión de los detalles operatorios.

Las condiciones que conducen a una aplicación inadecuada del métodoson las siguientes:

1)En el método original se describe que previo al agregado del reactivo se sumerge el tubo que contiene la muestra a analizar en un baño de agua a 60-70º C y después de algunos minutos se agrega el reactivo gota a gota. Si hubiera que seguir agregando reactivo, antes de hacerlo cada vez había que volver a calentar. Luego dejan en digestión el precipitado en ese baño durante 20 minutos.

La cantidad de reactivo que es necesaria agregar para asegurar la total precipitación del litio presente, no está bien definida. Según Rogers y Caley, después del agregado inicial de dos ml. de reactivo (para cantidades inferiores a 50 mg.de litio) si se forma un "precipitado pesado", hay que agregar 3 ml. más de

reactivo en la misma forma que los 2ml. anteriores. Si el precipitado es "muy pesado", se deben agregar otros 3-5 ml. de reactivo. Estas explicaciones se consideran algo imprecisas porque no indican apropiadamente la cantidad de reactivo a agregar.

2) Las palabras de Rogers y Caley: "Si se usa tiosulfato, ajustar la acidez", no aclaran cual es el ajuste de acidez adecuado previo a la titulación con tiosulfato.

Ademas, algunos de los mecanismos utilizados se consideran de una complicación innecesaria como se pudo comprobar experimentalmente.

No se sabe cual es el motivo por el cual los autores modificaron la técnica clásica del método iodométrico para iodato, no obstante obtenerse mejores resultados con el método primitivo que se explicará más adelante.

Con el propósito de subsanar estos inconvenientes y al mismo tiempo simplificar los procesos, se estudian experimentalmente las distintas etapas de método.

MODIFICACIONES REALIZADAS

RESPECTO DEL METODO ORIGINAL

Podemos considerar el método dividido en dos etapas bien definidas:

I) Precipitación del litio.

II) Valoración del periodato.

En la etapa I se estudian los siguientes procesos:

a) Variación de la forma de agregado del reactivo y tiempo y temperatura de digestión.

b) Separación del precipitado en forma cuantitativa por medio de la centrifugación.

c) Variación de la cantidad de hidróxido de potasio usada en la obtención del reactivo precipitante.

d) Estudio del número de lavados.

En la etapa II son estudiados los siguientes procesos:

a) Modificación de la acidez del medio en que se realiza la valoración.

b) Modificación al método de titulación propuesto por Rogers y Caley.

Etapa I

a) Variación de la forma de agregado del reactivo y tiempo y temperatura de digestión.

Se hicieron simultaneamente ensayos con la misma cantidad de litio 1) calentando previamente la solucion a 60-70°C y agregando el reactivo en la forma indicada por Rogers y Caley, y

dejando en digestión durante 20 minutos a la misma temperatura -- 2) agregando directamente a la solución en frío gota a gota el reactivo, calentado con llama baja de mechero y agitando constantemente, durante algunos segundos; luego se enfría continuando el agitamiento. Si la cantidad de litio es bastante apreciable, (superior a 15mgr.) la operacion de calentar y enfriar se debe repetir dos veces. Cuando esto fué realizado se puede proceder de dos modos distintos: a) centrifugar directamente, en cuyo caso debe hacerse una recentrifugación o b) dejar en digestión a la temperatura ambiente durante algunos minutos y luego centrifugar. Con ambos procedimientos se llegó a datos concordantes, y por considerarse el segundo un método más rápido y más cómodo se lo adoptó.

Respecto del uso de crisol filtrante los resultados fueron concordantes.

Con el fín de establecer los limites de precipitación del litio en el procedimiento se realizó la:

DETERMINACION DE LA SENSIBILIDAD LIMITE DE PRECIPITACION

Se hicieron ensayos con cantidades decrecientes de litio para poder determinar cual es la cantidad minima que produce precipitado. La menor cantidad de litio que se pueda determinar bajo estas condiciones se considera como limite de precipitación.

Se probó con una solución de cloruro de litio al 1 %

5ml.equivalen a 1mgr.de litio

TABLA 6

2,5ml equivalentes a 0,5mg Li	se observa pp.	
1,25ml " " 0,25mg.Li	" " "	
1ml " " 0,2mg Li	" " "	
0,5ml " " 0,1mg Li	no " " "	

También se trató de averiguar si por el agregado de sodio había alguna modificación en la sensibilidad de la reacción. Se comprobó que estando el sodio presente en concentraciones que van desde: $\frac{1}{2}$ Na: 1 Li; 1 Na: 1 Li ; 2Na : 1Li ; 10Na : 1Li ; 20Na : 1Li ; 30Na : 1Li ; la sensibilidad del método no varía, es decir que permanece siendo:

0,1mg.Li, la menor cantidad que produce precipitado por el agregado del reactivo que utilizamos. Estos datos se observan en la siguiente tabla.

TABLA 7

Partiendo de la menor cantidad de litio que se puede determinar por este método (límite de precipitación) se le agregaron distintas proporciones de sodio.

Cant. de Li pres. (límite de pp.) ml.	mg.	Cant. de Na agregado ml	mg	Resultados obtenidos
0,5	0,1	5NaCl% 0,13	0,05	se observa pp.
0,5	0,1	0,25	0,1	" " "
0,5	0,1	0,5	0,2	" " "

0,5	0,1	ClNa 5%	0,5	1	se observa pp.
0,5	0,1		1	2	" " "
0,5	0,1		1,5	3	" " "
0,5	0,1		2	4	" " "

VERIFICACION DE LA PRECIPITACION CUANTITATIVA DEL LITIO

Para comprobar si queda litio sin precipitar en el líquido madre, despues de aplicar el procedimiento de precipitación y separación del precipitado, se aplicó nuevamente la técnica de precipitación obteniéndose resultados negativos.

También se comprobó que en el líquido de lavado no había disolución apreciable de precipitado. Se procedió de la siguiente forma: Los sucesivos líquidos de lavado se evaporaron y disolvieron en agua, luego se dividieron en dos partes: 1) líquido de lavado más reactivo precipitante

2) líquido de lavado más 1,25ml. de solución de ClLi al 1% más 2ml. del reactivo precipitante .

Al cabo de unos segundos se observó precipitación en 2 y no en 1

Confirmamos así la precipitación cuantitativa del litio en las condiciones operatorias adoptadas.

b) Separación del precipitado en forma cuantitativa por medio de la centrifugación

Como ya hemos dicho, la filtración por vidrio filtrante fué reemplazada por la centrifugación, por considerarsela más conveniente. Además, como el precipitado es liviano, se separa el líquido sobrenadante por medio de una pipeta especial con la punta muy fina y acodada en su extremo inferior que permite la casi total extracción del líquido sin que pase con el algo de precipitado.

También puede usarse un sifón, que no debe llevar goma, pues ésta es atacada por el álcali. El sifón se llena de agua y se tapona con el índice el extremo del mismo; al destaparlo, a continuación del agua pasa el líquido que sobrenada al precipitado. Operando de este modo s comprobó la recuperación total del precipitado.

c)Variación de la cantidad de hidróxido de potasio del reactivo

c) Se piensa que debido al empirismo del método es probable que encontremos inconvenientes, si modificamos la alcalinidad del reactivo precipitante. Trataremos este punto despúes de haber dado las condiciones operatorias que proponemos, y de haber obtenido, mediante adecuadas experiencias, el factor empírico a utilizarse en casos en que el reactivo sea el utilizado por Rogers y Caley.

d) Estudio del número de lavados:

Se encuentran ventajas aplicando la centrifugación pués se realizan los lavados con mayor frecuencia y se gana en rapidez.

Rogers y Caley indican que es conveniente realizar cuatro lavados, por eso quisimos averiguar el porque de este número para eliminar errores de lavado tanto por exceso como por defecto.

Para ello, en cada uno de los líquidos de lavado se hacen valoraciones iodométricas para deducir el periodato.

Los datos obtenidos en estas experiencias son los que tabulamos a continuación:

TABLA 8

Líquido de los lavados	ml $S_2O_3Na_2$ 0,1N gastados
1º lavado	4,2
2º "	2,5
3º "	0,3
4º "	0,15
5º "	0,15
6º "	0,15
7º "	0,15
8º "	0,15

De la observación de esta tabla se llega a lo siguiente: 1) se dan por terminados los lavados con el cuarto; considerando que la cantidad de iodo que se libera a partir de este lavado se puede despreciar pues es constante y debida al periodato del precipitado que se va disolviendo. Esa cantidad constante de periodato que se va liberando se calculó que es 0,0004 gr.

Realizamos el número mínimo de lavados. Puede aceptarse que sea despreciable la pérdida de precipitado por solubilización que en todo caso, ella puede considerarse constante e involucrada en el factor empírico que corresponde al cálculo de litio en función del volumen de tiosulfato gastado en la titulación del periodato liberado.

Entrando ya en la segunda etapa del proceso estudiamos:

a) <u>Modificación de la acidez del medio en que se realiza la valoración</u>

Se ensayaron las siguientes acideces para valorar el periodato liberado.

1)Tal cual como indicaron Rogers y Caley: 5ml SO_4H_2 N

2) Acidez usada por Bacon y Starks en su aplicación del método de Rogers y Caley: 5ml SO_4H_2 N - 15 ml ClH concentrado

3) El uso de 6ml de ClH 5N ensayado en nuestro trabajo.

1) Utilizando la acidez sulfúrica propuesta por Rogers y Caley se observaron inconvenientes. Para cantidades inferiores a 0,015gr. de litio se puede aceptar esta acidez,pero pasando esta cantidad no se obtienen valores coincidentes para distintos ensayos en que la cantidad de litio se mantiene constante. Esto se puede observar con los siguientes datos:

En cuatro ensayos realizados con 0,0165gr. de litio se gastaron las siguientes cantidades de $S_2O_3Na_2$ 0,1N

25,61ml $S_2O_3Na_2$ 0,1N
26,74ml "
18,26ml "
16,78ml "

Debiendo ser la cantidad gastada: 30,5ml $S_2O_3Na_2$ 0,1N

Otro detalle operatorio observado es que el liquido, después de la titulación queda algo turbio y no hay un punto final neto. Por los inconvenientes observados se prefiere no usar esta acidez.

2)La acidez propuesta en la aplicación realizada por Bacon y Starks,

5ml SO_4H_2 N +15ml ClH concentrado

también ofrece inconvenientes. Debido al uso de ClH concentrado en gran cantidadno se produce un viraje neto en la titulación:

primeramente pasa por un color rosado, no llegándose a obtener nunca un incoloro perfecto como en los casos corrientes. Luego de unos cinco minutos se vuelve a liberar iodo dando un fuerte olor a sulfhídrico y depositándose azufre coloidal.

Si a este sistema se le agrega nuevamente $S_2O_3Na_2$ 0,1N gasta aproximadamente 2-3ml. más y al cabo de otros cinco minutos vuelve a liberar iodo pudiendo repetirse esta operación varias veces.

Es decir, que con este método nunca se tiene la seguridad de haber llegado al final de la reacción.

Como ya se ha dicho, esto se atribuye a la gran cantidad de acido clorhídrico concentrado; por lo tanto se trató de probar otras concentraciones del mismo ácido.

Se trabajó con clorhídrico de normalidad cada vez más baja hasta encontrar que la más adecuada es la 5 N utilizándose de esta 6ml. Entonces la acidez más conveniente es

$$5ml\ SO_4H_2\ N + 6ml\ ClH\ 5\ N$$

Con esta acidez se obtuvieron datos concordantes que van a continuación:

TABLA 9

Cantidad de Li agregada mg.	Vol. $S_2O_3Na_2$ 0,1N gastado ml.
1,6	2,88 2,90
3,3	6,10 6,10

6,6	12,0 12,16
16,5	29,7 30,2
33	60,0 59,5
49,5	90,1 89,8

3) Quisimos probar también si hay algún inconveniente en hacer uso de clorhídrico solo, en lugar de esta mezcla. Se llegó a la conclusión que 6ml. ClH 5N proporcionan una acidez adecuada, obteniéndose datos concordantes que se tabulan seguidamente:

TABLA 10

Valoración realizada en un medio donde se agregó 6ml ClH 5N

Cantidad de Li agregada mg.	Vol. $S_2O_3Na_2$ 0,1N gastado ml.
1,6	2,85 2,91
3,3	6,10 6,12
6,6	12,04 12,16
16,5	30,1 29,8
33	60,1 59,8
49,5	90,2 89,6

Después que se hayan establecido perfectamente las condiciones operatorias y el factor empírico, trataremos de encontrar el límite de aplicabilidad del método según acidifiquemos con cada una de las tres acideces que mencionamos.

b) Modificación del método de titulación propuesto por los autores:

Rogers y Caley agregan el ácido y el ioduro de potasio a la solución del precipitado en agua, y luego titulan.

En el método que se propone, se utiliza la técnica clásica de iodometría según la cual se agrega la solución del precipitado en agua a la mezcla de ácido y ioduro de potasio.(Método de Treadwell) (11)

TABLA 11

Datos obtenidos siguiendo la técnica de titulación adoptada por Rogers y Caley

Cantidad de Li agregada gr.	Vol. $S_2O_3Na_2$ 0,1N gastado ml.
0,0033	5,76 5,24
0,0066	11,80 11,28

TABLA 12

Datos obtenidos siguiendo la técnica clásica de titulación (Método de Treadwell)

Cantidad de Li agregada gr.	Vol. $S_2O_3Na_2$ 0,1N gastado ml.
0,0033	6,11 6,09
0,0066	12,20 11,98

Observando las tablas 11 y 12 vemos que los datos obtenidos en la 12 son más concordantes por lo cual, nosotros adoptamos el método de Treadwell para la titulación. Esto fué confirmado al establecer el factor empírico que multiplicado por los volumenes de tiosulfato gastados con este procedimiento, reproduce con la exactitud requerida las cantidades de litio agregadas para realizar el estudio.

CALCULO DE LOS RESULTADOS

Como ya dijimos, el empirismo del método exige que cada operador establezca experimentalmente cual es el factor empírico a utilizar para calcular la cantidad de litio presente en las muestras que se analizan.

Siguiendo las condiciones operatorias que proponemos y que resumiremos más adelante, surge de la observación de las tablas que la relación entre el volumen de tiosulfato de

sodio gastado en la titulación y la cantidad de litio presente (conocida de antemano) da un factor que varía dentro de muy pequeños límites y que puede generalizarse en uno solo.

TABLA 13

Cant.Li agregado gr.	Factor empírico obtenido en la relación $S_2O_3^{=}/Li$	Término medio	Error
0,0016	0,000552 0,000545 0,000560	0,000550	± 0,000000
0,0033	0,000551 0,000550 0,000548	0,000546	- 0,000004
0,0066	0,000561 0,000550 0,000552	0,000554	- 0,000004
0,0165	0,000550 0,000551 0,000550	0,000550	± 0,000000
0,0330	0,000561 0,000548 0,000547	0,000552	+0,000002
0,0495	0,000546 0,000570 0,000551	0,000550	±0,000000

Haciendo un promedio de los términos medios obtenidos para los factores empíricos para la determinación de estas seis cantidades diferentes de litio obtenemos: 0,0005503,

por lo tanto, el factor empírico que adoptamos, con las condiciones de trabajo que establecimos y concentraciones de litio conocidas es:

$$\underline{0,00055}$$

De acuerdo con esto, para calcular los resultados que figuran en los sucesivos análisis se hacen los siguientes cálculos:

$$ml\,S_2O_3Na_2\,0,1N \text{ gastados} \times f_{(S_2O_3Na_2)} \times 0,00055 = \text{cantidad de Li presente}$$

METODO QUE PROPONEMOS SEGUIR EN LOS CASOS EN QUE SE PARTE DE UNA SOLUCION DE CLORUROS, NITRATOS, SULFATOS O PERCLORATOS DE LITIO, SODIO Y POTASIO PARA LA DETERMINACION DE LITIO.

La muestra a analizar se coloca en un tubo (de 20-25ml.). El volumen debe ser de 2-5ml., así que en casos en que fuese mayor hay que reducirlo por evaporación.

Se agrega gota a gota 2ml. de reactivo (preparado en la forma conocida) agitando continuamente.

Luego se calienta con llama baja de mechero (alrededor de 70ºC) siguiendo el agitamiento y después se enfría bajo el chorro de la canilla. Para cantidades de litio inferiores a 15mg, esta operación se realiza una sola vez y si la cantidad es superior conviene realizarla dos veces para asegurarse una total precipitación.

Se deja unos minutos en digestión (alrededor de 10 minutos) y luego se centrifuga. El líquido sobrenadante se extrae con una pipeta con punta muy fina y acodada.

Se llevan a cabo cuatro lavados con HCK 20%,

extrayendo los líquidos, cada vez, con la pipeta mencionada.

Así terminada la primera etapa, se pasa a la valoración.

Se suspende el precipitado en agua (alrededor de 10ml.) y se agrega a un Erlenmeyer que contiene 6ml ClH 5N más 4ml IK produciéndose en este medio la liberación de iodo a expensas del periodato. Se agrega como indicador almidón y se valora con $S_2O_3Na_2$ 0,1N

El litio presente se calcula del siguiente modo:
ml $S_2O_3Na_2$ 0,1 N x 0,00055 = cantidad de litio presente.

VARIACION DE LA CALIDAD DEL KOH USADO EN LA CONFECCION DEL REACTIVO PRECIPITANTE

Tal como lo anticipamos (pag.22) estudiaremos la influencia de la variación de la cantidad de hidróxido de potasio del reactivo para una misma cantidad de periodato de potasio.

Se ensayaron las siguientes composiciones del agente precipitante:

10gr.IO_4K { 1) 15 gr.de KOH
2) 35 gr.de KOH

Siendo 24 gr.KOH la cantidad usada en el método original.

TABLA 14

El reactivo precipitante está constituido por:

10gr IO_4K + 15gr KOH + 100mlH_2O

El factor empírico utilizado = 0.00047

Cant.de Li en sol.	Cant.de Li hallada	Error (mg)
0,0140	0,0138 0,0139	- 0,2 - 0,1
0,0070	0,0069 0,0071	- 0,1 + 0,1

TABLA 15

El reactivo precipitante está constituido por:

$10gr.IO_4K + 35gr.KOH + 100\ ml.H_2O$

El factor empírico utilizado = 0,00047

Cant.de Li en sol.	Cant.de Li hallada	Error mg.
0,0140	0,0141 0,0144	+0,1 +0,4
0,0070	0,0072 0,0073	+0,2 +0,3

De estas experiencias se puede observar que para poder aplicar este método y utilizar el f = 0.00055 es necesario ajustarse a todas las condiciones establecidas, pues al variar la alcalinidad del reactivo en uno u otro sentido ya no se cumple el factor. Esto confirma aun más el empirismo del método.

[illegible] DE [illegible] [illegible]

Aplicando el método que proponemos se obtienen los datos que tabulamos a continuación, no teniendo en consideración los correspondientes a cada una de las modificaciones por separado por considerar que por sí solos no tienen mayor significación, pues se comprende que en los resultados finales no hay compensación accidental de errores.

Se partió de una solución de cloruro de litio de concentración conocida tomando distintas cantidades y aplicando en cada caso el método modificado como indicamos.

Se acidificó el medio antes de la titulación con los dos tipos de ácidos ya considerados pudiendose confirmar la coincidencia en los resultados.

Determinaciones con litio solamente

[illegible] 16

Se acidificó el medio con: 5ml SO_4H_2 N

Factor empírico = 0,00055

Cant. de Li en la solución gr.	Cant. de Li hallada gr.	Error mg.
0,0016	0,0016	± 0,0
	0,0016	± 0,0
	0,0015	- 0,1
0,0033	0,0032	- 0,1
	0,0033	± 0,0
	0,0033	± 0,0

	0,0066	± 0,0
0,0066	0,0064	- 0,2
	0,0064	- 0,2
	0,0130	- 0,2
0,0132	0,0128	- 0,4
	0,0128	- 0,4
	0,0141	- 0,3
0,0144	0,0143	- 0,1
	0,0141	- 0,3
0,0165	0,153	- 1,2
	0,0150	- 1,5
	0,0142	- 2,3
	0,0300	- 3,0
0,0330	0,0310	- 2,0
	0,0308	- 2,2

Para cantidades de litio superiores a 0,015 gr. los datos obtenidos son erróneos con esta acidez, asi que consideramos 0,015 gr. como límite aceptable .

En cambio con las otras dos acideces ensayadas se obtuvieron datos satisfactorios hasta con 0,070gr.de litio como se observa en las siguientes tablas

TABLA 17

Antes devalorar se acidificó el medio con
5 ml. SO_4H_2 N + 6 ml. HCl 5 N

Factor empirico = 0,00055

Cant. de Li en la solución gr.	Cant. de Li hallada gr.	Error mg.
0,0016	0,0017	+ 0,1
	0,0017	+ 0,1
	0,0016	± 0,0
0,0033	0,0032	- 0,1
	0,0032	- 0,1
	0,0032	- 0,1
0,0066	0,0066	± 0,0
	0,0067	+ 0,1
	0,0066	± 0,0
0,0165	0,0168	+ 0,3
	0,0165	± 0,0
	0,0167	+ 0,2
0,0330	0,0328	- 0,2
	0,0329	- 0,1
	0,0327	- 0,3
0,0495	0,0493	- 0,2
	0,0492	- 0,3
	0,0494	- 0,1
0,0600	0,0598	- 3,8
	0,0597	- 3,7
	0,0599	- 3,9

TABLA 18

Antes de valorar se cidificó el medio con
6 ml. HCl 5 N

Factor empírico = 0,00055

Cant. de Li en la solución gr.	Cant. de Li Hallada gr.	Error mg.
0,0016	0,0016	± 0,0
	0,0016	± 0,0
	0,0015	- 0,1
0,0033	0,0032	- 0,1
	0,0033	± 0,0
	0,0034	+ 0,1
0,0066	0,0064	- 0,2
	0,0065	- 0,1
	0,0065	- 0,1
0,0165	0,0168	+ 0,3
	0;0164	- 0,1
	0,0165	± 0,0
0,0330	0,0331	+ 0,1
	0,0329	- 0,1
	0,0328	- 0,2
0,0496	0,0492	- 0,3
	0,0491	- 0,4
	0,0492	- 0,3
0,0560	0,0564	+ 0,4
	0,0563	+ 0,3
0,0700	0,0697	- 0,3
	0,0702	+ 0,2

Con acidez clorhídrica se ensayó el método para cantidades de litio hasta 0,070 gr. y se vió que los resultados son satisfactorios. Modificando adecuadamente las condiciones y

usando otro factor empírico se obtienen resultado concordantes para cantidades aun superiores (ensayamos hasta 90 mg.).-

En estos casos, se sigue la técnica descrita anteriormente y la primera etapa no sufre ninguna modificación pero en la segunda parte hay que tomar la precaución de agregar una mayor cantidad de ácido para asegurarse la total disolución del precipitado, como así también hay que agregar mayor cantidad de ioduro de potasio y modificar el factor empírico, para el cálculo de los resultados. Tiene el inconveniente que para titular se gasta una cantidad excesiva de tiosulfato pero esto puede obviarse usando arsenito de sodio que es igualmente eficaz.-

Del estudio realizado surge una

<u>Modificación en el límite de aplicabilidad del método</u>

Si se considera los ácidos que ensayamos, el límite de aplicabilidad es el siguiente:

1) 5 ml. SO_4H_2 N dá resultados aceptables desde 0,1 mg. hasta 15 mg. de Li.-
2) 5 ml. SO_4H_2 N 6 ml. ClH 5N dá resultados aceptables desde 1 mg. hasta 70 mg. de Li.-
3) 6 ml. de ClH 5N dá resultados aceptables desde 1mg. hasta 70 mg. de Li.-

siendo en los tres casos la sensibilidad la misma.(0,1 mg. de Li)

I N T E R F E R E N C I A S

En toda las determinaciones anteriores hemos trabajado con soluciones puras de litio y vimos ya la aplicabilidad y limitaciones del método para compuestos cuyo único catión es el litio.-

SODIO.- (como cloruro)

Considerando que en la práctica en las muestras que se analizan comunmente el litio no se encuentra solo sino que está acompañado de sodio, se tratará de estudiar su influencia en la aplicabilidad de este método.
Para ello se agrega intencionalmente distintas proporciones de cloruro de sodio a la solución de litio. Se comienza agregando una cantidad de sodio inferior a la de litio y se comprueba que no hay variación en los resultados, luego se sigue agregando sodio y ya al encontrarse en una proporción 10 Na/1 Li se presentan dificultades para la precipitación. Es necesario un agregado mayor de reactivo (10 ml.) no observándose precipitado al agregarlo en frío; después se agita fuertemente con el tubo tapado y luego se calienta siguiendo el método tal cual lo describimos (agitando constantemente al calentar y al enfriar) Recién entonces aparece en forma lenta el precipitado.-

Se obtienen los siguientes resultados:

TABLA 19

Cl Na + Cl Li en medio SO_4H_2 + HCl

Li (gr)	1 Na/1 Li	10 Na/Li	30 Na/1 Li	60 Na/Li	100 Na/Li
	f=0.00055	f=0.00055	f=0.00050	f=0.00050	f=0.00050
0.0033	0.0033 0.0034	0.0033 0.0032	0.0032 0.0034	0.0034 0.0035	0.0033 0.0035
0.0066	0.0065 0.0066		0.0067 0.0065	0.0066 0.0065	
0.0165	0.0164 0.0163	0.0165 0.0165		0.0166 0.0166	0.0165 0.0167

TABLA 20

Cl Na + Cl Li en medio N Cl

Li (gr)	05Na/Li	Na/Li	2Na/Li	10Na/Li	30Na/Li	60Na/Li	100Na/Li
	f=0.00055				f=0.00050		
0.0033	0.0034 0.0033	0.0034 0.0034	0.0033 0.0033	0.0034 0.0034	0.0035 0.0034	0.0033 0.0035	0.0034 0.0033
0.0066	0.0065 0.0066		0.0066 0.0066	0.0067 0.0065		0.0066 0.0066	
0.0165		0.0166 0.0168		0.0166 0.0167	0.0166 0.0165		

Los resultados obtenidos [illegible] son concordantes, y se observa que al var un exceso grande de sodio el factor empírico debe ser disminuido a 0.00050 (diferencia 10%).-

POTASIO (como cloruro)

Este catión está en exceso por el reactivo así que la influencia es del anión Cl^-. Como este metal alcalino puede acom-

pañar al sodio y al litio en sus soluciones, se trató de establecer su influencia en la aplicación de este método. Se siguió el mismo procedimiento que en el caso del sodio obteniéndose los siguientes resultados:-

Aquí también se presentó la dificultad antes mencionada en la precipitación y se procedió en la forma descrita en la mezcla Cl Na + Cl Li.-

Con un exceso de potasio también debe disminuirse el factor a 0,00050

TABLA 21

ClK + ClLi en medio SO_4H_2 + HCl

Li	1 K/Li	5 K/1 Li	10 K/1 Li	30 K/1 Li	100 K/Li
	f = 0.00055			f = 0.00050	
0.0033		0.0033 0.0034			0.0034 0.0034
0.0066	0.0066 0.0066		0.0065 0.0065	0.0065 0.0067	
0.0165		0.0165 0.0164		0.0165 0.0167	

TABLA 22

Cl K + Cl Li en medio H Cl

Li	1 K/Li	5 K/Li	10 K/1 Li	30 K/1 Li	100 K/Li
	f= 0.00055			f = 0.00050	
0.0033	0.0033 0.0032			0.0032 0.0032	
0.0066			0.0066 0.0066		0.0065 0.0065
0.0165	0.0163 0.0163			0.0164 0.0163	

POTASIO, SODIO, Y LITIO (en forma de cloruros)

Para acercarnos más a las condiciones prácticas tratamos de determinar litio en presencia de sodio y potasio, con el objeto de encontrar el medio en que se puede hacer los análisis utilizando un factor constante.-

Se realizaron ensayos para dos cantidades de litio 0,0066 gr. y 0,0198 gr.

TABLA 23

Se tomó Li + Na + K todos en partes iguales

Factor = 0,00050

Li en solución	Li hallado	Error (mg)
0.0066	0.0065	- 0.1
	0.0064	- 0.2
0.0198	0.0196	- 0.2
	0.0195	- 0.3

TABLA 24

Se tomó Li + Na + K con un exceso de Na con respecto al Li y al K

Factor = 0.00050

Li en solucion	Li hallado	Error (mg)
0.0066	0.0067	0.1
	0.0066	0.0
0.0198	0.0199	0.1
	0.0198	0.0

TABLA 25

Li - Na - K con K en exceso con respecto al Li y Na

Factor = 0.00050

Li en solución	Li hallado	Error (Mg)
0.0066	0.0066	0.0
	0.0064	- 0.2
0.0198	0.0197	- 0.1
	0.0198	0.0

TABLA 26

Li Na K con Na y K en gran exceso respecto al Li.-

Factor = 0.00050

Li en solución	Li hallado	Error(mg)
0.0066	0.0065	- 0.1
	0.0063	- 0.3
0.0198	0.0198	0.1
	0.0195	- 0.3

Conclusiones: Observamos que por agregado de cloruro de sodio o de potasio a la solución en que se determina litio, hay una disminución en el factor empírico. Esta variación es la misma, en caso de agregar cloruro de sodio y de potasio juntos. Consideramos, por tanto, que la variación es debida en todos los casos a la presencia de ión cloruro.-

LITIO, SODIO Y POTASIO COMO SULFATOS.-

Considerando que en las marchas sistemáticas de los análisis que se realizan para silicatos en general y otros, a menudo se opera en presencia de un residuo sulfúrico, se trató de ver los alcances del método en el caso de presentarse los metales alcalinos en forma de sulfatos. Para ello se parte de soluciones de sulfatos directamente o bien de soluciones de cloruros convirtiéndolos a sulfatos por una evaporación sulfúrica previa.-

Como en el líquido proveniente de la evaporación sulfúrica siempre queda SO_4H_2 libre, hay que neutralizarlo.-

Se procede del siguiente modo: Se evapora el sistema formado por soluciones de cloruro de potasio sodio y litio en cápsula de platino con ácido sulfúrico concentrado; se continúa la evaporación hasta que el residuo llegue a casi sequedad, luego se disuelve en agua y se neutraliza con NaOH obteniéndose el medio adecuado para la aplicación del método.-

TABLA 27

Se parte de una solución de sulfato de litio

en medios $\begin{cases} SO_4H_2 + HCl \\ HCl \end{cases}$

Factor =0.00050

Cant.de Li en solución	Cant.Li hallada	Error (mg)
0.0007 gr.	0.0007 gr.	± 0.0
	0.0006 gr.	- 0.1
	0.0008 gr.	+ 0.1
0.0014 gr.	0.0014 gr.	± 0.0
	0.0013 gr.	- 0.1
	0.0014 gr.	± 0.0
0.0140 gr.	0.0140 gr.	± 0.0
	0.0142 gr.	+ 0.2
	0.0141 gr.	+ 0.1

Se observa que para la determinación de litio cuando se encuentra como sulfato el factor empírico a aplicarse debe ser 0.00050 y no el usado cuando está combinado como cloruro.-

LITIO Y SODIO. (en forma de sulfatos)

El procedimiento seguido es el descrito anteriormente adoptándose tanto la acidez clorhídrica como la clorhídrica - sulfúrica.

Se realizaron ensayos con distintas cantidades de litio y sodio en partes iguales y en exceso, obteniendose los siguientes resultados:

TABLA 28

Factor = 0.00050

Li en solución	1 Na/1 Li	10 Na/1 Li	30 Na/1 Li
0.0035	0.0035 0.0036	0.0037 0.0035	0.0035 0.0034
0.0070	0.0069 0.0069	0.0070 0.0068	0.0069 0.0071
0.0140	0.0137 0.0140	0.0138 0.0141	0.0139 0.0138

LITIO Y POTASIO (en forma de sulfatos)

Ensayos realizadoscon distintas cantidades de litio agregando potasio en partes iguales y en exceso.-

En estos casos se usaron también las dos acideces no observándose ninguna diferencia.-

TABLA 29

Factor = 0.00050

Li teórico	K/Li	10 K/1 Li	20 K/1 Li	30 K/1 Li
0.0035	0.0034	0.0035	0.0035	0.0036
	0.0037	0.0036	0.0035	0.0037
0.0070	0.0071	0.0070	0.0069	0.0072
	0.0072	0.0072	0.0070	0.0071
0.0140	0.0142	0.0141	0.0142	0.0142
	0.0138	0.0140	0.0141	0.0142

El factor usado en este caso es el mismo que en la mezcla litio mas sodio (como sulfatos).-

LITIO, SODIO Y POTASIO (en forma de sulfatos)

Creemos de checar la determinación en presencia de sodio y potasio por las consideraciones ya expresadas.

Para 0,0070 gr. y 0.0140 gr. de litio se obtienen los resultados que tabulamos, habiendo agregado intencionalmente distintas cantidades de sodio y potasio simultaneamente .-

TABLA 30

	2 Na/1 Li	20Na/Li	40 Na/1 Li
	f=0.0005	f=0.0046	f=0.0046
2 K/1 Li	0.0137	0.0140	0.0139
	0.0138	0.0138	0.0137
	0.0069	0.0068	0.0070
	0.0070	0.0071	0.0069

	f=0.0005	f=0.0005	
20K/Li	0.0139 0.0142 0.0068 0.0069	0.0139 0.0138 0.0070 0.0071	
			f= 0.0005
40K/Li			0.0137 0.0140 0.0071 0.0068

Los excesos que se mencionan de potasio son los agregados sin tener en cuenta el ya existente por considerarlo constante.

De los resultados obtenidos se puede deducir lo siguiente: siempre que haya de un exceso de sodio y potasio con respecto al litio (se sobreentiende que estos cationes deben encontrarse combinados como sulfatos) 20 Na/20 K; 40 Na/40 K; ó un exceso de potasio con respecto al sodio, 20 K/2 Na; 40 K/2Na; caso que se tiene siempre que haya pequeñas cantidades de sodio pues ya al agregar el reactivo tenemos en el medio un exceso de potasio, el factor que debe emplearse es el que ya vimos para los casos de sulfatos de sodio y potasi por separado: 0,00050.-

Pero si en el medio no hay mas potasio que el agregado conel reactivo y el sodio se encuentra en exceso desde 20 veces (como sulfato) 20 Na/ 1 Li, 40 Na/ 1Li el factor baja a 0,00046.-

Asi que está en el experimentador crear el medio adecuado; para el caso de sulfatos conviene agregar un exceso de 30 o 40 veces de potasio y se podrá aplicar el factor 0,00050 haya o no sodio.-

CALCIO Y MAGNESIO.-

Se trató de investigar litio sin una previa eliminación de estos cationes pero no fué posible pues precipitan por

si solos con el reactivo.-

CALCIO, ALUMINIO Y HIERRO.-

También se ensayó con estos cationes en el medio pero es necesario separarlos antes de aplicar el método de precipitación de litio pues precipitan con la solución alcalina de periodato de potasio.-

BARIO.- (como sulfato)

Se parte de una solución de Cl_2Ba 10% y se hace la evaporación sulfúrica.

TABLA 31

Se determina Li en presencia de 1 ml. de Cl_2Ba 10% obteniendose los siguientes resultados.- Factor = 0.00050

Cant. Li en solución	Cant.Li hallada	Error (mg)
	0.0069	- 0.1
0.0070	0.0070	0.0
	0.0068	- 0.2
	0.0138	- 0.2
0.0140	0.0141	0.1
	0.0140	0.0

LITIO, SODIO Y BARIO.-

Se hicieron ensayos con solución al 10% de Cl_2Ba y sodio en cantidades iguales y en exceso no observandose ninguna diferencia en el factor empírico.-

TABLA 32

Factor = 0.00050

Cant. Li en solución	Cant.Li hallada	Error (mg)
0.0070	0.0069	- 0.1
	0.0071	0.1
0.0140	0.0138	- 0,2
	0.0140	0.0

LITIO, POTASIO Y BARIO.-

Se hicieron ensayos con 1 ml. de cloruro de bario al 10% y sodio en cantid desiguales y en exceso no observàndose ninguna diferencia en el factor empírico.-

TABLA 33

Factor = 0,00050

Cant. Li en solución	Cant. Li.hallada	Error (mg)
0.0070	0.0068	- 0.2
	0.0069	- 0.1
0.0140	0.0141	0.1
	0.0142	0.2

LITIO, SODIO, POTASIO YBARIO.-

Aqui tambien se procedió en lamisma forma que en los dos casos anteriorossolo que se variaron las proporciones de sodio y potasio en todas las formas posibles.-

TABLA 34

Para dos cantidades de Li: 0,007 y 0,014 y 1 ml. de Cl_2Ba 10% variando, con sigue, las proporciones de Na y K.-

	2 Na/Li	10 Na/1 Li	20 Na/1 Li
			f = 0,00048
2 K/1 Li			0.0139 0.0137 0.0069 0.0068
	f=0.00048	f=0.0005	
10 K/1 Li	0.0140 0.0141 0.0071 0.0072	0.0141 0.0141 0.0072 0.0070	
			f = 0.0005
20 K/1 Li			0.0142 0.0142 0.0071 0.0071

Cuando el potasio y el sodio estan ambos enexceso se sigue cumpliendo el factor 0,00050 como ya vimos para mezclas mas sencillas; pero al estar en exceso uno u otro el factor debe ser disminuido a 0,00048.-

Vemos aqui también, que las variaciones deben ser atribuidas a la presencia de ion sulfato, pues son iguales para el agregado de sulfato de sodio y de potasio y no pueden ser debidas al ion potasio que ya esta presente en un exceso muy superior, dado el medio en que se trabaja.-

AMONIO.-

Como después de realizar una marcha sistemática queda siempre un medio amoniacal después de haber separado el Fe, Al, Ca, y Mg, se trató de ver si se podría determinar en ese medio. Se observó que era aceptable la presencia de amonio, obteniendose los siguientes datos:

TABLA 35

Li en sol.	NH_4^+/Li	2 NH_4^+/1 Li	10 NH_4/1 Li	20NH_4/1 Li
	f=0.00044	f=0.00046		
0.0070	0.0069	0.0068	0.0070	0.0071
	0.0071	0.0068	0. 072	0.0071
0.0140	0.0139	0.0140	0.0139	0.0141
	0.0138	0.0138	0.0141	0.0138

Como se ve hay que asegurar un exceso de amonio y se puede usar el factor 0,00046.-

LITIO, SODIO Y AMONIO.-

Para 0,0070 y 0,0140 gr. de litio y distintas proporciones de sodio y amonio se obtuvieron los datos que a continuación se detallan.

TABLA 36

	2 NH_4^+/1 Li	10 NH_4^+/1 Li
	f=0,00046	f=0,0005
10Na/Li	0,0068 0,0071	0,0070 0,0072

10 Na/Li	0.0138 0.0142	0.0143 0.0139

En este sistema se ve que para poder aplicar el factor 0,00050 es necesario encontrarse frente a un exceso de sodio y de amonio.-

LITIO, SODIO , POTASIO Y AMONIO.-

Para dos cantidades distintas de litio se ensayó con cantidades iguales en exceso de sodio y potasio (10 veces en exceso) y para cantidades variables de amonio se obtuvieron los siguientes valores

TABLA 37

Cant. Li	2 NH_4/Li	10NH_4/Li
	f=0,00046	f=0.0005
0.0070	0.0069 0.0069	0.0070 0.0072
0.0140	0.0142 0.0141	0.0143 0.0140

Se deduce que si nosencontramos ante un exceso de sodio, potasio y amonio estamosen condiciones de aplicar el factor empirico deducido para elcaso de sulfatos.-

Siempre que se aplica el método en un medio en que hay amonio es necesario agregar una cantidad de reactivo mayor que en otros casos (aproximadamente 6 ml. de periodato de potasio). Esto es debido a que el amonio en cantidades grandes aumenta la solubilidad del litio precipitado, tal como lo supusieron Rogers y Caley y lo confirmaron nuestras experiencias.-

ESTUDIO DE LA PROBABLE COMPOSICION DEL PRECIPITADO

Para estudiar la composición del precipitado procedemos como sigue:
Se parte de una solución de clòruro de litio, que contiene 6,6 mg de este catión y se precipita en la forma indicada en el método que proponemos. Una vez obtenido el precipitado se determina el periodadto por valoración con tiosulfato de sodio después del agregado de ioduro de potasio y ácido clorhídrico en las cantidades ya conocidas.

Se obtienen los siguientes datos:

Cant. de Li contenida en la sol. de ClLi tomada mg	ml $S_2O_3Na_2$ 0,1N gast. ml
6,6	11,94 11,95 11,93

Cálculo del periodato

De acuerdo a la relación estequiométrica que sigue, se calcula a cuánto IO_4^- equivale el I_2 valorado con tiosulfato(0,152 gr de I_2)

$$IO_4^- + 7I^- + 8H \longrightarrow 4H_2O + 4I_2$$

$$8S_2O_3^= + 4I_2 \longrightarrow 4S_4O_6^= + 8I^-$$

$$IO_4^- + 8S_2O_3^= + 8H^+ \longrightarrow 4H_2O + 4S_4O_6^= + I^-$$

Resulta que 0,152 gr de I_2 corresponden a

0,028 gr de IO_4^-

que es el IO_4^- contenido en el precipitado que obtuvimos.

Cálculo del potasio

Se determina potasio por el método del perclorato.

Se disuelve el precipitado en agua con gotas de ácido perclórico, se agregan 5 ml de ácido perclórico y se hace una evaporación en cápsula de porcelana y luego un nuevo ataque perclórico con subsiguiente evaporación hasta obtener un residuo algo húmedo. Se disuelve en un volumen mínimo de agua y se precipita con un gran exceso de alcohol absoluto. El precipitado se lava con alcohol absoluto y se pesa después de secado a una temperatura entre 160-350 C.

Cant. de K encontrado en el periodato lítico potásico que cont. 0,0066 gr Li:

0,0160 gr de K

0,0162 gr de K

0,0159 gr de K

Haciendo un estudio de los datos obtenidos, es inmediato que la composición del precipitado no es la correspondiente a simples periodatos, pues la cantidad de IO_4^- existente es muy inferior a la requerida para que todo el Li estuviera como IO_4Li (serían necesarios 0,18 gr de IO_4^-) y aún combinándose la cantidad total de periodato agregada, correspondiente al reactivo, sería inferior a lo requerido, pues en los dos ml de reactivo hay 0,166 gr de IO_4^- .

Por lo tanto, podemos afirmar, con seguridad que se trata de poliperiodatos complejos y o mixtos de litio y potasio, acompañados, suponemos, de hidróxido de potasio, que quizá integre la molécula de los poliperiodatos formando sales mixtas y quizá básicas y hasta probablemente en parte por adsorción.

No se puede determinar KOH porque está presente en el líquido de lavado.

Esto último es probable debido a la alta proporción del hidróxido de potasio del rectivo y está confirmado por el dato elevado que obtuvimos en la determinación de potasio, que casi seguramente no está solo combinado como periodato sino también como hidróxido.

Una fórmula probable sería del tipo:

$$aI_2O_7\ bLi_2O\ \ cK_2O\ (nKOH)$$

Respecto de lo expuesto anteriormente, cabe mencionar, por ejemplo periodatos del tipo: IO_4H, IO_4K, IO_6H_5, IO_6K_5, IO_5K_3 $I_2O_9K_4$, $IO_6H_3Na_2$, $IO_6H_3Na_2$, $IO_6H_2Na_3$, IO_6Li_5, IO_6LiH_2 y $Li_2H_3IO_6$, los cuales según A.P.Kreshkov, SS Vil'borg y V.A Drozdov.(12). pueden determinarse mediante un reactivo que es una sal compleja en forma de agujas verdes: $[Cu(p\text{-}ClC_6H_4NH_2)_2](OAc)_2$ y que con los periodatos mencionados forma una sal insoluble de este tipo: $[Cu(p\text{-}ClC_6H_4NH_2)_2](IO_4)_2$.

Las determinaciones se hacen con una sensibilidad de 0,04 mg/ml IO_4^-.

APLICACION DEL METODO PROPUESTO AL ANALISIS DE MEZCLAS SINTETICAS

Aparte de las mezclas indicadas en el estudio de las interferencias, se hicieron ensayos con mezclas sintéticas de feldespatos y vidrios de composición conocida y agregado de carbonato de litio en cantidades variables, tal como se indicará.

a) mezcla de feldespato + carbonato de litio. El feldespato usado tiene la siguiente composición:

Pérdida por calcinación	: 0,39%
SiO_2	: 64,74%
Fe_2O_3	: 0,22%
Al_2O_3	: 20,90 %
OCa	: 1,35%
MgO	: vestigios
Na_2O K_2O	: 12,40%

1) A 0,1 gr de este feldespato se le agrega intencionalmente 0,1 gr de CO_3Li_2 que equivale a 0,018 gr de Li.

Por lo tanto el análisis de esta mezcla sintéctica se hace de la siguiente manera, después de unir intimamente el feldespato y el carbonato de litio.

Se disagrega con carbonato de sodio (aproximadamente 1 gr de carbonato de sodio) en una càpsula de platino la masa fundida se trata con gotas de H_2O HCl y en el líquido se separan la sílice por doble deshidratación clorhídrica.

La sílice así obtenida se purifica por evaporación sulfúrica fluorhídrica.

El Al_2O_3 Fe_2O_3 se precipitan juntos con NH_4OH y el Fe_2O_3 se determina por colorimetría con $SCNNH_4$ sobre el

precipitado calcinado de ambos óxidos y disgregación con bisulfato de potasio. En la solución remanente se precipita el Ca en forma de oxalato y se lo determina volumétricamente con MnO_4K y el Mg por precipitación con oxina y calentamiento al rojo. Se pesa como OMg.

Por lo tanto, el líquido que nos queda después de separar el magnesio está constituído por los metales alcalinos: sodio, potasio y litio y además amonio y materia orgánica.

Se debe eliminar el amonio y la materia orgánica. Se calienta al rojo sombra (600-700ºC) el residuo se calienta a ebullición agregando ácido clorhídrico.

Sobre este líquido podemos aplicar directamente el método propuesto en este trabajo para determinar litio.

Reduciendo el volumen aproximadamente a 5 ml se le agrega el reactivo (6Ml de metaperiodato de potasio por que estamos en medio amoniacal). Se calienta unos segundos, se enfía agitando continuamente y se lo deja en digestion durante unos minutos. Se centrifuga y se lava el precipitado cuatro veces con dos ml de KOH 3N.

De este modo el precipitado de metaperiodato potásico-lítico centrifugado y lavado se suspende en agua y se vuelca en un Erlenmeyer que contiene 5 ml de HCl 6N + 4 ml de IK N, titulándose el iodo liberado con una solución de $S_2O_3Na_2$ 0,1N.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

Li agregado: 0,018 gr

Li hallado en dos determinaciones { 0,0175 / 0,0175

Estos datos fueron confirmados determinando litio por el siguiente procedimiento: método de Winkler(1) que consiste en extraer el cloruro de litio por medio del alcohol isobutílico y pesarlo ulteriormente como sulfato.

2)a0,1 gr de este feldespato más 0,3 gr de carbonato de litio que equivale a 0,054 gr de litio.

Se sigue el mismo procedimiento descripto anteriormente;a pesar que el litio está en exceso con respecto al potasio y al sodio,los ml de tiosulfato de sodio gastados se multiplican por el mismo factor usado en el primer caso.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

Cant. de Li agregada	Cant. de Li hallada
0.0540 gr.	0.0537 gr. 0.0535 gr.

b) Mezcla de vidrio y carbonato de litio.-

El vidrio que se usa para esta determinación responde a la siguiente fórmula:

SiO_2	:	71,71
B_2O_3	:	1,52
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	:	2,46
CaO	:	5,33
MgO	:	2,41
$Na_2O + K_2O$	:	14,22

A este vidrio se le agregó 5,0 gr. de carbonato de litio que corresponde a 2,02 LiO.-

Este vidrio lítico fué analizado de la siguiente manera:

Sobre 0,1 gr. de muestra se hace un ataque de $HF + SO_4H_2$.- Se calienta hasta abundantes humos sulfúricos y hasta que el residuo quede algo húmedo. Se disuelve en agua precipitando el $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ con NH_4OH y el Fe se determina por colorimetría

con $SCNNH_4$ sobre el precipitado calcinado de ambos óxidos.-

En la solución remanente se determina el calcio volumetricamente precipitado como oxalato y valorado con permanganato y el magnesio por precipitación conoxina.-

La sílice se determina en muestra aparte, como en el caso de feldespato.-

En cuanto al B_2O_3 se determina en muestra aparte partiendo de 0,25 gr. de muestra, 4 - 6 veces su peso de carbonato de sodio; el producto de la fusió se disuelve en agua y se agregan gotas de clorhidrico concentrado.- Luego se agrega carbonato de calcio, se filtra y en el liquido se titula por retorno con NaOH 01N y manita.-

En el liquido que se obtiene después de separar el magnesio se puede determinar litio por el procedimiento descrito por este trabajo.-

De esta manera los resultados obtenidos son los siguientes:

Cant. de Li agregada	Cant. de Li hallada
0.018 gr.	0.0177 gr. 0.0176 gr.

CONCLUSIONES

Se hace el estudio de método de L. B. Rogers y E. R. Caley (8) para la determinación volumétrica de litio por medio de un reactivo constituido por una solución acuosa de periodato de potasio e hidróxido de potasioencontrándose que:

I) Es importante que el reactivo tenga composición bien definida y constante pues nuestras experiencias demuestran que variando la alcalinidad en uno u otro sentido ya no se cumple el factor empírico.

II) Algunas operaciones complementarias de la técnica se pueden modificar convenientemente de la siguiente manera:

EN LA ETAPA DE PRECIPITACION

A) agregado de reactivo en frio y no a 60-70º agitando continuamente

B) a continuación se calienta en llama baja el mechero aproximadamente a 70º C y se hace un enfriamiento sucesivo,agitando.Digestión a temperatura ambiente en pocos minutos,lo cual no es indispensable Esto involucra un ahorro de tiempo no disminuyendo la exactitud aceptable.

C) aplicación de la centrifugación en lugar del filtrado por vidrio filtrante con lo que se gana en comodidad y se reduce el tiempo empleado sin pérdidas.

EN LA ETAPA DE VALORIZACION DEL PERIODATO

D) En cuanto a la acidez usada en el ajuste antes de la valorización se comprueba que se puede acidificar con otros ácidos que no menciona Rogers y Caley (8) a saber: (para las condiciones de nuestro trabajo) ácido sulfúrico; ácido sulfúrico más ácido clorhídrico y ácido clorhídrico.

E) Modificación en el método de titulación.Nosotros adoptamos el método de Treadwell (11) en el que a la mezcla de ácido y ioduro de potasio se le agrega el precipitado suspendido en agua y se valora.

III) El método modificado en esta forma es aplicable en semi-microescala,permitiendo determinaciones de litio dentro de los límites de 0,1-70mgr con acidez sulfúrica.

Rogers y Caley (8) determinaban como cantidad superior 50 mgr.

Además nuestras experiencias nos demuestra que se pueden determinar

cantidades mayores de 70 mgr con pequeñas modificaciones en la tecnica y en el factor empirico.De acuerdo con las modificaciones que se proponen, el método tiene mayor amplitud.

IV) En lo referente a interferencias es aceptable la presencia de los cationes: sodio, potasio, barioy amonio y no de calcio, magnesio, cobalto, hierro y aluminio que por si solos precipitan con el reactivo.

Aplicando el método, modificado como se popone, se puede determinar litio como cloruro siendo en este caso el factor empírico: 0,00055 estando el litio en presencia de sodio y potasio como cloruros puede presentarse estos dos casos:

1) Para cantidades de sodio y /o potasio inferiores a 30 partes en peso dé sodio y/o potasio respecto de una parte de litio se cumple el factor: 0,00055

2)Si están en un exceso desde 30 partes en peso de sodio y/o potasio respecto de una parte de litio hasta 100 partes en peso de sodio y/o potasio respecto decuna parte de litio hay una disminución en el factor empírico que pasa a ser: 0,00050 (diferencia 10%).

Cuando se determina el litio en forma de sulfato el factor es: 0,00050

Este factor sigue cumpliéndoseen casos en que hay en el medio sodio o potasio en proporciones que varían desde 1 sodio/1 litio o 1 potasio/1 litio hasta 100 sodio/1 potasio o 100 potasio/1 litio.

Si se encuentra presente unamezcla de sulfato de sodio y potasio, siempre que haya un exceso de sodio y potasio con respecto al litio (desde 20 sodio-20 potasio/1 litio hasta 40 sodio-40 potasio/1 litio) o un exceso de potasio respecto al sodio,(20 potasio-2 sodio/1 litio hasta 40 potasio-2 sodio/1 litio) caso que se tiene siempre que haya pequeñas cantidades de sodio pues con el reactivo agregamos un exceso de potasio,el factor a emplearse es: 0,00050.

Si en el medio no hay más potasio que el agregado con el reactivo y el sodio se encuentra en exceso desde 20 veces(en peso) como sulfato. (20 de sodio-1 litio hasta 60 de sodio-1 litio) el factor baja a: 0,00046.

Si está el bario presente como el sulfato, el factor empírico es tambien: 0,00050.

Este factor tambien se cumple en casos en que, junto con bario se encuentran presentes sodio o potasio.

Si están presentes conjuntamente litio, sodio, potasio y bario(como sulfatos) estando el sodio y potasio en exceso, el factor es tambien 0,00050, pero al estar en exceso uno u otro el factor disminuye a 0,00048. Con un exceso de amonio desde 2 amonio/1 litio hasta 100 amonio/1 litio se cumple el factor: 0,00046.

Si juntamente con el amonio se encuentran presentes sodio y potasio juntos y separados, al haber un exceso de todos ellos el factor empírico es: 0,00050.

Las variaciones en el factor empírico más bien pueden atribuirse (a diferencia de la opinión de Rogers y Caley (8)) a la presencia de los aniones cloruros o sulfatos pues son iguales parael agregado de sulfato de sodio y potasio y no pueden ser debidas al catión pues en el caso del potasio, este ya está presente en un exceso muy superior dado el medio en que se trabaja.

V) El estudio de la probable composición de la fórmula del precipitado nos conduce a confirmar aún más el empirismo del métododya que nuestras experiencias conducen a resultados que hacen suponer que se trata de poliperiodatos complejos del tipo:

$$a\ I_2\ O_7\ b\ Li_2\ O\ c\ K_2\ O\ (n\ KOH)$$

B I B L I O G R A F I A

1.- WINKLER.- Z. Anal. Chem. 118, 1 - 9.- (1939).-

2.- Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 14, 242 - 4 (1942).-

3.- Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 16, 712 - 17 (1944).-

4.- W. A. STUART, M. SIMPSON and W. H. HARDWICK.- (Atomic Energy Estab., Harwell Engl.).- Analyst 82 - 200 - 3 (1957).-

5.- THOMASON.- Anal. Chem. 28 - 1527 - 30. (1956).-

6.- J. A. BROOMHEAD - N. A. GIBSON (Univ. Sydney).- Chem. and Ind. (London) 147 - 5. (1956).-

7.- TOM UOZAKI (Elime Univ. Nihama).- J.Chem.Soc.Japan, Pure Chem. Sect. 76, 445 - 8 (1955).-

8.- LOCHHART B. ROGERS - CARLE R. CALEY.- Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 15, 209 - 11 (1943).-

9.- FRANK R. BACON - DOROTHEA T. STARKS.- Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 17, 230 - 2 (1945).-

10.- I. G. DRUZBININ - A.P. YANKO UCHENYE ZAPISKI, KIRGIZ.- Gosuderst Univ. Biol. - Pochvennyi Fac. 1953 Nº3, 3 - 6; Referat Zhur Khim 1954 Nº 11.217.-

11.- Treadwell.- Hall.- Analytical Chemistry. Vol. II. Quantitative (1942).-

12.- A. P. KRESKOV, S.S. VIL'BORG, y V.A. EROZDOV.- Trudy Moskov Khim - Tekhnol. Inst. im. D.I. Mendeleeva 1956 Nº 22 123 - 30.-

Carmen Ramedor