

Tesis de Posgrado

Aplicación de la determinación de berilio como pirofosfato al análisis de berilos

Bamberger, Carlos Enrique Leopoldo

1958

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:

Bamberger, Carlos Enrique Leopoldo. (1958). Aplicación de la determinación de berilio como pirofosfato al análisis de berilos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0981_Bamberger.pdf

Cita tipo Chicago:

Bamberger, Carlos Enrique Leopoldo. "Aplicación de la determinación de berilio como pirofosfato al análisis de berilos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1958. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0981_Bamberger.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

**APLICACION DE LA DETERMINACION DE BERILIO
COMO PIROFOSFATO AL ANALISIS DE BERILOS**

por Carlos E.L. Banberger

Resumen

El presente trabajo consta de las siguientes etapas:

1º) Establecimiento de las condiciones de disgregación de mineral berilo con el objeto de solubilizar todos sus componentes y poder aplicar posteriormente un método gravimétrico al ión berilio.

2º) Estudio, mediante el uso de berilio marcada con Be^7 , de la influencia de distintas variables (pH, concentración de fosfato monoamónico, sales de amonio, tiempo de digestión, etc.) en la determinación de berilio como pirofosfato.

3º) Aplicación de las condiciones establecidas a la precipitación de berilio en soluciones resultantes del ataque de berilo y estudio de la influencia de la sílice en solución.

4º) Establecimiento de las condiciones óptimas para la precipitación de fosfato amónico berílico y estudio de la relación molar de P_2O_5/OBe que resulta al calcinar el fosfato obtenido en tales condiciones.

5º) Proposición de una técnica y aplicación de la misma a muestras de berilos consideradas patrón; comparación de los resultados obtenidos.

Res de Terr: 981

Carlos Banberger

R981

CONICET

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

APLICACIONES DE LA DETERMINACION DE REFINES

CON REFERENCIA AL ANALISIS DE REFINES

TESIS : 981

Trabajo de tesis presentado
para optar al título de Do-
ctor en Química (orientación
Química Analítica), por:

CARLOS ENRIQUE LEOPOLDO BARRERON

- 1978 -

tesis 981

COFINA

Agradecemos al señor Presidente del Directorio de la Comisión Nacional de Energía Atómica la ayuda material prestada a la realización de este trabajo, que se efectuó en los laboratorios de Química Energética de dicha Comisión.

Es para mí un muy grato deber expresar mi reconocimiento al Doctor Martín B. Crespi, padrino de tesis, por su constante apoyo, estímulo e interés, y por sus útiles sugerencias.

De igual modo, deseo dejar constancia de mi agradecimiento al Doctor Juan Luis Maguet, Jefe de la Sección Berilio y Elementos Livianos de la citada Comisión Nacional, por su valiosa cooperación.

I. INTRODUCCIÓN.

A. ANÁLISIS

Si bien en la actualidad se conocen más de 40 variedades mineralógicas que contienen berilio, la única de importancia comercial es el berilo ($3 \text{ BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{ SiO}_2$) que posee un contenido teórico de 17% de óxido de berilio.

La extracción del mineral berilo se realiza seleccionando los cristales en forma manual, generalmente como producto secundario de la explotación de mica, tantalita, casiterita, etc.

Actualmente, la concentración de mineral berilo por métodos físicos no ha alcanzado un desarrollo suficiente como para ser aplicada en escala industrial.

Desde el punto de vista químico analítico, el berilo presenta problemas que pueden ser clasificados, con fines de estudio, en los tres grupos siguientes:

- a) ataque del mineral y solubilización cuantitativa del elemento a determinar;
- b) eliminación de los constituyentes que interfieren en la valoración del berilio;
- c) elección de un método para determinar el berilio separado.

A continuación se describirán brevemente los métodos usados en el análisis del mineral berilo, haciéndose un examen crítico de las soluciones propuestas para los problemas enunciados y comparando de éstas posteriormente con las logradas en el presente trabajo.-

a) Ataque del mineral

Dado que el berilo es prácticamente inerte al ataque con ácidos, es necesario recurrir al uso de fundentes para disgregarlo. En la bibliografía se citan los siguientes compuestos utilizados con tal fin: carbonato de sodio (18 y 19); bifluoruro de potasio (2); hidruído de sodio e potasio (20); peróxido de sodio (13) y fluorato de sodio (10).

De los fundentes mencionados, el carbonato de sodio aparece como uno de los más ventajosos por cuanto no introduce interferencias serias en la posterior marcha del análisis, cualquiera sea el método de determinación utilizado, y, además, porque la apertura del mineral puede ser realizada en recipientes de platino sin que éstos sufran un desgaste apreciable, lo cual no sucede con hidruído de sodio e potasio y con peróxido de sodio, que requieren el uso de crisoles de hierro o níquel de duración sumamente limitada.

La fusión con bifluoruro de potasio, a pesar de ser rápida, tiene el inconveniente de que debe completarse con una evaporación en medio sulfúrico para eliminar el flúor, que interfiere en la determinación posterior.

El fluorato de sodio, como se explica más adelante, forma parte de un método poco ensayado para poder juzgar sobre sus ventajas e inconvenientes.

b) Eliminación de las interferencias

Una vez lograda la apertura del mineral y puestos en solución sus constituyentes en forma parcial o total, la mayor dificultad

reside en la eliminación de los cationes del tercer grupo.

Uno de los reactivos más usados para lograr esta separación es la oxina (8-hidroxiquinolina) (15) que en medio acetato-acético a pH 5,7 precipita gran número de cationes, incluso los del tercer grupo, dejando en solución al berilio, magnesio y parcialmente al cromo.

Estos precipitados son voluminosos y tienen tendencia a coluir parcialmente los iones que quedan en solución; el exceso de reactivo precipitante debe ser destruido por vía húmeda, previamente a la precipitación de berilio si se quieren evitar pérdidas de este elemento durante la calcinación final(4).

Existen además otros métodos basados en el empleo de reactivos precipitantes orgánicos, tales como tanino (17), cupferrón (23), oxalato de guanidina (14), etc., que no han logrado la aceptación de la oxina dado que adolecen de otros defectos.

Actualmente, este problema se ha resuelto muy ventajosamente mediante el empleo de agentes complejantes, entre los cuales ha alcanzado mayor difusión la sal disódica del ácido etilendiamino tetraacético. Este compuesto, cuyo síndrino es ácido etilendiamitrilo tetraacético, se conoce en el comercio con los nombres triviales: EDTA (sus iniciales), Versene, Complexón, Chelátón, Nitriplex II, Sequestrene, etc., según las casas que lo fabrican.

La molécula de Versene da, con los iones metálicos, un complejo de los denominados quelatos, que tienen gran estabilidad debida a la acumulación de anillos pentagonales (3).

La versatilidad de este compuesto ha hecho que desde 1945, fecha en que SCHWARZENBACH y colaboradores publicaron los primeros traba-

los estudiando sus propiedades y aplicaciones, existan en la actualidad un número enorme de citas bibliográficas que describen su uso (22). Una propiedad que contribuye a su notable difusión en analítica es la gran efectividad que posee para complejar iones metálicos dentro de un amplio ámbito de pH.

Los primeros investigadores que utilizaron EDTA en el análisis de compuestos de berilio fueron PRIVIL y KUCHARSKY (21) quienes lo aplicaron a la precipitación como hidróxido; posteriormente HINE y LE BERQUIER (13) lo usaron para precipitar fosfato amónico berílico, dejando establecido que elimina prácticamente todas las interferencias catiónicas que se presentan en el análisis corriente de berilio.

En el berilio existen normalmente otras interferencias que no son eliminadas por los métodos ya indicados; las más importantes para la determinación gravimétrica son la sílice, que forma parte del mineral, y el ión fosfato que, eventualmente, lo acompaña como impureza.

En los trabajos publicados, la sílice se elimina por insolubilización en medio ácido o por volatilización como tetrafluoruro de silicio, mientras que el ión fosfato se separa, cuando el método de determinación de berilio lo requiere (precipitación como hidróxido de berilio), precipitándolo como fosfomolibdato de amonio en medio nítrico.

La eliminación de sílice por los métodos clásicos mencionados, si bien no requiere empleo de técnicas complicadas, provee una pérdida apreciable de tiempo y, cuando se utiliza el segundo método (evaporación como tetrafluoruro de silicio), pueden producirse, además, pérdidas mecánicas de berilio por arrastre.-

c) Determinación de berilio

De los múltiples y variados métodos existentes para la valoración del berilio, (5) haremos mención solamente de los gravimétricos por cuanto son los que permiten exactitud máxima trabajando en campo de la macroquímica.

Entre las condiciones que deben reunir los compuestos a utilizar en las determinaciones gravimétricas para que éstas resulten exactas podemos destacar las siguientes:

- a) mínima solubilidad en el medio en que se realiza la precipitación ;
- b) máximo factor gravimétrico de la forma pesable del precipitado;
- c) existencia y constancia de estequiometría en el compuesto a pesar;
- d) valor nulo o muy pequeño de la impurificación que sufre el compuesto debido a distintos fenómenos que acompañan a la precipitación (coprecipitación, ocusión, etc.).

Estas condiciones limitan los compuestos de berilio que se utilizan en las determinaciones gravimétricas a los siguientes:

HIDROXIDO DE BERILIO: Aunque gran parte de la literatura química afirma la existencia de sólo dos formas estructurales de este compuesto, CHELIE (9), en su completa revisión bibliográfica, describe tres formas, dos cristalinas y una amorfa, que se conocen respectivamente, como α o metaestable, β o estable y amorfa o inestable.

La forma amorfa, $\text{Be}(\text{OH})_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, precipita en frío por agregado de hidróxido de amonio o sodio a pH básicos moderados. Estas deben

controlarse en caso de usar el segundo reactivo pues, dado que el berilio es un elemento anfótero, forma berilatos solubles (BeO_2Na_2 ó $\text{Be}_2\text{O}_3\text{Na}_2$) con suma facilidad. El hidróxido α precipita en forma granular por ebullición prolongada de soluciones fuertemente básicas de berilatos o por largo estacionamiento del amarfo. En cambio a la forma β , se obtiene dejando estacionar, a temperatura ambiente, soluciones obtenidas disolviendo hidróxido de berilio recién precipitado en solución de hidróxido de sodio al 40 % y diluyendo luego hasta una densidad de 1,2 - 1,3. Otra forma de obtener el β hidróxido consiste en agitar la variedad α con soluciones alcalinas de concentración media.

Los tres hidróxidos mencionados tienen propiedades físicas y químicas que los diferencian marcadamente entre sí.

Según DUVAL (7), la precipitación de hidróxido de berilio comienza a pH 4,2 y se completa cuantitativamente a pH 6,7, reiniciándose la disolución por formación de berilato a pH 10,8. Según CHARLOT y BEHIER (6), los valores de pH en que la precipitación es cuantitativa están comprendidos entre 7,4 y 10,8. A temperatura ambiente, el producto de solubilidad del hidróxido de berilio es 2×10^{-18} y su solubilidad en agua $2,2 \times 10^{-4}$ moles/l (16), lo cual satisface las condiciones exigidas para un método gravimétrico. Sin embargo, presenta la dificultad de que, dada su naturaleza coloidal, se impurifica con facilidad por adsorción de iones y resulta difícil de filtrar.

En los métodos que usan éste compuesto para determinar berilio, se le calcina hasta llevarlo a óxido, y los estudios efectuados de esta operación (7) indican que, si bien el agua combinada se elimi-

na completamente a 950° , es necesario calcinar por encima de 1100° para que el óxido resultante no sea higroscópico en forma apreciable.

Desde el punto de vista gravimétrico, la relación de Be/BeO es 0,3602, lo cual no resulta muy ventajoso.

FOSFATO AMÓNICO BERILICO: es un compuesto de composición definida y constante que, si bien precipita en forma gelatinosa en medio neutro y en presencia de sales de amonio, pasa fácilmente, por digestión, a un estado granular de poca tendencia a la impurificación. Además, y de acuerdo con CHARLOT y BHEIN (6), la solubilidad del fosfato amónico berílico es menor que la del hidróxido de berilio a igual pH (4,5).

Otras ventajas que presenta este compuesto son que su precipitación no requiere una eliminación previa de ión fosfato y que el pirofosfato obtenido por calcinación es muy estable y poco higroscópico.

Los estudios de DUVAL con termobalanza (7) indican que, a partir de 640° , se obtiene el peso teórico de pirofosfato, y recomienda este método como el mejor de los gravimétricos para determinar berilio.

La relación: $2 \text{Be}/\text{P}_2\text{O}_7\text{Be}_2$, que tiene un valor de 0,09389 es una de las más ventajosas que se conocen para el dosage de berilio.

HURE, KREMER y LE BERQUIER aplicaron (10), por primera vez, la quelación con sal disódica de ácido etilendiamino-tetraacético para complejar las impurezas y hacer específica la precipitación como

fosfato amónico berílico (previa eliminación de sílice) en un intervalo de pH 5,0 a 5,5.

AIROLDI (1) realizó un estudio más amplio de la precipitación aplicando distintos métodos entre pH 4,5 y 6,5, pero en ninguno de ellos usaba agente secuestrante de impurezas.

FLUORBERILATO DE BARIO: Se obtiene por precipitación con cloruro de bario en un medio adecuado, luego de fundir el mineral berilo con fluorurato de sodio y extraer el producto resultante con solución de bicarbonato sódico (10).

El fluorberilato de bario separado por filtración se seca en estufa a 110 - 120°C.

Este método es relativamente nuevo y no ha sido ensayado por otros autores.-

B. PLAN DE TRABAJO

El estudio de los antecedentes expuestos sugirió las ventajas que se obtendrían de la combinación de los métodos considerados óptimos para las distintas etapas en un procedimiento rápido de análisis de mineral berilo. Sobre esta base se decidió ensayar una técnica compuesta de los siguientes pasos: ataque del mineral con carbonato de sodio; complejamiento de las impurezas con Versene; detección de berilio por precipitación como fosfato amónico berílico.

En primer término se realizaron algunas experiencias aisladas de carácter orientativo, encontrándose que algunas muestras, luego del tratamiento de ataque del mineral, se disolvían completamente en ácido diluido. Este hecho planteó la posibilidad de efectuar la de-

terminación de berilio sin tener que separar la sílice, ya que ésta puede permanecer en solución.

Sobre esta base se iniciaron los ensayos necesarios para establecer las condiciones de trabajo que permitieran obtener una buena reproducibilidad de la solubilización total de la muestra. Para ello se estudió el ataque del mineral con carbonato de sodio tomando como referencia los trabajos realizados por OTSUKA (19) y OSBORN (18), lográndose fijar las condiciones de apertura del mineral que permitan una solubilización completa.

Esta modificación de los métodos clásicos de análisis (en los que es necesario separar la sílice) constituye una ventaja apreciable sobre ellos, por cuanto ahorra el tiempo y las operaciones necesarias para la eliminación de dicha interferencia.

Asimismo, como los antecedentes reunidos para la precipitación de berilio como fosfato amónico berílico en presencia de Versene resultaban insuficientes y no contemplaban la especial situación creada por la presencia de sílice soluble, se inició una segunda etapa que estudió exhaustivamente los problemas que afectaban a esta determinación.

Para ello se estudió la influencia de un número considerable de variables sobre la determinación de berilio con este método, utilizando berilio marcado con Be^7 para medir pérdidas por solubilidad y/u otras causas. El Be^7 se obtuvo en el sincrociclotrón de la Comisión Nacional de Energía Atómica y purificó según la técnica que se describe posteriormente. En esta segunda parte se estudiaron principalmente los siguientes temas:

a) recuperación del berilio;

- b) solubilidad del fosfato amónico berílico en condiciones experimentales;
- c) relación molar P_2O_5/BeO en el pirofosfato de berilio que resulta de calcinar dicho fosfato;

Las variables estudiadas fueron:

- 1) concentración de sales de amonio;
- 2) concentración de Versene;
- 3) concentración de ión fosfato;
- 4) pH.

Se estudió también variando el orden de agregado del reactivo precipitante (fosfato amoniacal) y su concentración, el tiempo necesario para transformar en granular el precipitado gelatinoso de fosfato amónico berílico.

Una tercera etapa experimental consistió en estudiar los efectos de la sílice en solución sobre los tiempos de digestión del precipitado y la magnitud de la impurificación del pirofosfato de berilio final por dicha sílice. Los resultados satisfactorios obtenidos indujeron a finalizar este trabajo con la aplicación de la técnica desarrollada a minerales berilio de diferente origen, con el fin de realizar comparaciones con los resultados obtenidos con otros métodos.

II. PARTI EXPERIMENTAL

A. APARATOS Y REACTIVOS

- a) Espectrómetro: PYE, modelo 605, con electrodo de vidrio.
- b) Medida contador: Detector de yoduro de sodio activado con ^{125}I acoplado a un fotomultiplicador modelo EMI 6090; escalímetro decimal rápido (1 μseg) marca TECHNICON, modificado para ser utilizado con el fotomultiplicador.
- c) Medida: Marca CALLEKAMP, con pirómetro calibrado hasta 1300°C .
- d) Solución tipo de sulfato de berilio: El sulfato de berilio usado se purificó por medio de 3 cristalizaciones sucesivas al 90% de $\text{SO}_4\text{Be} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. El sulfato de berilio purificado se llevó a constancia de peso a 370°C (8). Se tomaron 23,137 gr de la sal anhidra y se disolvieron en unos 200 ml de agua destilada agregando 4 ml de ácido sulfúrico concentrado y diluyendo finalmente hasta 1000 ml.

Se obtuvo de esta manera una solución cuya concentración era de 5,408 mg de óxido de berilio por gramo de solución y con la cual se realizaron todas las determinaciones del presente trabajo.

NOTA: Todas las alícuotas fueron medidas gravimétricamente.

- e) Solución de Be^{10} : El Be^{10} se obtuvo bombardeando una lámina de litio metálico de 6 mm de espesor (montada sobre un soporte de cobre refrigerado con agua) con 75 μAh de deuterones de 20 Mev, a una intensidad máxima de 15 μA en un sincrociclotrón PHILIPS de 71 pulgadas.

Las reacciones que producen Be^{7} en el blanco son:



La purificación de Be^{7} se realizó utilizando la técnica de RAYMOND, GARRISON y HAMILTON (11), basada en la propiedad del radicaloide de berilio de quedar adsorbido (con máximo rendimiento a pH 9) en placas de vidrio sinterizado, y se completó mediante una doble precipitación como fosfato amónico de berilio en presencia de Versene a pH $5,50 \pm 0,05$. Como portador se utilizó berilio natural al estado de sulfato de berilio.

El precipitado obtenido se disolvió en 30 ml de ácido clorhídrico (1 + 1) caliente y se diluyó hasta obtener una actividad específica de 5000 cuentas/minuto/ml.

- f) Solución de Versene: Se pesaron 50 g de sal disódica del ácido etilendiamino tetraacético y se disolvieron en 400 ml de agua destilada (baño maría); se ajustó el pH a $5,50 \pm 0,05$ con hidróxido de amonio concentrado y se completó el volumen a 500 ml.
- g) Solución de cloruro de amonio: Se pesaron 250 g de sal y se llevaron a 1000 ml con agua destilada.
- h) Solución de fosfato amoniacal: Se pesaron 100 g de sal y se llevaron a 500 ml con agua destilada.
- i) Solución de acetato de amonio: Se pesaron 150 g de sal y se llevaron a 1000 ml con agua destilada.

j) Solución de lavado: 0,025 molar de ácido acético y 0,025 molar en acetato de amonio, ajustada a pH $5,50 \pm 0,05$ con hidróxido de amonio concentrado.

NOTA: Todos los reactivos descriptos y aquellos que se mencionan en el presente trabajo son de calidad "puro para análisis".

B. ESTUDIO DEL ATAQUE DEL MINERAL CON CARBONATO DE SODIO

Se realizaron series de experiencias a fin de determinar las condiciones en las que el producto del tratamiento del mineral con carbonato de sodio anhidro se disuelve completamente en ácido sulfúrico diluido.

Se estudió el ataque en función de la temperatura, el tiempo y la relación carbonato de sodio a berilo, tomando como base los trabajos que sobre el particular realizaron OSBORN (18) y OTSUKA (19). Una primera serie orientativa de experiencias permitió decidir que los mejores resultados se conseguían con relaciones de carbonato de sodio a berilo comprendidas entre 1,5/1 y 3/1, para temperaturas de 810° a 830°C y tiempos que oscilaban entre 1,5 a 2,5 horas.

En conocimiento de estos resultados se realizó otra serie de experiencias en las que las variables se modificaron dentro de los nuevos límites considerados.

La mezcla del mineral con carbonato de sodio se homogeneizó cuidadosamente antes del tratamiento térmico, que se efectuó en crisoles de platino sin tapar. Cuando las experiencias se realizaron en cápsulas, se consiguió disolución satisfactoria de las muestras.

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla I.

TABLA I

ATAQUE DE BERILO CON CARBONATO DE SODIO

TEMPERATURA °C	Relación CO ₃ Na ₂ /berilo 1,5/1			Relación CO ₃ Na ₂ /berilo 2/1			Relación CO ₃ Na ₂ /berilo 2,2/1		
	1,5 h	2,0 h	2,5 h	1,5 h	2,0 h	2,5 h	1,5 h	2,0 h	2,5 h
810	ΔΔΔ	ΔΔΔ	ΔΔ	ΔΔ	ΔΔ	Δ++	Δ	Δ	
820	ΔΔ	ΔΔ	ΔΔ	ΔΔ+	Δ	S.C.	Δ+	+	S
830	ΔΔ	ΔΔ	Δ+	Δ++	Δ+	+	+	++	S

REFERENCIAS:

sílice: + : 1 a 3 mg; ++ : 1 a 10 mg; +++
 mineral sin atacar: Δ : 2 a 5 mg; ΔΔ : 1 a 10 mg; ΔΔΔ
 S.C. : solubilidad completa.-

II. A. I.

EN CARBONATO DE SODIO

Dosis Berilo	Relación $\text{CO}_3\text{Na}_2/\text{berilo}$ 2,2/1			Relación $\text{CO}_3\text{Na}_2/\text{berilo}$ 3/1			Relación $\text{CO}_3\text{Na}_2/\text{berilo}$ 4/1			
	2,5 h	1,5 h	2,0 h	2,5 h	1,5 h	2,0 h	2,5 h	1,5 h	2,0 h	2,5 h
Δ	Δ++	Δ	Δ	+	ΔΔΔ	ΔΔ++	+	ΔΔ	Δ++	Δ++
	S.C.	Δ+	+	S.C.	Δ+	++	+	Δ	++	+++
+	+	+	++	S.C.	Δ++	++	++	Δ+++	+++	+++

REFERENCIAS:

++ : 1 a 10 mg; +++ : 1 a 50 mg.

ΔΔ : 1 a 10 mg; ΔΔΔ : 1 a 20 mg.

1.-

Del análisis de la Tabla I resulta que las condiciones óptimas son las siguientes: relación carbonato de sodio (anhidro) a berilio: 2,2/1; temperatura: $520 \pm 10^{\circ}\text{C}$; tiempo de ataque: 2,5 horas.

En estas condiciones se obtiene una masa sinterizada que no se adhiere al crisol de platino y se separa íntegramente del mismo en forma de pastilla. Esta pastilla se disgrega en 200 ml de agua destilada caliente con ayuda de una varilla de extremo aplomado, se agregan 4 ó 5 ml de ácido sulfúrico (1 + 1), lavando al crisol, y se calienta a ebullición, agitando y desmenuando las partículas de mayor tamaño con ayuda de la varilla. De este modo se consigue, una disolución prácticamente total de la muestra, quedando en algunos casos pequeñas flóculos de sílice que no interfieren en el análisis.

6. ESTUDIO DE LA PRECIPITACION

Esta parte experimental comprende el estudio de las variables que se describen detalladamente a continuación y se realizaron sobre soluciones puras de berilio.

6.1. INFLUENCIA DEL CLORURO DE AMONIO

Se estudió la variación de solubilidad de fosfato amónico berílico en función de la presencia de cantidades considerables de cloruro de amonio. Las precipitaciones se efectuaron aplicando la siguiente técnica:

A 5,000 g de solución tipo de sulfato de berilio (27,04 mg de óxido de berilio) se agregaron: 7,5 ml de solución de Versene (0,75 g); solución de Be^{7} ; 1,56 ml de solución de fosfato monobásico (0,312 g); 50 ml de solución de acetato de amonio (7,5); las cantidades de solución de cloruro de amonio al 25 % indicadas en la Tabla II

primera columna; agua destilada hasta completar un volumen de 200 ml. Se ajustó el pH a $5,50 \pm 0,05$ con hidróxido de amonio concentrado, se llevó a ebullición incipiente y se mantuvo 4 horas a $80-90^{\circ}\text{C}$, dejando luego unas 12 horas a temperatura ambiente. Se filtró por papel Whatman Nº 44, lavando con unos 30 ml de solución de lavado.

El filtrado se concentró por evaporación hasta 30 ml y se transfirió a un recipiente de vidrio especialmente diseñado para medir líquidos activos en el equipo contador. Se lavó el vaso en el cual se evaporó el filtrado con ácido clorhídrico (1 + 1) pasando la solución clorhídrica al recipiente de vidrio y completando el volumen a 90 ml con agua antes de efectuar la medición (a).

La actividad de los filtrados se midió en todas las determinaciones posteriores mediante la técnica aquí descrita.

De los valores registrados en la Tabla II se deduce que el agregado de cloruro de amonio disminuye notablemente la cantidad de bario remanente en solución, en las condiciones de la experiencia.

C₂. INFLUENCIA DEL VERSENE

Se investigó la influencia del Versene en la solubilidad del fosfato amónico berílico y en la impurificación del precipitado por coprecipitación de sodio incorporado al sistema por este agente complementario

(a). Se comprobó que después de la precipitación quedan cantidades variables de fosfato amónico berílico adherido a las paredes del recipiente, siendo imposible su recuperación aún lavando cuidadosamente con agua de vigilante.

Cuando las necesidades del trabajo lo justificaran, se determinó la magnitud de estas cantidades disolviendo el material adherido con ácido clorhídrico (1 + 1) y midiendo la actividad de la solución obtenida.

TABLA II

INFLUENCIA DEL CLORO DE AMONIO EN LA SOLUBILIDAD DEL FOSFATO
AMONICO BERILICO

Clima, S	Actividad inicial c/min.	Actividad del filtrado c/min.	De retención en sol. S ⁽¹⁾	
			Valor	Fracción
	4000 ± 221	1115 ± 24	2,26	2,26 ± 0,10
		1080 ± 24	2,24	
		1050 ± 24	2,22	
		1020 ± 24	2,20	
		990 ± 24	2,18	
		960 ± 24	2,16	
		930 ± 24	2,14	
		900 ± 24	2,12	
		870 ± 24	2,10	
		840 ± 24	2,08	
	4000 ± 221	1115 ± 24	2,26	2,26 ± 0,07
		1080 ± 24	2,24	
		1050 ± 24	2,22	
		1020 ± 24	2,20	
		990 ± 24	2,18	
		960 ± 24	2,16	
		930 ± 24	2,14	
		900 ± 24	2,12	
		870 ± 24	2,10	
		840 ± 24	2,08	
	4000 ± 221	1115 ± 24	2,26	0,90
		1080 ± 24	2,24	
		1050 ± 24	2,22	
		1020 ± 24	2,20	
		990 ± 24	2,18	
		960 ± 24	2,16	
		930 ± 24	2,14	
		900 ± 24	2,12	
		870 ± 24	2,10	
		840 ± 24	2,08	

(1) Los valores registrados corresponden a los porcentajes de berilio, con respecto al total, que quedan en 200 ml de solución.

La precipitación, filtración y lavado se efectuaron según la técnica descrita en C₁ en presencia de 10 g de cloruro de amonio y de las cantidades de Versene que se indican en la Tabla III, primera columna. El precipitado obtenido se calcinó a 1000°C hasta constancia de peso en crisoles de platino y se determinó su contenido en sodio espectrográficamente.

De los valores de la Tabla III se infiere que:

- a) La cantidad de berilio retenida en solución por el agente complejante, cuando se encuentra presente en la concentración indicada, es, en promedio, de $(0,44 \pm 0,04)\%$.
- b) La cantidad de sodio que impurifica el pirofosfato de berilio cuando se trabaja en presencia del agente complejante es menor del 0,1 % y provendría en su mayor parte del sodio aportado por el Versene (sal disódica del ácido etilendiamino-tetraacético).

C₂. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DEL IÓN FOSFATO

Se estudió la variación de la solubilidad del fosfato amónico berílico, de la relación molar P_2O_5/Be en el pirofosfato de berilio obtenido y de la recuperación de berilio en función de la concentración de ión fosfato a pH constante.

A 5,000 g de solución tipo de sulfato de berilio (27,04 mg de óxido de berilio) se agregaron 7,5 ml de solución de Versene (0,77g), solución de Be^{2+} , 70 ml de solución de acetato de amonio (7,5 g), 40 ml. de solución de cloruro de amonio (10 g) y las cantidades de

TABLA III
INFLUENCIA DEL VOLUMEN

Sol. de Versene al 10% ml	Actividad inicial c/min.	Actividad del filtrado c/min.	De remanente en el filtrado (%)		De agregado (expresado en P_2O_5 mg)
			Valor	Intervalo	
7,5	35908 ± 189	215 ± 8	0,61	0,63 ± 0,02	106,0
7,5	33148 ± 182	191 ± 8	0,58		105,8
7,5	33066 ± 182	208 ± 8	0,63		106,1
7,5	32066 ± 179	217 ± 8	0,69		106,0
-	32716 ± 181	93 ± 4	0,26	0,19 ± 0,03	107,6
-	32109 ± 179	94 ± 5	0,29		107,5
-	33278 ± 182	44 ± 4	0,13		107,8
-	32135 ± 179	98 ± 4	0,18		106,2

(*) Los valores indicados corresponden a los porcentajes de berilio, con Δ de solución.-

(**)
$$\Delta \text{ g} = \frac{P_2O_5 \text{ hallado} - P_2O_5 \text{ agregado}}{P_2O_5 \text{ agregado}} \times 100$$

TABLA III

EXPERIMENTAL DEL VERDE

Remanente en el filtrado (%)		De agregado (expresado como P_2O_5) mg	P_2O_5 obtenido mg	Δ % (10)		Ha presente en el P_2O_5 %
Nº	Resultado			Valor	Desviación	
11	$0,63 \pm 0,02$	106,0	105,3	-0,66	$0,80 \pm 0,10$	< 0,1
12		105,8	106,4	-1,32		< 0,1
13		106,1	105,3	-0,77		< 0,1
14		106,0	105,5	-0,47		< 0,1
16	$0,10 \pm 0,03$	105,6	105,3	-0,28	$0,66 \pm 0,15$	0,01
19		107,5	106,4	-1,02		< 0,01
13		105,8	105,1	-0,66		< 0,01
18		106,2	105,6	-0,67		0,01

ventajas de berilio, con respecto al total añadido, que quedan en 200 ml

x 100

fosfato monocéntrico (a) indicadas en la Tabla IV. Se llevó a un volumen final de 200 ml con agua destilada, se ajustó el pH a $5,50 \pm 0,05$, se llevó a ebullición incipiente y se mantuvo 3 horas a $80-90^{\circ}\text{C}$, dejando luego 12 horas a temperatura ambiente.

Se filtró por papel Whatman Nº 44, lavando con 30 ml de solución de lavado. El precipitado se calcinó a 1000°C hasta constancia de peso en crisoles de porcelana.

La relación molar se calculó de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$\frac{n_{\text{P}_2\text{O}_5}}{n_{\text{BeO}}} = \frac{\frac{A+B}{M_1}}{\frac{B}{M_2}}$$

en la cual: $n_{\text{P}_2\text{O}_5}$ g número de moles de pentóxido de fósforo; n_{BeO} g número de moles de óxido de berilio; A g masa del pirofosfato de berilio obtenido; B g masa de óxido de berilio presente en el pirofosfato, que es igual a la masa de óxido de berilio agregada, menos la de óxido de berilio remanente en el filtrado; M_1 g peso molecular del pentóxido de fósforo y M_2 g peso molecular del óxido de berilio.

Los valores consignados en las columnas 4 y 5 de la Tabla IV, así como en el resto del trabajo, son los dobles de los obtenidos esta fórmula.

Esta manera de expresarlos facilita su comparación entre sí y con el valor teórico, que resulta ser igual a la unidad.

(a) Se verificó que el tiempo necesario para el pasaje del precipitado a la forma granular dependía notablemente de la concentración del ión fosfato, observándose que el tiempo disminuía de 3 horas a 10 minutos cuando las cantidades de ión fosfato se incrementaban desde 1,76 ml de solución de fosfato monocéntrico al 20% (312 mg) hasta 4,40 ml (880 mg) en un volumen final de 200 ml.-

T A B L A I V

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE ION FOSFATO A pH 5,50

mg de PO ₄ NH ₄ H ₂ en 200 ml (*)	Berilio en sol. % (**)		RELACION MOLAR X 2		ΔS ₁ (***)	
	Valor	Promedio	Valor	Promedio	Valor	Promedio
312 ± 2	0,74 0,98 0,94 0,61 0,63 0,88 1,01 1,11 0,69 0,85	0,83 ± 0,06	1,005 0,995 1,011 1,001 1,000 1,000 1,010 1,015 0,995 0,995	1,004 ± (2,0 x 10 ⁻³)	0,80 0,90 0,50 0,70 0,60 0,50 0,50 0,60 0,80 1,00	0,77 ± 0,24
404 ± 2	0,61 0,65 0,61 0,55 0,65 0,59 0,65 0,69 0,67	0,71 ± 0,06	1,012 1,011 1,020 1,025 1,020 1,008 1,011 1,017 1,020	1,013 ± (2,3 x 10 ⁻³)	0,30 0,30 0,10 0,20 0,20 0,60 0,40 0,60 0,30 0,20	0,01 ± 0,18
468 ± 2	0,61 0,74 0,58 0,63 0,50 0,72 0,55 0,55 0,45 0,49	0,55 ± 0,03	1,021 1,017 1,017 1,015 1,017 1,020 1,020 1,015 1,020 1,018	1,018 ± (2,0 x 10 ⁻³)	0,60 1,00 0,50 0,50 0,20 0,50 0,10 0,50 1,20 0,30	0,55 ± 0,13
624 ± 2	0,37 0,36 0,54 0,50 0,43 0,58 0,39 0,38 0,47 0,40	0,45 ± 0,03	1,030 1,016 1,019 1,019 1,024 1,022 1,013 1,023 1,018 1,019	1,024 ± (3,4 x 10 ⁻³)	0,90 0,70 0,60 0,60 1,20 0,90 2,00 1,20 1,00 0,10	0,86 ± 0,18
990 ± 2	0,30 0,52 0,44 0,39 0,37 0,46 0,39 0,29 0,49 0,27	0,38 ± 0,03	1,028 1,036 1,036 1,038 1,026 1,037 1,035 1,035 1,051 1,030	1,038 ± (3,2 x 10 ⁻³)	1,40 1,70 1,70 2,30 1,20 2,90 1,70 2,20 1,00 1,50	2,16 ± 0,26

(*) Los valores indicados corresponden a los porcentajes de berilio, con respecto al total agregado, que quedan en 200 ml

(*) La cantidad teórica de fosfato monoamónico correspondiente a los 27,04 mg de óxido de berilio agregados es de 124,4 mg.

(***) Ver Tabla III. (11)

De los valores representados en la Tabla IV se observa que la concentración de ión fosfato incide notablemente sobre la relación molar P_2O_5/Be en el pirofosfato de berilio y la solubilidad del fosfato amónico berílico. Este hecho tiene como consecuencia que el exceso de pentóxido de fósforo en el pirofosfato de berilio, trabajando a pH 5,50, puede llegar a compensar y aún a sobrepasar las pérdidas producidas por la solubilidad del fosfato amónico berílico y permite elegir la cantidad de reactivo precipitante de acuerdo al número de precipitaciones sucesivas a que debe someterse la muestra.

C₄. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE PH SOBRE LA PRECIPITACION DE FOSFATO AMONICO BERILICO A DISTINTAS CONCENTRACIONES DE ION FOSFATO.

Se estudió la solubilidad, la relación P_2O_5/Be y la recuperación de berilio a dos concentraciones diferentes de ión fosfato y a pH variables comprendidos entre 4,50 y 7,00. Las determinaciones se efectuaron según la técnica descrita en el punto C₃ a los pH y concentraciones de ión fosfato indicadas en la Tabla V. Los resultados se resumen en la misma tabla.

Con concentraciones de fosfato amonónico inferiores a las que figuran en la tabla, el tiempo de digestión se prolongó hasta valores incompatibles con la rápida desecada para el método.

Se observó que el orden de agregado de fosfato amonónico influyó notablemente sobre el tiempo de digestión necesario para transformar el precipitado gelatinoso en granular. Cuando esta sal se agregó antes de ajustar el pH, los tiempos de digestión fueron del orden de 3 horas, y cuando el agregado se hizo con posteriori-

TABLA V

INFLUENCIA DEL pH

pH	312 mg de Pb_2O_3 en un volumen final de 200 ml			404 mg de Pb_2O_3
	en solución δ (%)	RELAC. MOLAR 1/2	$\Delta \delta$ (%)	
$4,50 \pm 0,05$	$2,06 \pm 0,14$	$0,993 \pm$ $(3,8 \times 10^{-3})$	$-2,74 \pm 0,35$	$1,82$
$5,00 \pm 0,05$	$1,19 \pm 0,10$	$1,003 \pm$ $(3,0 \times 10^{-3})$	$-1,15 \pm 0,23$	$0,83$
$5,50 \pm 0,05$	$0,83 \pm 0,06$	$1,004 \pm$ $(2,0 \times 10^{-3})$	$-0,77 \pm 0,24$	$0,71$
$6,00 \pm 0,05$	$0,58 \pm 0,05$	$0,996 \pm$ $(4,6 \times 10^{-3})$	$-1,21 \pm 0,27$	$0,51$
$7,00 \pm 0,05$	$0,78 \pm 0,05$	$1,001 \pm$ $(3,7 \times 10^{-3})$	$-0,82 \pm 0,26$	$0,61$

(^o). Los valores registrados corresponden a los porcentajes de barillo en solución.

(^{oo}) $\Delta \delta = \frac{P_{200mg\ barillo} - P_{200mg\ agregado}}{P_{200mg\ agregado}} \times 100$

TABLA V

INFLUENCIA DEL pH

200 ml de 200 ml		404 mg de Pb_2O_3 en un volumen final de 200 ml			
$\Delta \delta$ (°)	de en solución δ (°)	RELAC. MOLAR X 2		$\Delta \delta$ (°)	
Amplia	Amplia	Amplia	Amplia	Amplia	
$-2,74 \pm 0,35$	$1,82 \pm 0,15$	$1,000 \pm$ $(1,8 \times 10^{-3})$	$0,998 \pm$ $(1,8 \times 10^{-3})$	$-2,04 \pm 0,25$	
$-1,15 \pm 0,23$	$0,83 \pm 0,06$	$1,000 \pm$ $(1,8 \times 10^{-3})$	$1,000 \pm$ $(1,8 \times 10^{-3})$	$-0,31 \pm 0,13$	
$-0,77 \pm 0,24$	$0,71 \pm 0,06$	$1,013 \pm$ $(2,3 \times 10^{-3})$	$1,013 \pm$ $(2,3 \times 10^{-3})$	$0,01 \pm 0,18$	
$-1,21 \pm 0,27$	$0,51 \pm 0,05$	$1,012 \pm$ $(2,4 \times 10^{-3})$	$1,012 \pm$ $(2,4 \times 10^{-3})$	$0,06 \pm 0,15$	
$-0,52 \pm 0,26$	$0,63 \pm 0,04$	$1,009 \pm$ $(4,7 \times 10^{-3})$	$1,009 \pm$ $(4,7 \times 10^{-3})$	$0,13 \pm 0,14$	

los porcentajes de bario con respecto al total que quedan en 200 ml de so-

dad^(a), del orden de 10 minutos. Esta variación del tiempo de digestión no modifica la relación molar del precipitado ni la recuperación de berilio. Por otra parte, la cantidad de precipitado que permanece adherido a los recipientes después de varios lavados, disminuye en forma pronunciada cuando el agregado de fosfato monomónico se realiza "a posteriori".

Del análisis de la Tabla V se concluye que entre pH 5,00 y 7,00 inclusivos, la solubilidad, la relación molar y la recuperación de berilio son escasamente influenciadas por variaciones en el pH.

D. APLICACIÓN DE LAS TÉCNICAS DESARROLLADAS A MINERAL BERILIO

Se estudió la influencia de la sílice en solución, proveniente del mineral, sobre las condiciones de precipitación obtenidas trabajando con soluciones puras de berilio.

Para ello se sinterizaron con carbonato de sodio, muestras de minerales berilio cuyas leyes se conocían por haber sido determinadas previamente en otros laboratorios, utilizando diversas técnicas y que se consideraron, a los efectos buscados, como patrones.

Las pastillas resultantes se disolvieron en solución de ácido sulfúrico diluido y a las soluciones obtenidas se agregaron 7,5 ml de solución de Versene (0,75 g), 10 ml de solución de fosfato monomónico (2 g), 20 ml de solución de cloruro de amonio (5 g) y solución de hidróxido de amonio concentrado hasta pH aproximado 2,50. En ese mo-

(a) No se observó variación apreciable del pH cuando se agregaron cantidades de fosfato monomónico del orden de las indicadas en la Tabla V después de haber ajustado el mismo.-

esto se agregaron 50 ml de solución de acetato de amonio (7,5 g) con lo cual el pH llegó a un valor de $5,50 \pm 0,15$.

La solución se llevó a ebullición, se dejó 1 hora en digestión a $80-90^{\circ}\text{C}$ y 2 horas a temperatura ambiente, se filtró por papel Whatman Nº 41 y se lavó con 30 ml de solución de lavado. La presencia de sílice proveniente del ataque del mineral tuvo como única consecuencia que el acortamiento en los tiempos de digestión fuera menor que el registrado con soluciones puras (punto C₃, nota a), requiriéndose 10 ml de solución de fosfato monoamónico (2 g) (a) para que dicho tiempo alcanzase un valor suficientemente pequeño (del orden de los 20 minutos), que hiciese mínima la posibilidad de insolubilización de la sílice coloidal.

El precipitado se disolvió en el filtro con 30 ml de HCl (1 + 1) caliente, recogándose el filtrado en el mismo vaso en que se efectuó la precipitación.

El papel de filtro, luego de la disolución del precipitado, se calcinó en crisol de platino y se determinó la masa del residuo obtenido; los resultados figuran en la columna 3 de la Tabla VI. Este residuo estaba constituido casi totalmente por sílice, lo que se verificó sometiéndolo a un ataque con ácidos sulfúrico y fluorhídrico, determinando espectrofotométricamente el contenido en berilio del residuo con p-nitrobenzeno-azo-creinol (12). Los resultados de estas determinaciones se recogen en la columna 5, Tabla VI.

(a) El exceso de ión fosfato sobre la cantidad estequiométrica en el precipitado de fosfato amónico berílico, como consecuencia de las condiciones elegidas en la precipitación resultó ser del orden del 6%, lo que queda prácticamente comprendido dentro del error con que se mide la solución de fosfato monoamónico en la segunda precipitación.-

A la solución obtenida por disolución del precipitado se agregaron 7,5 ml de solución Versene (0,75 g), se llevó a pH 2,5 con hidróxido de amonio concentrado y se agregaron 50 ml de solución de acetato de amonio (7,5 g), con lo cual el pH alcanzó un valor $5,50 \pm 0,15$, y posteriormente 1,72 ml de solución de fosfato monomónico (344 mg), calentando hasta ebullición incipiente. Se mantuvo 3 horas en digestión a $80-90^{\circ}\text{C}$, se dejó 12 horas a temperatura ambiente y se filtró y lavó en la forma ya descrita para la primera precipitación.

El material adherido a los recipientes donde se realizó la precipitación, se disolvió con 5 ml de HCl (1+1), se transfirió la solución a un vaso de precipitados de 100 ml, se agregaron 12,5 ml de acetato de amonio (1,86 g) y 0,70 ml de solución de fosfato monomónico (240 mg) y se ajustó el pH a 5,50. Se llevó a ebullición incipiente, se dejó 2 horas en digestión y se filtró, una vez frío. El precipitado se secó, se calcinó a 1000°C hasta constancia de peso y se pesó el pirofosfato de berilio obtenido. La técnica se controló mediante el uso de Be^2 , obteniéndose una recuperación de berilio del orden del 96 % con cantidades que oscilaron entre 1,7 y 3,4 mg de pirofosfato de berilio.

En estos pirofosfatos y en muestras provenientes de la precipitación de soluciones puras de berilio usando los mismos reactivos (Parte C, puntos 3 y 4), se determinó silicio espectrográficamente. Los resultados obtenidos indican iguales cantidades de silicio en ambos lotes de muestras y en concentraciones inferiores al 0,1 %.

Los resultados obtenidos en esta serie de experiencias, se indican en la Tabla VI; los valores consignados en las columnas 6, 7, y 8 demuestran que el método estudiado permite obtener resultados reproducibles dentro del 2 %, comparables con los de otros métodos

gravimétricos. La pequeña cantidad de sílice que acompaña al sulfato amónico hexafluorico en la primera precipitación no constituye interferencia, pues queda retenida en el filtro cuando el precipitado se disuelve con ácido clorhídrico (1 + 1). El berrillo obtenido por dicha sílice (columna 5, Tabla VI) carece de significado si se tiene en cuenta la precisión del método.

TABLA VI

APLICACION DEL METODO AL ANALISIS DE MINERAL BERILIO

MUESTRA Nº	Berilio mg	Residuo insoluble mg (a)	OBe en la muestra mg	OBe en residuo insoluble mg	OBe en muestra %	Promedio	Ley mineral analizada por otros métodos
1	260.7	1.7	26.1	0.053	10.85	10,89 %	10,92 % (b)
1	265.1	0	26.5	0	10.86		
1	253.6	1.3	27.2	0.028	10.82		
1	262.2	1.2	26.7	0	10.92		
1	259.4	10.6	26.3	0.062	10.90		
1	267.9	10.2	26.1	0	10.90		
2	254.1	4.9	26.7	0.0	11.38	11,37 %	11,40 % (c)
2	268.1	4.4	27.9	0.030	11.38		
2	261.2	6.2	26.3	0.066	11.36		
2	263.0	0	26.4	0	11.50		
2	261.4	0	26.3	0	11.36		
2	260.2	4.9	26.3	0.068	11.39		
2	260.8	4.4	26.2	0.020	11.50		
2	260.1	4.4	27.9	0.027	11.30		
2	262.1	0.8	26.3	0.031	11.35		
3	262.0	10.1	26.2	0.014	10.85	10,51 %	10,70 % (d)
3	261.4	0	26.1	0	10.85		
3	251.4	12.7	26.4	0.0	10.60		
3	254.5	10.5	26.5	0.095	10.53		
3	251.5	1.3	26.1	0	10.50		
4	263.0	4.7	26.4	0	10.85	10,90 %	11,06 % (a)
4	263.9	13.7	27.1	0	10.85		
5	251.0	2.4	26.9	0	11.22	11,22 %	11,26 % (a)
5	259.9	2.9	27.9	0	11.22		

Referencias:

- (a) Residuo remanente en el filtro luego de la disolución del fosfato amónico berílico (la. precipitación).
- (b) Sinterización con carbonato de sodio, insolubilización de la sílice y precipitación como fosfato amónico berílico.
- (c) Fusión con hidróxido de potasio, volatilización de la sílice y precipitación como fosfato amónico berílico.
- (d) Fusión con carbonato de sodio, insolubilización de la sílice y precipitación como hidróxido de berilio.

III. CONCLUSIONES

1. Resulta factible la determinación de berilio en mineral berilo mediante el ataque de la muestra con carbonato de sodio anhidro y la precipitación directa como fosfato amónico berílico en presencia de un agente complejante de las interferencias, sin separar previamente la sílice.
2. La sinterización se realiza en forma satisfactoria con carbonato de sodio anhidro en la proporción de 2,2 de carbonato a 1 de mineral (en peso) y dura 2,5 horas a una temperatura de $520 \pm 10^\circ\text{C}$. Ambas condiciones, temperatura y relación de carbonato de sodio a berilo, son críticas cuando se desea que el producto del ataque se disuelva completamente en ácido sulfúrico diluido.
3. En medio bufferizado, y utilizando un agente secuestrante de impurezas (método de HURN, KREMER y LE BERQUIER (13)) la presencia de cloruro de amonio en concentraciones del orden de 5 g por 100 ml de solución disminuye en forma notable la solubilidad del fosfato amónico berílico.
4. La cantidad de berilio retenida en solución por el agente complejante, cuando éste se encuentra en concentraciones del orden de 0,375 % y la precipitación se realiza a pH 5,50 en medio bufferizado y en presencia de cloruro de amonio, es, en promedio, de $(0,44 \pm 0,04)$ %.
5. La presencia de ión sodio aportado por el agente complejante (sal disódica del ácido etilendiamino-tetraacético) en concentración de 0,062 g por 100 ml de solución trae como consecuencia la impurificación del pirofosfato de berilio en proporciones menores del 0,1%.

6. El aumento de la concentración de ión fosfato precipitante tiene los siguientes efectos:

- a) Acortamiento del tiempo de digestión necesario para transformar el precipitado gelatinoso en granular.
- b) Disminución de la solubilidad del fosfato amónico berílico.
- c) Aumento de la relación molar P_2O_5/Be en el pirofosfato de berilio.
- d) Aumento de la recuperación del berilio.

Variaciones del orden de 0,5 ml de solución de fosfato monoamónico al 20 % en un volumen de 200 ml pueden llegar a provocar variaciones del orden del 1% en la relación molar y en la recuperación del berilio cuando se trabaja con cantidades correspondientes a 30 mg de óxido de berilio.

7. La variación de pH en el intervalo comprendido entre 5,00 y 7,00 inclusive afecta solo ligeramente a los valores de la relación molar, la recuperación de berilio y la solubilidad del fosfato amónico berílico. A valores menores de pH (4,5) se registra un aumento considerable de la solubilidad acompañado de una disminución en la recuperación de berilio.

8. El tiempo de digestión necesario para que el precipitado llegue a la forma granular es función del orden de agregado de reactivo precipitante, acortándose considerablemente cuando el fosfato monoamónico se agrega después de ajustado el pH. La presencia de sílice en la solución alarga solo ligeramente dicho tiempo de digestión.

9. La técnica resultante de estas conclusiones ensayada en berilos procedentes de varias regiones del país, ha permitido obtener buena reproducibilidad de resultados (desviaciones máximas menores

del 2f). Estos concuerdan también, dentro del 2f, con los obtenidos con otros métodos por diferentes operadores.-

IV. TÉCNICA PROPUESTA PARA ANÁLISIS DE

BERILIO

A. APARATOS Y REACTIVOS.

(Ver Sección I - A).

B. TÉCNICA

Pesar aproximadamente 0,250 g (contenido \approx 27 mg de óxido de berilio) de mineral molido a malla 200 y mezclar hasta homogeneización completa con 2,2 veces su peso de carbonato de sodio anhidro, en un crisol de platino; colocarlo en una mufla a $820 \pm 10^{\circ}\text{C}$ durante 2,5 horas, dejando el crisol destapado.

Disgregar la pastilla (se separa fácilmente del crisol) en 200 ml de agua destilada caliente con ayuda de una varilla de extremo aplana-
do. Agregar 4 ó 5 ml de ácido sulfúrico (1 + 1), lavando el crisol, y calentar a ebullición moderada, agitando y deshaciendo las partículas de mayor tamaño con ayuda de la varilla. Se consigue de esta manera una disolución prácticamente total de la muestra, quedando en algunos casos pequeños flóculos de sílice que no interfieren en el análisis.

Dejar enfriar y agregar 7,5 ml de solución de Versene (0,75 g), 10 ml de solución de fosfato monomónico (2 g) y 20 ml de solución de cloruro de amonio (5 g) y llevar el pH a \approx 2,5 con hidróxido de amonio concentrado. Agregar 50 ml de solución de acetato de amonio (7,5 g), con lo cual el pH llegará a un valor de $5,50 \pm 0,15$. Llevar a ebullición incipiente, dejar 1 hora en digestión a $80-90^{\circ}\text{C}$ y 2 horas a temperatura ambiente.

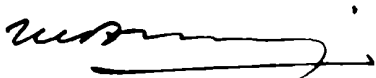
Filtrar por papel Whatman N° 44, lavando con 30 ml de solución de lavado. Disolver el precipitado en el filtro con 30 ml de ácido clor-

hídrice (1 + 1) caliente, recogiendo el líquido, en el mismo vaso en que se efectuó la primera precipitación.

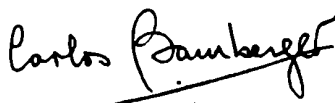
Agregar a esta solución 7,5 ml de solución de Versene (0,75 g) y neutralizar con hidróxido de amonio concentrado hasta $\text{pH} \approx 2,5$. Agregar 50 ml de solución de acetato de amonio (7,5 g), con lo que el pH alcanzará un valor de $5,50 \pm 0,15$, y luego 1,72 ml de solución de fosfato monomónico (3^{4+} mg), agitando constantemente. Llevar a ebullición incipiente y dejar 3 horas en digestión a $80-90^{\circ}\text{C}$ y 12 horas a temperatura ambiente.

Filtrar por papel Whatman No 4⁴; lavar cuidadosamente el vaso con ayuda de vigilante y 30 ml de solución de lavado ^(a).

Calcinar a constancia de peso a 1000°C con las precauciones necesarias para obtener un pirofosfato de berilio libre de carbono.-



DR. MARTIN B. CRESPI



(a) En caso que aún quedara material adherido al vaso, se recomienda proceder según se describe en la Parte II - D.-

V. BIBLIOGRAFIA

- 1) Airolati, R.
Contributo alla determinazione del berillio come piracatoato
Ann. Chim. (Roma) 51, 476-490, (1951).
- 2) Aguiló Ferrer, A.
Comunicación personal.
- 3) Bailar, J. (Editor)
Chemistry of Scandium Group
Reinhold N.Y., pag. 223 y sig. (1956)
- 4) Barbosa, F. L. de Freitas.
Resaca de berilo pela fluorimetria (no testes de cura de urso)
Investigação Químico-Analítica, Boletim 17, p. 67, (1953)
Ministerio de Agricultura - Brasil.
- 5) Catorcio, J. A.
Análisis químico de mineral berilo
Anales de la Dirección Nacional de Química, año V, nº 10, 39 (1952)
- 6) Charlot, G. y Bénier, D.
Analyse quantitative minérale
Paris (1955), pg. 421.
- 7) Duval, G.
Traité de Microanalyse Minérale
Presses Scientifiques Internationales (1954), Tome 1, Chapitre XIV.
- 8) Gmelin
Handbuch der anorganischen Chemie-Beryllium
System number 26, 8a. ed., page 134 (1936)
- 9) Loc. cit. pág 91-100.
- 10) Gupta A. K. S.
Estimation of beryllium -II) Rapid gravimetric method for its estimation in beryll.
J. Indian Chem. Soc. 35, 725-7 (1957)
- 11) Raymond, Garrison and Hamilton.
Carrier free isotopes from synthetic targets
III. Preparation and isolation of Be⁷ from Mg.
The Journal of Chem. Phys. 11, 1695 (1943)

- 12) Bagnet, J.L. y Aguiló Ferrer, A.
Determinación gravimétrica de berilio con p-nitrobenzoato de sodio
Conferencia Internacional de Ginebra, 2, 369 (1957).
- 13) Buró, J., Bremer, M., et Le Berquier, F.
Passage gravimétrico rápido de berilio en los berilos
Analyt.Chim.Acta 2, 37 (1952)
- 14) Jilek, A. y Kota, J.
Z.anal. Chem. 87, 422-37 y 88, 345 (1932)
(citado en: Organic Reagents used in Quantitative Inorganic Analysis, by W.Fredinger, Elsevier (1940), pag. 184-5)
- 15) Kalthoff, I. y Sandoll, E.
J.Am. Chem. Soc. 50, 1900 (1928)
(loc. cit. pg. 110)
- 16) Korenman, I. Frum, F. and Tsyganikova, G.
The Solubility product for beryllium hydroxide
Zhur.Obshchei. Khim. 26, 1558-60 (1956)
- 17) Möser, L. y Singer, J.
Monatsh 51, 673-87 (1927)
(citado en: C.A. 22, 742 (1928))
- 18) Osborn, G.H.
Factors affecting sodium carbonate fusion of beryl.
Analyst 72, 475 (1947)
- 19) Otsuka Noshiji
Studies on separation of Beryllium from beryl.
J.Soc. Chem. Ind., Japan 46, 135-8; 140-2 (1943)
- 20) Pickup, R.
A Chemical test for distinguishing beryl from quartz and feldspar
Colonial Geol. and Mineral Resources (Brit.) 2, 129-31 (1951)
- 21) Práhl, R. y Kucharsky, J.
Coll. Czech. Chem. Comm. 15, 132-46 (1950)
(citado en: C.A. 45, 3286 c (1951))
- 22) The Mita Titration
(Nature and Method for point detection)
J.F.Baker Chemical Co.- New Jersey (1957)

23) Shorton, W. H. Jr.
Ann. Ent. Soc. 37, 407-14 (1944)
(cited in: S.A. 1, 2326 (1944).)
