

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA



DETERMINACION DE LITIO EN MICAS

334

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Ingeniero Químico Metalúrgico
P R S E E N T A

ALEJO A. OLIVA GONZALEZ



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

PRESIDENTE PROFRR.	OTHON CANALES VALVERDE
VOCAL PROFRR.	ALBERTO OBREGON PEREZ
SECRETARIO PROFRR.	MARTHA RODRIGUEZ PEREZ
1er. SUPLENTE PROFRR.	JORGE MENCARINI PENICHE
2o. SUPLENTE PROFRR.	CARLOS ARANGO SOLORZANO

- o -

Sitio donde se desarrolló el tema:

INSTITUTO DE GEOLOGIA

Nombre completo y firma del sustentante:

ALEJO A. OLIVA GONZALEZ _____

Nombre completo y firma del asesor del tema:

ALBERTO OBREGON PEREZ _____

ESTE TRABAJO LLEVA ESPECIAL DEDICACION:

A mis queridos padres JOSE LUIS OLIVA RODRIGUEZ y
MARUCA G. de OLIVA, por haberme enseñado a pensar
con verticalidad y porque con sus ejemplos y sa-
crificios contribuyeron a lograr una meta en mi
vida.

A mi esposa MARIA ELENA, por su colaboración,
aliento y comprensión en los momentos críticos -
de mis estudios.

A mi hija MONIKA CYNTHIA, con mucho amor.

A mis hermanas:

GIOCONDA DE MIGUEL ANGEL

JOSEFITA ORTIZ DE DOMINGUEZ

MELBA

MYRNA

MANIA EUGENIA

A mi hermano JOSE LUIS

A mi tía TITA GONZALEZ

A mis cuñados AGUSTO INCLER y LEONTE LOAISIGA

A mis sobrinos KATHIA, TITO y JORGITO

A los MAESTROS de nuestra Facultad que día con día dejan constancia de la gran voluntad que los mueve en la noble labor de guías.

Al estimado Ing. ALBERTO OBREGON PEREZ, quien con sus atinadas observaciones supo guiarme en el desarrollo de este trabajo.

A los compañeros y amigos:

PEDRO REVILLA

PEDRO TABLADA

FELIPE REVILLA

GUILLERMO TAPIA

ANDRES ALVARADO

IGNACIO VILLA

ADALBERTO CALDERON

AURELIO TORREZ y Fam.

ALEJANDRO REVILLA y Fam.

A todos ofrezco realizar mis mejores esfuerzos para desarrollar la profesión con toda honestidad y hacerme útil a la sociedad. POF, 201000

(87 01)

I N D I C E

INTRODUCCION pag. 4

CAPITULO I pag. 5
Generalidades del Litio.

CAPITULO II pag. 23
Química Analítica del Litio.

CAPITULO III pag. 39
Generalidades sobre Mica.

CAPITULO IV pag. 50
Aparatos empleados en los Análisis.

CAPITULO V pag. 64
Datos Experimentales.

CONCLUSIONES pag. 75

BIBLIOGRAFIA pag. 77

I N T R O D U C C I O N

La demanda mundial del litio en sus cuatro facetas: metal, compuestos, aleaciones y minerales, se ha incrementado notablemente debido a su importancia real, radicada en que sus propiedades intrínsecas han evolucionado varias ramas científico-industrial, como son: Farmacología, Cerámica y Electrónica entre otras; y en su capacidad para, unido con otros elementos, brindar mezclas que han significado un avance en la metalurgia. Esto ha motivado estudios exhaustivos de los métodos para su obtención e industrialización.

Los minerales en que el litio se encuentra en forma natural son fosfatos y silicatos complejos (micas). Debido a la complejidad de dichos minerales, los métodos para su identificación, cuantificación y separación resultan costosos y lentos.

El propósito de productores e industriales es lograr óptimos resultados empleando la menor cantidad posible tanto de tiempo como de reactivos. En tal caso se emplea la flamometría y absorción atómica, para comprobar que son métodos analíticos idóneos para detectar y medir la proporción de litio en la mica.

En México (Oaxaca y Baja California) existen grandes depósitos de mica, lo cual ha significado otro de los factores que han motivado este estudio.

CAPITULO I

GENERALIDADES DEL LITIO

El litio (Li) del griego Lithos: Pétreo, fue descubierto por Arfvedson en 1817 en un análisis del mineral petalita, le fue dado ese nombre porque estaba limitado el reino mineral. Es el más alcalino de los metales y aunque escaso se encuentra ampliamente distribuido; se ha detectado en más de 40 minerales y huellas se han identificado en plantas, leche, sangre y en casi todas las -- aguas minerales de los manantiales. Nunca se encuentra libre, y -- tiene un contenido en la corteza terrestre de $6.5 \times 10^{-3}\%$.

El litio fue aislado por primera vez en 1855, consiguiéndolo Bunsen y Matthiessen por electrólisis del cloruro de litio fundido. En 1862, Troost pudo obtenerlo por vía química descomponiendo por el carbón el carbonato de litio y algo más tarde Warren haciendo reaccionar el hidróxido de litio con magnesio. Modernamente -- Patten y Mott han aislado el elemento electrolizando la disolución de cloruro de litio en piridina, acetona y alcohol amílico, -- con rendimiento más aceptable que en la electrólisis por fusión, aunque ésta sigue empleándose en la industria.

El peso atómico del litio fue determinado por Richards, en -- una conversión del cloruro de litio en perchlorato de litio y en -- cloruro de plata; su valor de 6.94 es aceptado en la actualidad. Su número atómico 3 y valencia 1.

Propiedades Físicas

El litio en estado puro es un elemento de color blanco argentino, pero que por la acción del aire húmedo toma rápidamente color gris azulado. Entre sus propiedades físicas son notables: su peso específico de 0.537, por lo cual es el más ligero de todos los elementos llamados metales, así como de todos los cuerpos sólidos; su ductilidad, puede estirarse en hilos y extenderse en planchas del grueso de un papel; el alto calor específico (capacidad calorífica); extenso margen de temperatura de la fase líquida; alta conductividad térmica y baja viscosidad.

Propiedades físicas del litio metálico

Propiedad	Temperatura (°C)	Unidades Métricas
Densidad	20	0.534 g/cm ³
Calor de fusión	179	105.2 cal/g
Calor de vaporización	1517	4.680 cal/g
Viscosidad	200	5.62 milipoises
Tensión de vapor	727	0.76 mm
Capacidad calorífica	100	0.9 cal/(g)(°C)
Resistividad eléctrica	0	1.34 microhmios-cm
Tensión superficial	200-500	Unas 400 dinas/cm
Punto de fusión	179	
Punto de ebullición	1517	

Configuración electrónica externa: $1s^2, 2s^1$

Radio iónico = 0.60 A

Volumen atómico = $12.97 \text{ cm}^3/\text{átomogramo}$

Electronegatividad (escala Pauli) = 1.0

Estado de oxidación: +1

Dureza (escala Mohs) = 0.6

Color de llama: carmín

Propiedades químicas

Reacciones inorgánicas.- El litio reacciona:

Con el oxígeno para formar el monóxido (Li_2O) y el peróxido (Li_2O_2).

Con el nitrógeno a la temperatura ambiente para formar un nitruro negro, el Li_3N ; es el único metal alcalino que reacciona con este elemento.

Con el hidrógeno a unos 500°C para formar el hidruro de litio, LiH ; es el único metal alcalino que forma un hidruro suficientemente estable para ser fundido sin descomponerse.

Con el carbón en caliente para dar lugar al carburo, Li_2C_2 .

Con los halógenos a temperaturas elevadas formando haluros con emisión de luz.

Con el amoníaco a 400°C formado la amida, LiNH_2 .

Con el Cl, Br, I, en caliente, con producción de llama.

Con el monóxido de carbono (CO) obteniéndose carbonilo de litio (LiCO), un producto bastante inestable.

Los ácidos diluidos no lo atacan y puede alearse con otros metales.

Reacciones Orgánicas.- Aunque el litio no reacciona con los hidrocarburos parafínicos experimenta reacciones con alquenos arilados y con dienos. También reacciona con compuestos acetilénicos, formando acetiluros de litio, los cuales son importantes en la síntesis de la vitamina "A". Reacciona con los alcoholes formando alcoholatos de litio, LiOR, con liberación de hidrógeno. El litio se une a los compuestos carbonílicos tales como aldehidos y cetonas, dando lugar a un compuesto de adición como producto intermedio, el cual puede hidrolizarse pasando a alcohol. El litio también puede emplearse con amoníaco y aminas para efectuar reducciones típicas de varios compuestos orgánicos, como la reducción de hidrocarburos aromáticos o monoolefinas.

Minerales del litio

En la naturaleza el litio es un elemento que se encuentra en cantidades moderadas y siempre combinado formando diversas especies geológicas, principalmente silicatos y fosfatos. Entre los más importantes minerales del litio tenemos los siguientes:

Mineral	Fórmula	(%Li ₂ O)
Petalita	Li(AlSi ₄ O ₁₀)	1.97-4.15%
Espodumena	Li(AlSi ₂ O ₆)	2.96-7.6 %
Lepidolita	Si ₃ O ₉ Al ₂ (LiK) ₂ (F,OH) ₂	1.43-6.16%
Zinnwaldita	KFeLi ₂ (H) ₂ AlSi ₃ O ₁₀	1.14-5.03%
Litiofilita	MnLi(PO ₄)	8.59-9.25%
Trifilita	FeLi(PO ₄)	7.91-9.36%
Ambligonita	AlLi(F,OH)PO ₄	7.12-9.88%
Moscovita	K ₄ Li ₆ Al ₆ (F ₅ ,OH,O)(AlSi ₃ O ₁₀)	
Litiofosfato	Li ₃ (PO ₄)	

Extracción de metalúrgica del litio

El porcentaje de litio contenido en la corteza terrestre ha sido estimado en cerca de 0.007% y de los minerales conocidos con contenido lítico, solamente cuatro interesan para la obtención del metal o de sus compuestos: espodumena, lepidolita, ambligonita y petalita.

La riqueza de los minerales de litio se expresan normalmente en forma de tanto por ciento de óxido de litio (Li₂O) y el 1% de Li₂O, permite la explotación de una mena. Las menas más importantes contienen de 1-3% de Li₂O; las menas vírgenes raramente contienen hasta un 6%. Los minerales de litio se encuentran en Li₂O, desde 1-3% hasta 4-6%, por separación mediante la gra-

vedad, empleando líquidos densos no acuosos y por flotación.

Para concentrar y aislar el litio de los minerales se usan -- dos procesos: ácido y alcalino.

En los procesos ácidos el mineral espodumeno se calienta primeramente en un horno a $1000-1100^{\circ}\text{C}$. para transformar el espodumeno alfa, que se presenta en estado natural, en espodumeno beta, forma cristalina más frágil, menos densa y fácilmente atacada por los ácidos. El mineral se tuesta entonces en un segundo horno con exceso de ácido sulfúrico. La lixiviación con agua de los productos del horno da sulfato lítico, el cual se trata con carbonato sódico para obtener el carbonato lítico. El carbonato se convierte en cloruro por reacción con ácido clorhídrico.

En el proceso alcalino el mineral espodumeno o la lepidolita se pulverizan y se calcinan con tres partes aproximadamente de piedra caliza por cada parte de mineral de litio a 900°C . La lixiviación con agua del producto del horno da lugar a un hidróxido lítico el cual se convierte en cloruro por reacción con el ácido clorhídrico. El cloruro de litio seco es la substancia base para la obtención de litio metálico por electrólisis.

La preparación del litio en el laboratorio se efectúa úni-

camente como estudio de su obtención industrial. Se emplea una cuba electrolítica formada por un crisol de porcelana, calentado mediante un mechero Bunsen y dispuesta en un circuito eléctrico, alimentado por una corriente de 12 voltios y 100 amperios. Se funden en el crisol unos 150 g. de cloruro de litio seco con 150 g. de cloruro de potasio (que tiene por objeto rebajar el punto de fusión del primero) y se regula la temperatura de manera que la masa se mantenga justamente líquida durante la experiencia. El electrodo positivo es un carbón de lámpara de arco de 0.8 cm. de diámetro y el cátodo es un alambre de hierro de 3 mm. de diámetro, rodeado por un tubo de vidrio, el alambre sale por debajo unos 3 mm. Se cierra el circuito y se regula el reóstato de manera que el amperímetro marque de 6-10 amperios, empezando la electrólisis. Entonces el litio metálico liberado va acumulándose entre el cátodo y el tubo de vidrio en tanto la reacción se desarrolla suavemente, mientras el desprendimiento intenso del ánodo, de cloro, no ponga en agitación la masa. De vez en cuando se observa que en el ánodo se forma arco porque se acumula alrededor del carbón una capa de cloro gaseoso que lo aísla, disminuyendo la intensidad de la corriente; si esto ocurre debe interrumpirse ésta momentáneamente con lo cual desaparece dicha irregularidad. Pasada media hora se observa que se ha separado bastante litio; se saca el cátodo junto con el tubo de vidrio de la masa fundida, po -

niendo debajo una cuchara de hierro para que no caiga el elemento, y se introduce todo en petróleo. Después que se ha enfriado se saca cuidadosamente mediante un cuchillo el litio obtenido, cuyo peso es aproximadamente el 70% de la cantidad teórica que correspondería por el gasto de corriente efectuado, teniendo en cuenta que a cada amperio-hora le corresponden 0.262 g. de li-tío metálico.

La obtención del litio en la industria se verifica esen -cialmente de la misma manera. Concentrados los minerales de litio por flotación y obtenido el cloruro de litio por los procesos anteriormente descritos, se mezcla este cloruro con KCl, de modo que su composición corresponda alrededor de una molécula y media de cloruro de potasio por cada molécula de cloruro de litio; así se mantiene el punto de fusión alrededor de 400°C . El litio obtenido por electrólisis de la mezcla de las sales citadas contiene siempre una pequeña cantidad de potasio que oscila entre 1-4 por 100; por esta causa otros autores recomiendan electrolizar una mezcla de bromuro de litio con 10-15% de LiCl, en cuyo caso el punto de fusión es de 520°C . y el litio obtenido está exento de impurezas.

La Lithium Corporation, utiliza una célula que permite una producción diaria de 40 kgs. de metal; cátodo de acero, ánodo - de grafito, corriente de 8000 amperios y de 6-6.5 voltios; tem-

peratura del baño 410°C con una mezcla en las sales de litio y potasio de iguales proporciones y un rendimiento en la operación de 85%.

Consideraciones geológicas.

En la tabla siguiente se indica el contenido en litio de varias clases de rocas ígneas. Los valores demuestran que el litio tiende a concentrarse en los últimos productos de la cristalización del magma en particular en las rocas graníticas. Sin embargo el grado de enriquecimiento no aumenta con regularidad, como sucede por ejemplo en el caso del sodio. El litio se concentra también en las sienitas ordinarias y en las nefelitas pero el grado de enriquecimiento en estas rocas es menor que en los granitos. Los sulfuros magmáticos carecen por completo de litio.

Contenido de litio en las rocas ígneas.

<u>R o c a</u>	<u>Li (g/ton)</u>
Dunita	2.3
Anortosita	0.9
Piroxenita	0.7
Rocas volcánicas	7.4

Gabros	9.7
Andesitas	15.2
Granitos	179.4
Greisen ⁺	1380
Liparitas	33.6
Sienitas nefelínicas	23.5
Fonolitas	31.7
Rocas básicas	75
Rocas ácidas	70
Ditroita	506

+Variedad del granito originada por neumatolisis endógena, con pérdida del feldespato, y -compuesta casi exclusivamente de cuarzo y mica fluorífera y litinífera.

El litio difiere notablemente de los otros metales alcalinos en su dificultad a entrar en las estructuras de los feldespatos. Los feldespatos potásicos y las plagioclasas que se forman durante el estadio principal de la cristalización suelen carecer de litio y a pesar de que este metal forma a veces minarales independientes en las pegmatitas no se ha encontrado nunca que forme un feldespato en ellas y un contenido superior a 5 g/ton de Li en un feldespato es excepcional; pero se han detectado hasta 1.2% de Li en la microclina de las pegmatitas de espodumeno.

Los análisis efectuados en las ditroitas y sus minerales indican distribución del litio entre los diversos minerales; estos valores demuestran que los componentes ligeros o sea los feldespatos, la nefelina, etc., son muy pobres en litio y que éste se encuentra en los componentes oscuros, lo que constituye la regla general para la distribución del litio en los minerales de las rocas ígneas. Schiebold (1951) ha demostrado que el litio no puede formar una estructura feldespática por razones termoquímicas. Aunque la composición química de una solución o un fundido que contenga litio permita la formación de un feldespato de litio por cristalización, no ocurre esto, sino que cristaliza en su lugar el piroxeno de litio, espodumeno $\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ o la pétalita $\text{LiAl}(\text{Si}_4\text{O}_{10})$. La composición del primero es parecida a la de los feldespatos, pero el último es un tectosilicato, que difiere por su estructura de los feldespatos.

Compuestos del litio

Carbonato de litio (Li_2CO_3).- Es un polvo cristalino blanco, obtenido cuando una solución concentrada de cloruro se mezcla con una solución de carbonato de amonio, en caliente. Es más soluble en presencia de sales de sodio y de potasio y aún más en presencia de sales de amonio. Se disocia completamente cuando se calienta a 780°C . en una corriente de hidrógeno. Es la más importante

de las sales de este metal, porque es fácil de purificar y además se utiliza para la obtención de otras sales del mismo metal tanto orgánicas como inorgánicas.

Cloruro de litio (LiCl). Se obtiene directamente de los minerales del litio, en forma de silicatos o fosfatos naturales estos minerales. Se prepara añadiendo carbonato lítico puro finamente dividido a ácido clorhídrico. Por concentración de la solución y posterior enfriamiento a temperatura ambiente, cristaliza con una molécula de agua, que pierde fácilmente cuando se calienta por encima de los 100°C . Es fácilmente soluble en alcohol, en una mezcla de alcohol y éter, en alcohol amílico y en piridina; es muy higroscópico y se hidroliza cuando se concentra su solución acuosa.

Bromuro de litio (LiBr). Se prepara agregando carbonato lítico puro a una solución de ácido bromhídrico en exceso y neutralizado con amoniaco. Cristaliza por enfriamiento de una solución acuosa saturada y caliente; los cristales son cúbicos, blancos monohidratados y pueden hacerse anhidros calentando con cuidado a $140-160^{\circ}\text{C}$.

Yoduro de litio (LiI). Se prepara añadiendo carbonato lítico finamente dividido a una solución acuosa de ácido yodhídrico puro

dejando ácido en exceso y neutralizado con amoniaco. Cristaliza en forma de cubos blancos finos, que al secarse por el calor - se vuelven amarillos por separación de yodo libre; esta tendencia se evita en gran parte calentando con cuidado los cristales húmedos en fuerte vacío.

Hidruro de litio (LiH). Se forma por la combinación directa de litio con el hidrógeno a la temperatura del rojo; la reacción comienza a 440°C . y es completa a los 700°C . Se obtiene en forma de cristales opalinos cúbicos o en forma de agujas, según las condiciones en que se realiza la cristalización. Cuando son puros los cristales tienen color blanco pero bastan vestigios de impurezas metálicas para que produzcan ligera coloración azul o lavándula. Por electrólisis del hidruro de litio fundido se deposita litio en el cátodo y se desprende hidrógeno en el ánodo. Es un reductor muy potente.

Nitrato de litio (LiNO_3). Se prepara añadiendo carbonato lítico puro a una solución diluida de ácido nítrico. Se evapora la solución a sequedad, se sigue calentando hasta 200°C . en el vacío y resulta la sal anhidra en forma de un polvo blanco y cristalino.

Nitrito de litio (LiNO_2).-- Se prepara por la reacción del nitrito de plata con el cloruro de litio y también por la reacción del nitrito de bario con el sulfato de litio. La sal se separa de su solución acuosa concentrada en forma de monohidrato, del cual puede obtenerse la sal anhidra secándola con cuidado al vacío. Es una sal blanca en forma de cristales aciculares y muy soluble en agua.

Oxido de litio (Li_2O).-- Se obtiene calentando hidróxido lítico puro a 800°C . en un fuerte vacío. Se forma fácilmente por oxidación del metal calentando éste a unos 200°C . en atmósfera de oxígeno seco. Se disuelve lentamente en el agua con desprendimiento de calor. No es reducido por el hidrógeno, el carbón o el monóxido de carbono y el oxígeno no lo convierte en peróxido.

Hidróxido de litio (LiOH).-- Se forma fácilmente por la acción del agua sobre el litio. En escala industrial puede prepararse añadiendo una solución de hidróxido de bario en ligero exceso a una solución de sulfato de litio o por la reacción de una suspensión acuosa de carbonato lítico finamente dividido e hidróxido cálcico en exceso. En cualquiera de los dos métodos se filtra la papilla caliente y por concentración y enfriamiento de la solución clara cristaliza el hidróxido de litio en for-

ma de cristales aciculares gruesos, de color blanco, que contienen una molécula de agua. Calentando por encima de 100°C . - en el vacío o en aire exento de dióxido de carbono se transforma en hidróxido anhidro.

Sulfato de litio (Li_2SO_4). Se obtiene tratando alguno de los minerales de litio con ácido sulfúrico o con algún sulfato. De la solución acuosa neutra concentrada y enfriada a la temperatura ordinaria, cristaliza el monohidrato del sulfato lítico, sal muy estable, que necesita calentarse a 130°C . para que -- pierda su molécula de agua y se obtenga la sal anhidra en forma de pequeños cristales brillantes que son higroscópicos.

Sulfito de litio (Li_2SO_3). Se prepara haciendo pasar anhídrido sulfuroso por una suspensión acuosa de carbonato de litio. Es bastante soluble en agua, menos soluble en alcohol y poco soluble en éter.

Usos del litio

Las aplicaciones industriales del litio han aumentado considerablemente existiendo diversos usos para el metal, sus aleaciones, compuestos y minerales.

Por su reactividad, suavidad y falta de resistencia, el litio no tiene usos estructurales pero tiene diversas aplicaciones como constituyente menor en aleaciones. Endurece al plomo; una adición de 0.05% aumenta las características mecánicas de este metal. Hace al aluminio apto para el temple, además forma con éste metal el esclerón que es una aleación con 0.1% de litio parecida al duraluminio. Hace al magnesio más resistente a la corrosión. Añadido a la fundición gris favorece la formación del grafito esferoidal. Es un desoxidante y desulfurante principalmente para el cobre. Es usado como catalizador en la manufactura del hule sintético. Es un reductor en la producción de uranio reduciendo los compuestos de este metal e igualmente en la producción de titanio por reducción del tetracloruro de titanio. Se utiliza para remover el nitrógeno de los gases inertes tales como helio. La combinación de su bajo peso y su alto potencial de oxidación lo hacen interesante en el desarrollo de la electroquímica, así como en la galvanización de células de alta energía. En la industria de la energía atómica sirve para la fabricación del tritio que es usado en la bomba de hidrógeno y mezclas de litio entran en la composición de combustible propulsor de cohetes. Se usa como catalizador en la síntesis de vitaminas.

Las principales ramas de la industria que utilizan este

metal o sus compuestos son: Cerámica (incluyendo vidrios), electrónica, lubricantes, acumuladores, aire acondicionado, soldadura, farmacia, metalurgia.

Entre los usos más importantes del litio es en la forma de estearato de litio como espesante para grasas lubricantes. Las grasas que lo contienen combinan su dificultad de ataque por el agua, con la resistencia a las altas temperaturas y -- sus buenas propiedades a bajas temperaturas. Estas grasas están conquistando el mercado de grasas para automóviles.

En la cerámica se emplean los compuestos del litio en la preparación de esmaltes para porcelana y también como fundente.

Otras aplicaciones son: El bromuro de litio se usa para controlar la humedad en el acondicionamiento de aire; también se usa en medicina como sedante igual que el yoduro de litio que se usa para tratar la artritis reumatoide. El hidróxido de litio se añade para mejorar la duración y aumentar el rendimiento en los acumuladores alcalinos conocidos como células Edison. El cloruro y el fluoruro de litio se utilizan en soldadura y como fundentes; las aleaciones litio-cobre y litio--plata, se emplean para soldaduras autofundentes. El perclora-

to de litio ha sido sugerido como un oxidante para mezclas -- propulsoras sólidas utilizadas en cohetes, ya que ofrece un porcentaje de oxígeno disponible mayor que cualquier otro perclorato debido al bajo peso atómico del litio.

La petalita se usa en cerámica para controlar la resistencia de calentamiento. La lepidolita reduce la viscosidad modifica el coeficiente de expansión, incrementa la resistencia y reduce el peso del vidrio. Este vidrio se usa en faros de automóviles y aeroplanos, en bulbos de radio, televisión y radar, en algunos tubos de neón y en otros vidrios especiales.

C A P I T U L O I I

Q U I M I C A A N A L I T I C A D E L L I T I O

Detección e identificación

Para la identificación del metal litio en una muestra, es necesaria una tediosa separación preliminar que involucra sucesivas precipitaciones de metales pesados con ácido sulfhídrico y sulfuro de amonio y luego es menester realizar la separación de todo el grupo alcalino; la solución resultante aún contiene sales de magnesio y de amonio que es necesario sean eliminadas. El magnesio es removido por precipitación con 8-hidroxiquinolina, luego se evapora la solución a sequedad y el amonio es expelido por ignición. El residuo es disuelto en agua sirviendo como base para los diferentes métodos identificativos del grupo de los metales alcalinos. En la solución los metales alcalinos se encuentran en forma de cloruros y a partir de ella hay diversos métodos para la identificación o detección del litio. Los mas usados son:

a) El estearato lítico, como los estearatos de otros metales alcalinos, es apenas soluble en alcohol isoamílico; sin embargo puede ser usado para identificar el litio en presen--

cia de otros metales alcalinos. La sensibilidad del método es de 25 microgramos de litio en 1 ml. de solución.

Procedimiento. Se prepara un reactivo por disolución de 2 g. de estearato amónico en 100 ml. de alcohol isoamílico ó 0.55 g. en 100 ml. de 2-etilhexanol. A la solución de los cloruros alcalinos se le agrega alcohol amílico caliente ó 2-etilhexanol y luego el reactivo en proporción de 2.5 veces del volumen de la solución alcohólica, esto a temperatura ambiente. El precipitado señala la presencia de litio.

b) Las sales de litio forman un precipitado amarillento, LiKFeIO_6 , con soluciones alcalinas de periodato férrico; otros metales alcalinos no interfieren y la sensibilidad del método es de 5 microgramos de litio en 1 ml. de solución.

Procedimiento. Diluir con agua una cantidad apropiada de cloruros alcalinos a 50 ml., agregar 3 ml. de solución de cloruro férrico al 10% y luego diluirla a 100 ml. con una solución de hidróxido de potasio 2N. Neutralizar la solución y en un tubo de ensaye que contiene 2 g. de la sal y 10 ml. de una solución de hidróxido de potasio 2N. agregar una gota de la solución neutralizada y una gota de periodato de potasio y ca

lentar la mezcla a 45-50°C. La presencia de litio se indica por la formación inmediata de precipitado.

c) Este ensayo ayuda a la formación de un complejo insoluble de periodato lítico; el sodio y el potasio en cantidades de 100 veces el total del litio no interfieren. La sensibilidad del método es de 0.5 mg. de litio si la experiencia se hace a temperatura ambiente y de 0.1 mg. si la solución ha sido calentada a 70°C.

Procedimiento. Se prepara un reactivo por disolución de 24 g. de hidróxido de potasio en agua, se mezcla con 10 g. de metaperiodato potásico y se diluye a 1 lt. con agua. A 1 ml. de la solución de cloruros alcalinos agregar un volumen igual de reactivo; el precipitado indica la presencia de litio. Si es necesario calentar la mezcla a 70°C.

Separación

La separación del litio de otros elementos no presenta dificultades pero requiere que los metales alcalinos hayan sido separados preliminarmente por el análisis cualitativo usual de los elementos. La separación del litio de los otros metales

alcalinos puede hacerse por varios métodos. En soluciones ácidas diluidas los metales alcalinos son fuertemente retenidos por cationes; el litio es retenido débilmente y consecuentemente es levitado primero, los demás siguen en orden según peso y número atómico. La solubilidad del LiCl en solventes orgánicos lo distingue de la solubilidad de los cloruros de otros alcalinos y esto puede ser usado como base en los métodos de separación.

a) Procedimiento. Concentrar la solución clorhídrica de los metales alcalinos tanto como sea posible por evaporación, agregar de 30-50 ml. de 2-etilhexanol, evaporar a 135°C . hasta que la deshidratación sea completa evitando que hierva el solvente; en este paso los cloruros de sodio y potasio precipitan en tanto que el litio permanece en solución. Filtrar, lavar -- con alcohol y si el contenido de litio es mayor que 100 mg. disolver el residuo insoluble en poca agua y repetir la operación calentando y agregando 2-etilhexanol. Evaporar el filtrado, lavarlo, secarlo y mezclar el residuo con una pequeña cantidad de H_2SO_4 1:1 ; si hay presencia de materia orgánica agregar gotas de HNO_3 concentrado y reevaporar a sequedad. Finalmente calentar a fuego lento hasta que todo el ácido haya sido expulsado y luego a 600°C durante 10 min. Enfriar y pesar como ----- Li_2SO_4 .

b) Procedimiento. Agregar a la solución de cloruros alcalinos 2 ml. de HClO_4 al 75%, evaporar a sequedad, agregar una mezcla 1:1 de n-Butanol y etil-acetato y calentar a ebullición durante 2-3 min.; filtrar y lavar el residuo 3 veces con una mezcla de alcohol-acetato. El precipitado contiene K, Rb, Cs y puede ser usado para sus determinaciones. Agregar al filtrado una solución de HCl en n-Butanol, en caliente; enfriar, filtrar y lavar con 1-2 ml. de una solución de butanol y HCl. El precipitado es usado para la determinación del sodio. Agregar agua al filtrado en una proporción de 1:5, evaporar en baño María evitando la condensación; ya seco añadir 10 ml. de agua, - 5 ml. de HNO_3 concentrado, 3 ml. de HClO_4 al 72% y 1 ml. de H_2SO_4 conc. Evaporar a sequedad, disolver las sales con agua y calentar cuidadosamente hasta remover el ácido y luego a 500°C . por 10 min. en una mufla. Secar y pesar como Li_2SO_4 .

c) Procedimiento. La solución de los cloruros alcalinos se pasa a un matraz Erlenmeyer, se le añaden 5-6 cc. de alcohol amílico (Kahlenberg y Krausskopt recomiendan usar piridina como disolvente del LiCl y L. W. Winckler recomienda usar alcohol isobutílico), se le coloca sobre una placa de amianto y se calienta cuidadosamente; la solución acuosa de la parte inferior hierve pronto y desprende vapor de agua a través de la capa de alcohol amílico que sobrenada. En cuanto ha sido desa-

lojada toda el agua se precipitan los cloruros de sodio y potasio, mientras el LiCl permanece disuelto en su mayor parte. Durante la evaporación de la solución acuosa de LiCl, se forma por hidrólisis LiOH, insoluble en alcohol amílico. Para disolverle totalmente se trata la solución con 2-3 gotas de HCl concentrado, se hierve durante 2-3 min. y se filtra en caliente por un filtro de asbesto lavando las costras residuales de los cloruros sódicos y potásicos con alcohol amílico; el filtrado se evapora a sequedad y el residuo se disuelve en agua después de añadir un poco de H_2SO_4 diluido luego se filtra a un crisol de platino, se evapora todo lo posible en baño María y se desaloja el exceso de H_2SO_4 calentando el crisol inclinado con llama directa, se calcina débilmente y se pesa como Li_2SO_4 .

Determinaciones cuantitativas

a) Método gravimétrico. Método del alcohol-éter. Este método se practica para la determinación de litio en aguas minerales eliminando primero los sulfatos y luego los metales alcalinos. Su técnica es la siguiente: Se toma una cantidad de agua suficiente (1-5 lt.), se acidifica con HCl (1:1), se evapora a sequedad en cápsula de platino y se separa sílice mediante dos evaporaciones, usando no más de 2ml. de HCl para la disolución final. Se reúnen los líquidos de aguas de lavado de sílice y

se concentran a 150 ó 200 ml., se calienta a ebullición y se precipita con ligero exceso de solución de $BaCl_2$ al 10% añadiendo poco a poco y agitando constantemente. Se cubre el vaso y se deja en baño de vapor de agua durante 12 hs. se filtra y se lava con agua caliente el precipitado de $BaSO_4$ hasta que -- las aguas queden exentas de cloruros; el precipitado se seca y pesa. Si el contenido de sulfatos en la mezcla es muy grande - se repite como se describe anteriormente y los filtrados de la sílice se adicionan de 50 ml. de HCl , se calienta a ebullición y se precipitan con $BaCl_2$, continuando como se dice antes. Los líquidos del filtrado y lavado de $BaSO_4$ se evaporan a sequedad en cápsula de platino y se calienta al rojo débil para desalojar los indicios de sales amónicas, el residuo frío se disuelve en la misma cápsula en unos 200 ml. de agua y precipita con lechada de cal o solución de $Ba(OH)_2$. Se hierve por 20 min. - se filtra el $Mg(OH)_2$ insoluble y la cal no disuelta. Se lava - el precipitado con agua caliente y se reúnen los líquidos filtrados y aguas de lavado, si el precipitado de magnesio es gran de se disuelve en una pequeña cantidad de HCl , se evapora a se quedad, se disuelve en agua y precipita como se dice anteriormente. Se concentran los dos filtrados y lavados hasta 200-250 ml. se añade NH_4OH y cantidad suficiente de $(NH_4)_2CO_3$ para -- precipitar el calcio y el bario, se deja en baño de vapor 1-2 horas, se filtra el líquido sobrenadante, se disuelve el pre--

precipitado en HCl, se reprecipita como se dice antes y se lava con agua caliente. Se reúnen los filtrados y aguas de lavado para evaporarlos a sequedad, calentando suavemente el residuo para eliminar sales de amonio, se trata con agua y pasa a través de un filtro pequeño, empleando la menor cantidad posible de agua, se evapora a pequeño volumen y se precipita con 1-2 gotas de amoniaco y 2-3 de carbonato y oxalato amónico. Se trata con agua, se filtra a una cápsula de platino, se añaden algunas gotas de HCl, se evapora a sequedad, se calienta hasta el rojo débil, se enfría en un desecador y se pesa el conjunto de cloruro de potasio, sodio y litio hasta peso constante (a este peso le denominamos X); se disuelve la mezcla de cloruros en agua caliente, se filtra y lava, se vuelve a calcinar y pesar (a este peso le denominamos Y). La diferencia entre X e Y es el peso de la mezcla de cloruros. Se disuelve esta mezcla en la menor cantidad posible de agua fría (1.5 ml. son suficientes para 0.5 g. de las sales), se introduce la disolución en un vaso de 200 ml. se añade una gota de HCl y después poco a poco 20 ml. de alcohol absoluto, dejándolo caer gota a gota en el centro del vaso y no en las paredes, agitando suavemente (los KCl y NaCl deben precipitarse en forma granular y uniforme). De modo análogo se añaden 60 ml. de éter y se deja estar la mezcla 5 min. hasta que el precipitado quede bien aglomerado y el líquido sobrenadante quede bien claro, se filtra en --

gooch y se lava el vaso con una mezcla de 1 p. de alcohol y 5 p. de éter, recogiendo todo el precipitado en un crisol mediante un gendarme. Después de lavar el precipitado en el crisol se lava el embudo de éste con la mezcla de alcohol-éter, para separar la solución de sales de litio que hubieren quedado en el matraz. Este matraz que contiene todos los líquidos filtrados y aguas de lavado, se le añade agitando, 50 ml. de éter y luego una gota de HCl. Se deja estar 30 min. agitando suavemente de vez en cuando, cuando todo el precipitado fino se ha aglomerado se filtra a un matraz por medio de succión y a través del gooch que tenía el primer precipitado. Se lavan los precipitados reunidos con la mezcla de alcohol-éter, se deseca en el crisol y su contenido en una estufa, se calcina suavemente se enfría y pesa, para obtener el peso total de KCl y NaCl y se reserva el contenido del crisol para determinar el KCl. El filtrado y aguas de lavado con alcohol-éter que contienen LiCl se evaporan en baño de vapor hasta sequedad y se disuelve el residuo en una pequeña cantidad de agua y un exceso de H_2SO_4 (1:1) pasando la disolución a una cápsula de porcelana o platino perfectamente tarada, se evapora en baño a vapor todo lo que se pueda y calcina a la llama, el residuo se enfría y pesa. Si han quedado partículas carbonosas se repite la calcinación con H_2SO_4 . Se calcula litio usando el factor 0.1262, se pesa como sulfato lítico y un gramo de éste sulfato equivale a 0.1262 g. de litio y 0.2718 g. de Li_2O .

El litio se analiza en la lepidolita por el siguiente método: Fundir 9.5 gr de lepidolita con 5 gr de CaCl_2 , extraer el residuo con 30ml de agua, hervir y filtrar, neutralizar con amoníaco y sulfhidrar, filtrar, clarificar el filtrado, acidificando el HCl, adicionar el ácido oxálico y calentar la solución; precipitar las tierras alcalinas con NH_4OH y $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, filtrando. Adicionar un poco de HCl para eliminar NH_3 , adicionar HCl y volver a evaporar a sequedad, extraer el residuo con n-butanol y pesar. Después se hace la conversión de Li_2SO_4 .

Otro método que es recomendable para determinar litio como $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, es el siguiente: extraer el litio como cloruro de otros metales alcalinos. A la solución que contiene una cantidad conocida de litio añadir 50% en exceso de aluminato (suspender 60g de óxido de aluminio puro en 800 ml de agua, -- adicionar solución de NaOH al 25%, mezclar y reposar una noche y filtrar, usar este filtrado como el reactivo). Ajustar el pH a 11-11.5 con ácido, dejar reposar una o dos horas, filtrar y lavar con agua fría hasta que, los lavados sean incoloros a la fenolftaleína, continuar lavando con HNO_3 diluido, en los lavados no debe haber reacción de cloruros y sulfatos. Secar el precipitado e incinerar a peso constante a 900 a 1000°C, como resultado de la incineración se produce $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$.

b) Método Volumétrico. es un método indirecto basado en la titulación del iodo, después de la precipitación del litio como un periodato complejo.

Procedimiento. Después de remover todos los cationes excepto aquellos de los metales alcalinos, evaporar la solución. Si se presenta mucho amonio calentar con un pequeño exceso de hidróxido de potasio. Si hay menos de 20 mg de sodio, calentar de 60-70°C y agregar 2 ml de un reactivo preparado (24--gr de KOH en 100 ml de agua) y 10 gr de metaperiodato de sodio. Si hay más de 20 mg de sodio, agregar el reactivo a temperatura ambiente. Dependiendo del contenido de sodio dejarlo reposar por 20 minutos a temperatura de 60-70°C o a temperatura ambiente, filtrar y lavar con una solución de KOH ----- 5-5N, 2ml por lavada haciendolo gota a gota. Pasar el filtro a un vaso de precipitado y añadir ácido sulfúrico 1:2 para --disolver el precipitado; agregar ioduro de potasio y titular el iodo liberado con un patrón de tiosulfato de sodio (indicador).

c) Método Colorimétrico. Método Thoron o método directo. La determinación colorimétrica del litio está basada en las -- complejas coloraciones resultantes de la aplicación del reactivo Thoron en un medio fuertemente alcalino. La sensibilidad aumenta en un medio de acetona-agua 70:30 y la absorción es

proporcional a la concentración en litio arriba de 6 microgramos/10 ml en mezclas de acetona-agua y arriba de 40 microgramos/10 ml en agua sola. El sodio puede ser tolerado en cantidades arriba de 50 veces más que el litio y el calcio y el magnesio arriba de 10 veces; menos de 0.5 mg de cloruro de amonio no interfiere. Elementos que dan precipitados en medio alcalino fuerte deben estar ausentes.

Procedimiento.- Tomar una alícuota de un mililitro de la solución problema, conteniendo arriba de 10 microgramos de litio, agregar 0.2 ml de una solución de KOH al 20% y 7 ml de acetona, luego 1000 ml de una solución acuosa de thoren al 0.20%. Diluir en agua y mezclar. Después de 30 minutos medir la absorción contra un reactivo incoloro. Determinar la curva de calibración por medio de una solución estandar de sal de litio y establecer la cantidad de litio según la curva ya trazada.

Método Indirecto.- En este método el litio es precipitado como LiKFeIO_6 y el hierro se determina colorimétricamente. La cantidad de litio está calculada en base al Li/Fe presente en LiKFeIO_6 . El método está ilustrado por el procedimiento para determinar el litio en aleaciones de cobre.

Procedimiento.- Solución estandar de litio: disolver --

0.552 gr de carbonato de litio en un pequeño exceso de HCl -- concentrado, evaporar el ácido excedente y diluir. La concentración de litio en esta solución es de 0.1 mg/ml. Diluir 10-ml de esta solución en 100 ml de agua; la concentración de litio de la solución resultante es 10 microgramos/ml.

Calibración. Para un gramo de cobre puro agregar cantidades de solución estandar de litio a fin de darle al litio contenidos de 0.001 a 0.02%. Preparar la curva de calibración para la determinación del hierro, directamente.

Determinación. Pesar un gramo de cobre y disolverlo en -- 20 ml de ácido nítrico 1:2; cuando la disolución es completa, agregar 15 ml mas de ácido, filtrar y enfriar; evaporar la solución hasta sequedad, enfriar, agregar 5 ml de HCl concentrado, evaporar a sequedad y enfriar. Disolver las sales en 2ml- de agua, agregar 2 ml de solución de KOH, hervir y dejar que- se asiente el precipitado, filtrar, lavar con agua y descar-- tar el precipitado. Evaporar hasta 2 ml y en caliente agregar 2 ml de periodato férrico potásico, hervir por 5 minutos agi- tando, enfriar a temperatura ambiente, filtrar y lavar con 1- ml de KOH 1N. Disolver el precipitado con 10 ml de HCl y la-- var con agua. Determinar el hierro en esta solución por cual- quiera de los dos métodos, el de tiocianato ó 1,10-fenantroluna.

µ de Litio = (µ de hierro) (0.124)

d) Flamometría.- Esta técnica con equipo adecuado, debe ser siempre la primera considerada para la determinación del litio, igual que para los demás metales alcalinos. La técnica está demostrada aquí por el procedimiento para la determinación del litio en espodumeno.

Procedimiento.- Solución estandar de óxido lítico: pesar 2.4729 gr de carbonato de litio, agregar 50 ml de agua y suficiente ácido sulfúrico 1:1 para disolver, a temperatura ambiente y guardar en un frasco de polietileno. Diluir 200 ml de esta solución a 1 litro, la solución final contendrá 200 ppm de óxido lítico. Solución estandar de aluminio: Pesar 17.540 gr de sulfato de aluminio, 500 ml de agua para disolver; contiene 270 ppm de alúmina. Solución estandar de Na/K: Pesar 0.1907 gr de cloruro potásico seco y 0.2542 gr de cloruro sódico seco, disolver en agua; contiene 100 ppm tanto de sodio como de potasio. Solución estandar para flamometría: Tomar alícutas de 0,5,10,15 y 20 mls de la solución de 200 ppm de Li_2O . A cada uno agregar 1.0 ml de ácido sulfúrico concentrado, 50 ml de la solución alúmina de 270 ppm y 2.0 ml de la de sodio y potasio, diluir a temperatura ambiente. Cada una contendrá 0,2, 4,5 y 8 ppm de óxido de litio respectivamente.

Determinación.- Pesar de 0.1 a 1 gr del mineral, a 140 mallas. Convertir en B-espodumeno, calentándolo a 1000°C duran-

te 30 minutos, enfriar y agregar poca agua, agregar de 10 a--
20 gotas de ácido sulfúrico concentrado, seguido de ácido flu
orhídrico, gota a gota; cuando esta cantidad no causa reac---
ción agregar 5 ml de exceso de HF, evaporar el contenido has-
ta sequedad. Agregar de 15 a 20 ml de HF, evaporar, enfriar y
agregar 10 ml de ácido sulfúrico concentrado, calentar lenta-
mente hasta disolución de los sólidos, añadir 100 ml de agua,
calentar hasta ebullición y filtrar. A la solución se le agre-
gan 10 ml de ácido sulfúrico concentrado, enfriar a temperatu
ra ambiente y diluir. Para preparar la solución que va a ser
flameada, pipetear una alícuota de 25 ml y tomar la lectura.
Comparar la solución tratada con la solución estandar para cu-
antificar la mayor o mínima concentración de óxido lítico. --
Calcular la concentración de Li_2O en una solución desconocida
como sigue:

$$\text{Li}_2\text{O, ppm} = C = A - \frac{X - Z}{X - Y} (A - B)$$

A = Concentración en el estandar mas alto en ppm.

B = Concentración en el estandar mas bajo en ppm.

X = % de transmisión del estandar mas alto.

Y = % de transmisión del estandar mas bajo.

Z = % de transmisión del problema.

Se calcula el porcentaje del óxido de litio considerando
las escalas de dilución:

$$\% \text{ en peso de Li}_2\text{O} = \frac{C}{(20) (w)}$$

Donde w es igual al peso del problema en gramos.

Si la concentración del litio es necesaria se calcula de la siguiente forma:

$$\% \text{ en peso de Li} = \frac{(0.4645) (C)}{(20) (w)}$$

$$0.4645 = \frac{\text{ppm } 2\text{Li}}{\text{ppm } \text{Li}_2\text{O}}$$

C A P I T U L O I I I

G E N E R A L I D A D E S S O B R E M I C A S

La mica es un mineral que tiene un amplio intervalo de composiciones químicas y propiedades posibles, sin embargo todos los tipos de mica pertenecen a una clase de mineral de silicatos, con estructura laminar que cristalizan en forma de cristales planos monoclinicos hexagonales. Todos se caracterizan por el crucero básico sumamente perfecto, produciendo laminillas muy delgadas, duras y más o menos elásticas.

E S T A D O N A T U R A L

La mica se encuentra asociada con un tipo de roca conocida como pegmatita. A diferencia de otros minerales es separada de sus rocas matrices únicamente por recolección a mano -- después que la roca ha sido quebrada.

La mica está extensamente distribuida. La moscovita y la biotita son componentes esenciales de los granitos y de otras rocas ígneas cristalinas y generalmente se encuentran como minerales secundarios en rocas metamórficas. En muchas rocas comunes la mica se presenta en forma de laminillas que hacen pequeño porcentaje de la masa total; sin embargo, algunos esquis

tos que se utilizan como fuente comercial para producir la mica finamente pulverizada contienen 20% de mica o, a veces, -- porcentajes más elevados.

Las principales fuentes de mica son las pegmatitas graníticas (ácidas), únicas que proporcionan cristales de moscovita capaces de rendir hojas de más de 25 mm. de longitud y anchura. En las pegmatitas ácidas y en los esquistos se presenta a veces la biotita con exclusión de la moscovita. Aunque se han hallado cristales de moscovita de más de 6 toneladas de peso, de -- tres metros de longitud y 90 cm. de espesor, la mayoría son pequeños y poco comunes los que alcanzan una dimensión básica de más de 30 cm. La flogopita se presenta en las pegmatitas básicas o en las rocas subyacentes a las ígneas básicas.

Las micas son silicatos de aluminio, con algo de agua combinada, conteniendo uno o más elementos, tales como potasio e hidrógeno, y a veces también magnesio, hierro ferroso y algunos casos férrico, sodio y litio; raramente bario y cromo. El --- fluor está a veces presente mientras que la cal está raramente en evidencia.

La composición de todas las variedades de mica es muy variable. Dentro de los límites de las fórmulas típicas, susti--

tuciones de elementos alteran sustancialmente la composición química sin modificar la estructura de la red cristalina ni - afectar notablemente a las propiedades físicas.

Las principales especies de mica que se encuentran en la naturaleza son:

- 1.- Moscovita o mica potásica $H_2KAl_3(SiO_4)_3$
- 2.- Paragonita o mica sódica $H_2NaAl_3(SiO_4)_3$
- 3.- Lepidolita o mica de litio $KLi Al_2(OH,F) Al(SiO_3)_3$
- 4.- Flogopita o mica magnesiada $(H_2KMg_3Al)(SiO_4)_3$
- 5.- Biotita o mica de hierro y magnesio
 $(H,K)_2(Mg,Fe)_2Al_2(SiO_4)_3$
- 6.- Zinwaldita ó mica de hierro y litio $Li_2K_2Fe_2Al_4Si_7O_{24}$
- 7.- Lepidomelano o mica de hierro $(H,K)_2Fe_3(Fe,Al)_4(SiO_4)_5$

La composición de muchas de las micas no está definida - exactamente y la fórmula asignada a ellas es solamente aproximada.

Minería y Preparación

Por razón de las pequeñas dimensiones y la naturaleza -- errática de los depósitos de mica, los procedimientos mineros son bastante primitivos. En algunas minas en que se explotan-

desechos se aplican en mayor escala métodos y mejor planeados y más mecanizados. En algunas minas de feldespatos se obtienen pequeñas cantidades de mica como subproducto y es probable que en las explotaciones de mica se hallen, como productos adicionales barilo y varios minerales raros.

Los "Librillos" o cristales de mica en bruto, que componen 2-7% del volumen de la roca extraída, son recogidos a mano, se limpian de tierra y de las porciones de roca que hayan quedado adheridas y después de apartar los trozos de mala calidad, se dividen los bloques buenos en hojas o láminas, generalmente de menos de 1/16 de pulgada (1.6 mm) de espesor.

Los productos son: 1) Bloques sin arreglar, de dimensiones variables; 2) Producto para punzonado y arandelas; 3) Material de desecho. Las hojas se recortan para eliminar las grietas existentes en sus bordes y otras imperfecciones.

En la India todas las micas se recortan totalmente para hacer desaparecer los defectos de sus cantos, los que se biselan para facilitar la división en láminas o películas. En los Estados Unidos, de ordinario, se hace el desbaste digital, quebrando con los dedos los bordes dentellados; el corte con cuchilla es más regular.

Las películas de mica son láminas delgadas separadas de -

bloques de forma irregular. Las películas se hacen de la mica de mejor calidad y de buen tinte y no deben confundirse con los delgados residuos de la elaboración de la mica llamados "escamas", "mondaduras" o "chillas".

Consideraciones Geológicas.

Comunmente la mica se encuentra en cantidades considerables en una roca conocida por los geólogos como pegmatita.

Generalmente se acepta que el líquido residual que representa el estado final de la cristalización y diferenciación de un magma, es un fluido compuesto de los minerales de más baja temperatura de cristalización, más rico en materiales volátiles (mineralizadores) y menos viscoso que el magma original. Bateman (1950) considera a este estado como una transición entre los magmas y las soluciones hidrotermales y se denomina Estado Pegmatítico. Bajo condiciones favorables, la consolidación de estas soluciones características más o menos definidas, da lugar a la formación de las pegmatitas.

La consolidación de los magmas graníticos, por ser estos los más ricos en material volátil cualesquiera que sea su origen, es la más favorable para la formación de pegmatitas y de hecho, la gran mayoría de las pegmatitas de la tierra es--

tan relacionadas con granitos. Por este motivo se acostumbra sobreentender que el término pegmatita se refiere a una roca de composición granítica a menos que se especifique otra cosa.

Las pegmatitas son cuerpos filoneanos formados principalmente por cristales anormalmente grandes, que en ocasiones -- llegan a tener dimensiones verdaderamente gigantescas. Su origen, mineralización y cristalización son muy características y tienen la suficiente coherencia morfológica para considerarse como un grupo definido de yacimientos minerales.

Aunque ya hace muchos años que se reconoce la existencia de diferentes unidades litológicas y estructurales en la pegmatita, no habían sido definidas y descritas de una manera -- sistemática hasta que se vió la necesidad de una clasificación y terminología estable pero flexible de tales unidades; para facilitar el estudio detallado de estos cuerpos se efectuó un trabajo muy completo a este respecto, es el realizado por Cameron, Jahns, Mc. Nair y Page (1949).

Gran número de pegmatitas (diques pegmatíticos de Bateman, 1950) son simples agregados de cuarzo, feldespato y minerales accesorios, en los que no se observan unidades de diferente terminología o textura y que en muchos casos, vienen a ser en realidad diques de granito-grafito.

Aun cuando las pegamatitas se encuentran ampliamente distribuidas en rocas metamórficas, son más abundantes y de mayores dimensiones cuando se encuentran geográficamente asociadas con afloramientos de cuerpos graníticos relativamente grandes, como se puede notar en las cercanías de Telixtlahuaca, Oaxaca.

Impurezas de la mica

El valor de la hoja de mica depende en gran parte de que no tenga manchas, especialmente de inclusiones de hierro, que disminuyen la resistencia eléctrica. La mayor parte de las manchas son negras, formadas por magnetita u otro óxido de hierro. Las micas de color café contienen mucho hierro y carecen de valor como aisladores eléctricos. Aunque la mica selecta de alta calidad es un excelente material aislante, la mica natural es en general, inadecuada para la producción económica en masa, a causa de las dificultades de manejar las pequeñas piezas irregulares y de la gran pérdida de tiempo y material en la selección de piezas no contaminadas. La India ha sido el más grande productor de las calidades más finas de flogopita. La mica de Argentina es 80 % manchada, 15% semiclará y 5% clara.

Algunas de las impurezas visibles de los librillos de mica son cristales o grupos de cristales que atraviesan conside

rable espesor y otras están finamente divididas o aplanadas entre las hojuelas. La proporción, distribución y tipo de esas inclusiones e increcencias han motivado las clasificaciones de micas "moteadas", "emborronadas", "manchadas" y otras. Los tipos generales de impurezas de la moscovita comercial se clasifican en primarios y secundarios y se subdividen en la siguiente forma:

a) Impurezas primarias (formadas al cristalizar la mica o después): manchas de aire; moteado y "manchas vegetales" (realmente inorgánicas); manchas minerales.

b) Impurezas secundarias (se hallan solo en las micas de la capa superior de los yacimientos, meteorizada): infiltraciones de aire; manchas de arcilla, de hierro, de manganeso o vegetales (orgánicas).

Las manchas minerales son las más serias de las impurezas primarias: Increcencias e inclusiones de cristales perceptibles. La magnetita y la hematites son las inclusiones minerales más comunes; pero más de 30 minerales han sido identificados en los librillos de moscovita. Si bien las inclusiones de magnetita pueden menoscabar seriamente la exfoliación de la moscovita las de hematites tienen poca influencia en la elaboración comercial de la mica. Sin embargo, unas y otras aumentan seriamente la conductancia de la mica y aminoran, por consiguiente, su valor.

Localización de la mica en México

Los yacimientos de mica en México se localizan principalmente en el estado de Oaxaca, aportando éste entre 90 y 96% de la producción nacional, aunque también se encuentra mica en Baja California, Guanajuato, Querétaro y en general en los estados que se encuentran en la costa del Pacífico.

Los yacimientos de valor comercial que se han encontrado han estado exclusivamente contenidos en las pegmatitas de algunas zonas de Oaxaca y de Baja California Norte (Sierra San Pedro Mártir). Fuera de estas dos entidades hasta la fecha no se han descubierto o intentado descubrir mediante trabajos -- geológicos de exploración, nuevos depósitos de mica aprovechable por su calidad y cantidad. Estos trabajos deberán emprenderse en los estados de Sonora y Guerrero principalmente e insistirse en el de Oaxaca y en el de Baja California ya mencionados.

Las vías de comunicación en el caso de depósitos Oaxaqueños no presenta ninguna dificultad, tanto para llegar a los criaderos como a las fábricas donde la mica es cortada y -- convertida en producto comercial. Para llegar a dichos lugares se dispone del ferrocarril México-Oaxaca y de carreteras. En el caso de Baja California los medios de acceso son difici

les, siendo seguramente la causa que ha impedido el aprovechamiento comercial de la mica en aquella región.

La mica que se ha venido explotando corresponde a las especies moscovita o mica blanca y flogopita o mica de colores, café claro y café rojizo. Los demás no se han comercializado debido a sus impurezas como ocurre en el caso de la biotita, que se ha encontrado en abundancia.

El consumo de la mica en México es canalizado a través de 4 ramas industriales principales:

- a) Fabricación de aislantes eléctricos;
- b) En la industria de impermeabilizantes;
- c) En la fabricación de llantas;
- d) En la fabricación de cierta clase de pinturas;

Usos de la Mica

La mica se emplea principalmente en la industria eléctrica. El uso de la moscovita como dieléctrico en los condensadores de circuito de radio y de radar, y en los condensadores y bobinas de las máquinas magnetoeléctricas es de importancia estratégica vital y requiere material de alta calidad. En tal clasificación ha sido también incluida la mica usada como aislante en las bujías de encendido de los aviones. Como aislam-

te en las lámparas de elevado voltaje; en las empaquetaduras de los tubos medidores de nivel en las calderas de alta presión, en las mirillas de observación de los hornos metalúrgicos y en los diafragmas de los aparatos para respirar oxígeno.

Gran cantidad de mica en hojas, de clase un tanto inferior, se emplea en la fabricación de separadores y puentes en los bulbos de radio. Una calidad aun mas baja, llamada mica eléctrica, se usa mucho en los tostadores eléctricos, en los moldes para hacer obleas, en las planchas para la ropa, hornillas de cocina y otros utensilios domésticos.

La lámina de mica se usa principalmente en utensilios y equipo eléctrico, en forma de arandelas, anillos separadores, manguitos, válvulas, etc, donde deben ser resistidos voltajes elevados. Se usa ampliamente como dieléctrico en condensadores estables de elevada fiabilidad y en la mayoría de los tipos de válvulas receptoras. También se usa en ventanas para microondas y en aplicaciones de rayos X.

C A P I T U L O I V

APARATOS EMPLEADOS EN LOS ANALISIS

A.- FOTOMETRO DE FLAMA

En el análisis por flamometría se usa un fotómetro de flama que consta esencialmente de seis partes:

- 1.- Reguladores de presión o medidores de flujo para los gases combustibles.
- 2.- Atomizador.
- 3.- Quemador.
- 4.- Sistema óptico.
- 5.- Detector fotosensible.
- 6.- Instrumento para registrar la salida del detector.

La muestra a analizar, preparada en forma de solución, se introduce atomizada en la flama bajo condiciones controladas.- La radiación procedente de la flama pasa por un monocromador - que aísla la región deseada del espectro, una fotocelda y un - medidor o amplificador electrónico, que mide la intensidad de la radiación aislada. Una vez calibrado cuidadosamente el fotómetro con soluciones de composición y concentración conocidas,- se relaciona la intensidad de una determinada raya espectral de la sustancia desconocida con la cantidad del elemento presente que emite la radiación particular.

Descripción detallada del fotómetro de flama:

1.- Reguladores de presión o medidores de gasto.- Hay que instalar calibradores adecuados, indicadores de presión o velocidad de flujo operantes durante el funcionamiento del instrumento, que permite efectuar los ajustes debidos, cada vez que se haya que utilizar el fotómetro. Generalmente basta un manómetro de (10 lb.) 4.53×10^{-3} kg. para el combustible y el oxígeno, y uno de (25 lb.) 1.03×10^{-1} kg. para el aire. Es recomendable usar válvulas de doble diafragma, a las que conviene acoplar algún control adicional como por ejemplo, una válvula de aguja.

Aunque cada vez que se pone en servicio el instrumento, la presión de los gases se gradúa de manera que el manómetro señale la misma lectura, ocurren a veces fluctuaciones, del flujo de gas al quemador, especialmente el oxígeno, ocasionado por obstrucción del orificio. Además del manómetro común y corriente, es conveniente instalar en la tubería que va del tanque de gas al quemador, un medidor capilar de la velocidad del flujo; estos medidores pueden calibrarse con un medidor para prueba de humedad aunque también son satisfactorios los rotámetros. Las velocidades del flujo varían entre 2 y 10 pies³/hora.

2.- Atomizador.- Uno de los problemas más difíciles en el diseño del fotómetro de flama es el atomizador. Este peque

no artefacto, en apariencia sencillo, tiene la misión de introducir la muestra líquida en la flama a una velocidad estable y reproducible. Ha de ser inatacable por soluciones corrosivas, así como resistente y fácil de limpiar, el que introduce el rocío directamente en la flama. Este tipo de atomizador consta de dos tubos concéntricos que son dos tubos interiores. La muestra se introduce por el más interno que es un capilar vertical de paladio.

Un canal concéntrico que da paso al oxígeno, se estrecha al final formando un orificio y la corriente de oxígeno al pasar por éste hace ascender la solución hasta la punta del capilar interno; ahí se desmenuza y dispersa el líquido en gotitas de diverso tamaño, las cuales son introducidas directamente en la flama. El consumo de la muestra varía de 1-2 ml/minuto. Cada atomizador, del tipo que sea, requiere una calibración por separado y no es estrictamente intercambiable por otro del mismo tipo.

3.- Quemador.- El requisito primordial del quemador es que proporcione una flama estable cuando se le suministre el combustible y el oxígeno o aire, a presión constante. Para flamas de temperatura baja se suele emplear un quemador tipo-Meker. El gas combustible sale por un pequeño orificio y al pasar por una garganta venturi arrastra una cantidad de aire-

considerable. La mezcla de gas y aire sube por el tubo del quemador y se inflama al llegar a la boca, contribuyendo a la combustión el aire circundante. Una gruesa parrilla de metal colocada transversalmente en la boca del quemador impide que la flama retroceda por el tubo. Algunas veces se protege a la flama contra las corrientes de aire con una chimenea, que también sirve para resguardar al operador.

El espectrofotómetro de flama Beckman funciona con una combinación de quemador-atomizador, por virtud del cual, la muestra succionada por el tubo vertical de paladio se pulveriza directamente dentro de la flama. Un canal central suministra el oxígeno que actúa sobre el atomizador y la flama y otro canal concéntrico proporciona el combustible.

4.- Sistema óptico.- La función del sistema óptico es recoger la radiación procedente de la parte estable de la flama, volverla monocromática y enfocarla después sobre la superficie fotosensible del detector. Algunas veces se coloca un espejo detrás de la flama. La intensidad de la emisión de la flama puede ser incrementada por un factor de dos, si se dispone de un espejo cóncavo de manera que la flama quede en el centro de curvatura. Es importante enfocar la cara frontal de los espejos y lentes, para que la radiación se distribuya por toda la superficie del detector fotosensible.

En los fotómetros menos costosos se usa un filtro para aislar la radiación característica de un determinado elemento. El campo de aplicación de estos instrumentos queda limitado a aquellas muestras y elementos que al ser excitados por la flama dan un espectro sencillo. Los filtros usuales transmiten luz de banda espectral mas bien ancha. Son incapaces de absorber la radiación debida a las líneas de otros elementos muy cercanos al de la raya analítica. En general, el uso de los fotómetros de filtro se limita a la determinación de sodio y potasio. Algunas veces sirven tambien para determinar el calcio. Este tipo de instrumento es muy útil para el análisis de calcio y metales alcalinos en los fluidos biológicos, en los suelos y en las plantas.

Los filtros de interferencia mejoran la resolución de un aparato fotométrico. La sustitución de los filtros de interferencia por filtros de vidrios ordinarios, reduce casi a la mitad el error en la medición de la radiación de sodio a 589 M cuando se mide en presencia de calcio el cual emite débiles bandas de óxido en ésta región.

Aun cuando es mas selectiva la radiación absorbida por las superficies planteadas, merma la eficacia de un filtro de interferencia. Se mejora el aislamiento de la energía espectral, incorporando al instrumento un espectrofotómetro mono-

cromador. Si se utilizan circuitos detectores sensibles y pequeñas aberturas de rendija, las cuales son ajustables, se pueden aislar bandas de energía radiante bastante estrechas. Eso se logra mediante una cuña de interferencia, un prisma ó una red, y un circuito detector mas sensible para compensar la menor energía que llega al fotodetector.

Combinando la rendija ajustable, el control de sensibilidad en el circuito detector y el tambor de longitudes de onda, el operador puede seleccionar la proporción mas favorable entre el fondo y la radiación de la línea analítica para aislar mas eficazmente la radiación debida al elemento objeto del análisis. Los espectrofotómetros de flama ensanchan el campo de aplicación de los métodos de flama.

5.- Detectores fotosensibles.- En la fotometría de flama cualquier aparato fotosensible sirve como detector. El detector debe dar una respuesta en la porción del espectro que se va a utilizar y tener la sensibilidad suficiente para la tarea a realizar. La celda de barrera es el medio mas sencillo y menos costoso. Si llega energía suficiente a la celda, no hace falta suministrar energía exterior ni amplificación y solo se requiere un galvanómetro sensible. Sin embargo, la celda de capa de barrera tiene un coeficiente de temperatura alto. Debe ir colocada en una parte fría del fotómetro y espe

rar a que la caja del instrumento alcance la temperatura ambiente para tomar las lecturas. Se pueden utilizar diversos tipos de fototubos siempre que se cuente con amplificadores y fuente de poder adecuados. Con este dispositivo se logra mucha mayor sensibilidad que con el uso de la celda de capa de barrera.

El tubo fotomultiplicador es el detector preferido para los espectrofotómetros de flama. Estos tubos son mucho más sensibles que el simple fototubo y permiten hacer uso de una mayor resolución espectral con el consiguiente aumento en el grado de aislamiento de la energía radiante. La selección del tubo fotomultiplicador depende de la particular región del espectro de flama que interesa. Este tubo que es un tubo seleccionado con ventana de cuarzo que da una buena respuesta en el intervalo de 600 a 250 M que es donde se presenta la mayoría de las rayas intensas de los elementos excitables a la flama. Las rayas intensas del potasio, litio, cesio y rubidio se descubren con gran sensibilidad mediante un tubo fotomultiplicador sensible al rojo.

6.- Equipo de Registro.- La elección del instrumento idóneo para indicar o registrar la salida del detector fotosensible depende, en gran medida, del tipo de detector utilizado y de la sensibilidad y presión deseadas. Un galvanómetro de es

pejo con una sensibilidad máxima de 0.001 microamperio por milímetro de la división de la escala ó período de 3 segundos, es un instrumento de medición adecuado para las celdas de barrera. Conviene usar, junto con los fototubos, un medidor multiseriale en el circuito de salida del amplificador.

La técnica registradora ofrece ventajas de que carecen los instrumentos operados manualmente. El cuadrante de longitudes de onda es reemplazado por un mecanismo impulsor que hace girar el tambor de la longitud de onda a la velocidad de 0.1-0.2 rpm para un avance del papel cuadriculado de 5-20 cm por minuto. La señal del fotodetector tras la adecuada amplificación, va directamente a un potenciómetro convencional registrador de pluma, el cual debe dar una rápida respuesta de la pluma de un segundo aproximadamente para un desplazamiento de toda la escala. Con un instrumento registrador, se simplifica enormemente la selección de las condiciones de operación para un tipo particular de análisis, determinando los espectros de flama de los elementos componentes. A partir de estos aspectos es posible predecir entonces la interferencia a varias longitudes de onda y seleccionar las longitudes de onda de interferencia mínima o nula. Un espectro de flama proporciona: Un rápido análisis cuantitativo, elementos presentes ó ausentes y una estimación de la cantidad presente que ahorra tiempo en la preparación de estándares comparativos.

B.- Espectrofotómetro de Absorción Atómica (EAA)

El espectrofotómetro posee los aditamentos necesarios para trabajar tanto en absorción atómica como en emisión atómica. - La absorción atómica es un método espectroscópico, basado en - el principio de que los átomos de los elementos metálicos ab-- sorben radiaciones a cierta longitud de onda la cual es carac-- terística para cada elemento. La espectrofotometría de emisión atómica, utiliza la radiación característica producida cuando los materiales son introducidos en una fuente térmica o eléc-- trica. Estas fuentes excitan el átomo o molécula a niveles -- energéticos superiores al estado inicial, como éstos vuelven a niveles de baja energía, la radiación característica es emiti-- da en forma de luz de longitud de onda discreta, llamada línea espectral.

En los análisis por absorción atómica la muestra es sujeta a altas temperaturas, comunmente quemándola en una flama; --- así, si un vapor atómico, conteniendo un elemento en estado - libre producido al quemar la solución en la flama, es ilumina-- do por un rayo de luz de longitud de onda apropiada, los áto-- mos libres de ese elemento, absorberán parte de ese rayo y ca-- da átomo del elemento de interés, pasará del estado básico o libre a el estado excitado al absorber un fotón de luz. Co-- mo cada especie de átomos puede existir solamente en deter-- tos estados excitados con energías definidas, solo foto -- nes con energía definidas pueden ser absorbidos por estos áto

mos, en otras palabras, solo los fotones de aquellas longitudes de onda, correspondientes a las líneas de espectro de absorción atómica del elemento son absorbidos.

Todo EAA está compuesto de varios sistemas instrumentales necesarios para obtener: El rayo de luz de longitud de onda -- apropiada, el vapor atómico, la selección óptima y la medida - de absorción. Estos sistemas son 4:

- a).- Sistema de Emisión.
- b).- Sistema de Absorción.
- c).- Sistema de Selección.
- d).- Sistema de Medida.

a).- Sistema de Emisión.- Consiste básicamente en una --- fuente de radiación, la cual deberá producir el espectro de -- emisión del elemento a analizar.

En la mayoría de los EAA son usadas como fuente de emisión las lámparas de cátodo hueco. Este tipo de lámparas consiste en un tubo de vidrio sellado, lleno con un gas raro a baja --- presión, conteniendo un ánodo formado por tungsteno o níquel - y un cátodo cilíndrico y hueco, del metal cuyo espectro se desea.

Cuando la lámpara se conecta a una fuente de poder, una -

descarga tiene lugar entre el ánodo y cátodo excitando el gas noble. Los átomos del gas raro golpean el cátodo provocando la liberación de átomos del metal; estos átomos así liberados, -- son excitados con posteriores choques, emitiendo su espectro -- característico. Ya que el vapor del metal está más concentrado en la parte interna del cátodo, la emisión más intensa proviene de ésta parte.

En la mayoría de las aplicaciones analíticas no existe mucha diferencia entre lámparas llenas con diferentes gases nobles. El argón parece dar mejores resultados, pero necesita -- una mejor selección del espectro producido,

b).- Sistema de Absorción.- Es una de las partes más im--portantes de todo sistema de EAA. Las partes esenciales son: - La llama, el quemador y el nebulizador de la muestra. La muestra deberá ser introducida al quemador en forma líquida. Ya -- que gran parte de los compuestos recibidos para análisis son -- sólidos se debe contar con un sistema de solución apropiado para cada elemento a determinar.

Existen dos métodos para mezclar los gases y el rocío de la solución de la muestra producidos por el nebulizador: El de premezclado y el de mezcla de superficie. En los del primer tipo la solución es aspirada a través de un capilar, para hacer-

la pasar por un nebulizador que la transforma en rocío. La muestra así formada y los gases (combustible y comburente) son mezclados antes de salir por la abertura del quemador. En el segundo tipo de quemadores, la muestra aspirada y los gases son mantenidos separados y se mezclan solo en la salida del quemador. Ya que toda la muestra aspirada es inyectada en la flama se le llama de total consumo o inyección directa.

Una gran cantidad de mezclas de gases se usaron en la investigación de temperatura de flama, variando la relación de combustible-comburente y la forma de mezclado. Para aquellos elementos fáciles de atomizar en flama de baja temperatura se pueden usar las combinaciones aire-propano o la de hidrógeno-aire. Los combustibles mas usados en EAA son el acetileno y el propano y sus combinaciones con comburentes. Para gran parte de las determinaciones es suficiente la temperatura alcanzada, con la mezcla acetileno-aire (temperatura máxima 2500°C). Para elementos que necesitan mas temperatura para su atomización se usa la flama de óxido nitroso-acetileno que alcanza una temperatura máxima de 2955°C .

El gas comburente sirve para producir el rocío de la solución que contiene el elemento a analizar y posteriormente acompaña a éste y al combustible a través de la ranura de salida del quemador.

Por lo que respecta a las dimensiones de la flama, el factor mas importante es la longitud que es atravesada por el rayo de luz, mientras mayor sea ésta mayor será la absorción.

Para poder obtener un análisis cuantitativo en el EAA es necesario preparar estándares de cada elemento a determinar, - para poder establecer un punto de comparación en las lecturas; al introducir en la flama el estandar se ajusta la aguja de -- lectura a 100. Tambien se debe contar con un blanco o sea el - solvente usado para ajustar la aguja a 0 de la escala. Por lo tanto la lectura que se hace de la muestra es comparativa, dan do resultados directamente en concentraciones.

c).- Sistema de Selección.- Los filtros son el primer intento para efectuar la selección del espectro. Los filtros de color son usados cuando el elemento a analizar emite un espectro muy sencillo. Cuando se trata de seleccionar un espectro - mas complicado, lo que sucede en la gran mayoría de los casos, es necesario usar un sistema seleccionador mas preciso. En el presente caso se usa un monocromador de rejilla de difracción.

La función del monocromador es la de aislar el rayo de -- luz de longitud de onda de interés de otros rayos que pudieran ser producidos por la lámpara o la flama. El mejor sistema --- será el que efectúe la selección por prisma de difracción.

d).- Sistema de medida.- El rayo de luz, cuando ha pasado por el monocromador, se hace incidir sobre un sistema de detec
ción, que se basa en la propiedad que tienen algunos compues--
tos de liberar electrones al recibir sobre su superficie un ra
yo de luz. Se produce en esta forma una débil señal eléctrica,
que es amplificada y posteriormente medida por un galvanómetro
el cual da la lectura.

C A P I T U L O V
D A T O S E X P E R I M E N T A L E S

A) Método propuesto.

Se pesan 1.0000 g. de muestra molida muy finamente (150 mallas), pasándola a una cápsula o crisol de platino de capacidad adecuada y se le agregan 5 ml. de HNO_3 (dens. 1.42) - 10 ml. de H_2SO_4 (1:1) y 20 ml. de HF al 48% y se pone a calentar en una parrilla de calor suave hasta que la totalidad del HF se ha evaporado y empiecen a aparecer humos de SO_3 .

Se sube ligeramente el calor y se continua la evaporación hasta que el residuo seco no desprenda más SO_3 . Puede continuarse el calentamiento durante la noche.

Se retira del calor y se le agregan 10 ml. de H_2SO_4 --- (1:1) y 20 ml. de agua calentando para desprender todo el residuo de las paredes del recipiente. Se trasvasa residuo y solución a un vaso de 250 ml. y se le agregan 100 ml. de agua caliente poniendo el vaso en una parrilla, de manera que esté en suave ebullición por espacio de cuando menos una hora.

Al cabo de este tiempo o cuando se han disuelto todas las sales solubles se retira del calor y se enfria, pasando

la solución a un matraz aforado de 200 ml. y aforando al tra
zo con agua destilada.

De ésta solución así preparada se toman las siguientes
alícuotas para las determinaciones individuales de los ele-
mentos que a continuación se citan, pasándolas a los reci-
pientes indicados.

<u>ELEMENTO A</u> <u>DETERMINAR</u>	<u>ALICUOTA</u> <u>NECESARIA</u>	<u>PASADA</u> <u>A</u>	<u>METODO QUE</u> <u>SE USARA</u>
Fe	50 ml.	Erlen. 250	Volumétrico
Fe	5 "	Matraz af. 100	Colorimétrico
Na	10 "	Matraz af. 50	Flamométrico
K	10 "	Matraz af. 50	Flamométrico
Ti	10 "	Matraz af. 25	Colorimétrico
Mn	10 "	Matraz af. 25	Colorimétrico
P	50 "	Vaso de 150 ml.	Colorimétrico
Li	10 "	Matraz af. 25	Flamométrico

Esta última porción es la que se dispone para la determi-
nación del litio.

B) Calibración del aparato

El aparato usado para la determinación flamométrica del litio fue el flamómetro Evans. La calibración del aparato se llevó a cabo tomando en cuenta la máxima sensibilidad del instrumento para litio, que es de 15 ppm, pero para dar un margen más amplio se calibró el 100 con una solución de --- 20 ppm. de Óxido de litio (Li_2O) y el cero se ajustó con agua destilada.

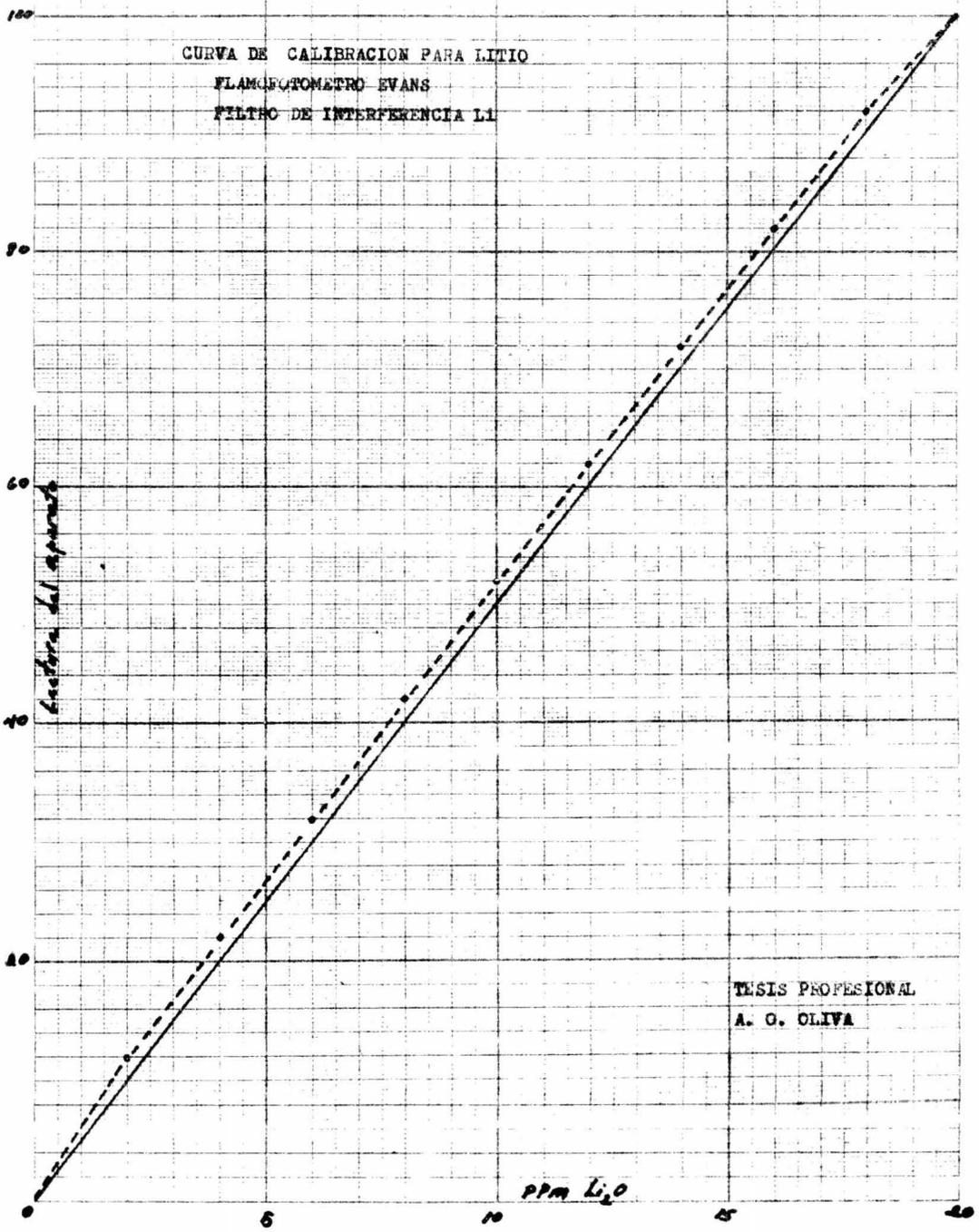
Preparación de la solución.- Se pesaron 368.64 mg. de sulfato de litio previamente secado a 130°C , para su deshidratación, y se disolvieron en agua en un matraz volumétrico aforando a 2000 ml; se obtuvo una solución de sulfato de litio equivalente a 40 ppm de Óxido de litio. A continuación se hicieron diluciones, obteniéndose las lecturas correspondientes.

- I) Concentración de Óxido de litio en ppm.
- II) Volumen de solución de sulfato de litio equivalente a 40 ppm de Óxido de litio.
- III) Volumen de agua destilada para aforar a 100 ml.
- IV) Lectura del aparato.

I	II	III	IV
ppm	ml	ml	
20	50	50	100
18	45	55	91
16	40	60	81
14	35	65	72
12	30	70	62
10	25	75	52
8	20	80	42
6	15	85	32
4	10	90	22
2	5	95	12
0	0	100	0

Se graficaron las ppm de Óxido de litio contra las lecturas del aparato, obteniéndose la siguiente gráfica:

CURVA DE CALIBRACION PARA LITIO
FLAMOFOTOMETRO EVANS
FILTRO DE INTERFERENCIA LI



TESIS PROFESIONAL
A. G. OLIVA

C) Análisis hechos por flamometria

Muestra No. 1 . Flogopita

Peso del crisol = 37.0005 g

Peso del crisol + muestra = 38.0096 g

Peso de muestra = 1.0091 g

Litio determinado = 11.2 ppm de Li_2O

Muestra No. 2 . Hidrobiotita

Peso del crisol = 40.8891 g

Peso del crisol + muestra = 41.9445 g

Peso de muestra = 1.0554 g

Litio determinado = 6.0 ppm de Li_2O

Muestra No. 3 . Biotita

Peso del crisol = 66.7063 g

Peso del crisol + muestra = 67.7828 g

Peso de muestra = 1.0765 g

Litio determinado = 6.9 ppm de Li_2O

Muestra No. 4 . Lepidolita

Peso del crisol = 30.0598 g

Peso del crisol + muestra = 31.1103 g

Peso de muestra = 1.0505 g

Litio determinado = 16.7 ppm de Li_2O

Muestra No. 5 . Moscovita (Oaxaca, Oax.)

Peso del crisol = 38.5994 g

Peso del crisol + muestra = 39.5758 g

Peso de muestra = 0.9764 g

Litio determinado = 19.1 ppm de Li_2O

Muestra No. 6 . Cookeita

Peso del crisol = 30.0775 g

Peso del crisol + muestra = 30.9774 g

Peso de muestra = 0.8999 g

Litio determinado = 8.3 ppm de Li_2O

Muestra No. 7 . Hidromoscovita

Peso del crisol = 30.09765 g

Peso del crisol + muestra = 31.0570 g

Peso de muestra = 0.9594 g

Litio determinado = 3.4 ppm de Li_2O

Muestra No. 8 . Mica (Edo. de México)

Peso del crisol = 66.6591 g

Peso del crisol + muestra = 67.5639 g

Peso de muestra = 0.9048 g

Litio determinado = 3.0 ppm de Li_2O

Muestra No. 9 . Moscovita (Brasil)

Peso del crisol = 33.5895 g

Peso del crisol + muestra = 34.6946 g

Peso de muestra = 1.1051 g

Litio determinado = 4.0 ppm de Li_2O

Muestra No. 10 . Fuchcita

Peso del crisol = 30.05113 g

Peso del crisol + muestra = 31.0842 g

Peso de muestra = 1.0329 g

Litio determinado = 6.0 ppm de Li_2O

Muestra No. 11 . Lepidolita (San Miguel Peras, Oax.)

Peso del crisol = 66.7476 g

Peso del crisol + muestra = 67.7577 g

Peso de muestra = 1.0101 g

Litio determinado = 6.4 ppm de Li_2O

Muestra No. 12 . Mica (Baja California Norte)

Peso del crisol = 40.9785 g

Peso del crisol + muestra = 41.9778 g

Peso de muestra = 0.9993 g

Litio determinado = 4.0 ppm de Li_2O

Muestra No. 13 . Moscovita sintética

Peso del crisol = 66.7485 g

Peso del crisol + muestra = 67.7375 g

Peso de muestra = 0.9890 g

Litio determinado = 4.0 ppm de Li_2O

Muestra No. 14 . Pinita

Peso del crisol = 36.8399 g

Peso del crisol + muestra = 37.7397 g

Peso de muestra = 0.8998 g

Litio determinado = 8.4 ppm de Li_2O

Muestra No. 15 . Biotita (Oaxaca, Oax.)

Peso del crisol = 40.9734 g

Peso del crisol + muestra = 41.9714 g

Peso de muestra = 0.9980 g

Litio determinado = 5.4 ppm de Li_2O

Muestra No. 16 . Hidromoscovita (Oaxaca)

Peso del crisol = 38.5898 g

Peso del crisol + muestra = 39.5080 g

Peso de muestra = 0.9182 g

Litio determinado = 2.6 ppm de Li_2O

D) Análisis por el Espectrofotómetro de Absorción Atómica

El aparato usado para la determinación espectrofotométrica del litio fue el espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 403. Para la preparación de la solución estandar se recomienda (instructivo de la Perkin-Elmer): disolver 5.324 g. de -- carbonato de litio, Li_2CO_3 , en un volumen mínimo de HCl ---- (1:1), diluir a 1 lt. con agua desionizada; se obtiene una - solución con 1000Mg/ml de litio.

En el presente caso, para la calibración del aparato, - se utilizó como estandar una solución con concentración conocida de litio de 10 ppm; se introdujo el estandar en la flama y se ajustó la aguja de lectura a 100. Como también se debe contar con un blanco para ajustar a cero la aguja de la - escala, esto se hizo con agua destilada.

De acuerdo a lo anterior, la lectura que se hace de la muestra es comparativa dando resultados directamente en concentración.

Se usó la mezcla acetileno (combustible)-aire (oxidante), cuya temperatura de flama alcanzada (temperatura máxima 2300°C) es suficiente para las determinaciones de litio. La longitud de onda del litio más sensitiva es 6708 Å y su sensibilidad de emisión es de 0.067 Mg/ml(%T).

Muestra No. 17 . Moscovita (Argentina)

Peso del crisol = 66.7686 g

Peso del crisol + muestra = 67.4768 g

Peso de muestra = 0.7082

Litio determinado = 0.1 ppm de Li

Muestra No. 18 . Mica Minomesa

Peso del crisol = 33.6781 g

Peso del crisol + muestra = 34.4324 g

Peso de muestra = 0.7543 g

Litio determinado = 4.3 ppm de Li

Muestra No. 19 . Mariposita (Colorines)

Peso del crisol = 30.0833 g

Peso del crisol + muestra = 31.3629 g

Peso de muestra = 1.2796 g

Litio determinado = 0.4 ppm de Li

Muestra No. 20 . Hallerita

Peso del crisol = 38.5573 g

Peso del crisol + muestra = 39.1019 g

Peso de muestra = 0.5446 g

Litio determinado = 0.3 ppm de Li

Muestra No. 21.- Hidrobiotita (Oaxaca)

Peso del crisol = 36.9479 g

Peso del crisol + muestra = 37.6777 g

Peso de muestra = 0.7298 g

Litio determinado = 0.5 ppm de Li

Muestra No. 22.- Biotita (Edo. de México)

Peso del crisol = 41.0072 g

Peso del crisol + muestra = 41.9003 g

Peso de muestra = 0.8931 g

Litio determinado = 0.9 ppm de Li

CONCLUSIONES

Se pretendió demostrar que es más ventajoso el hacer uso de la flamometría y del espectrofotómetro, de absorción atómica, para señalar las cantidades de litio presentes en micas.- Esto quedó asentado especialmente para análisis repetitivos y de rutina, ya que con estándares previamente preparados con sales puras, pueden correrse todas las muestras que se hagan necesarias, y los resultados son reproducibles y exactos. La sensibilidad, economía y rapidez son otras de sus ventajas.

En flamometría se empleó el Flamómetro Evans cuya sensibilidad para el litio es de 15 ppm. Ampliando el margen de sensibilidad el 100 se calibró con una solución de 20 ppm de óxido de litio, y el cero se ajustó con agua destilada. En el espectrofotómetro se empleó el método de emisión atómica por flama (modelo Perkin-Elmer 403), en el cual el cero se calibró con agua destilada y el 100 con una solución de litio de 10 ppm. Este método es exacto sobre todo cuando existe ionización como en el caso específico del litio.

En ambos casos no importa la concentración de litio en la muestra a analizar, ya que si rebasa el 100 pueden hacerse diluciones controladas hasta ubicarla dentro de la curva de calibración.

Ya que normalmente las proporciones de concentración de litio son tan bajas que resultan impesables, los procedimientos analíticos húmedos resultan poco funcionales puesto que las interferencias de diversos elementos presentes, que requieren de separaciones minuciosas hasta lograr aislar el ca tión, induciendo así a errores significativos, los hacen imprácticos para propósitos de exploración geoquímica del litio en yacimientos de micas.

Estas prácticas se realizaron usando los aparatos y el laboratorio del Instituto de Geología de la Universidad Nacional Autónoma de México.

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

- 1.- Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis - Vol. 15
Edited by Foster Dee Snell and Clifford L. Hilton.
John Wiley and Sons, Inc. New York.
- 2.- Nouveau Traité de Chimie Minérale - Vol. 2
Paul Pascal
- 3.- The Encyclopedia of Engineering Materials and Processes.
Edited by H. R. Caluser
Reinhold Publishing Corporation.
- 4.- Modern Chemical Processes
A series of articles describing chemical Manufacturing Plants.
Reinhold Publishing Corporation - Vol. 3 (1950).
- 5.- Manual de Minerología
Dana - Hurlbut
- 6.- Geochemistry
Kalervo Haskama and Th. G. Sahama
The University of Chicago Press (1954)
- 7.- Enciclopedia de Tecnología Química.
Dirigida por E. E. Kirk y D. F. Othmer
"UTEHA" (1962).

- 8.- Spectroscopie Atomique D'absorption
Edité par R. M. Danaou et G. F. Kirkbright
Butterworths Londres (1969).

- 9.- Riquesa Minera y yacimientos minerales de México.
Jenaro González Reyna.
Banco de México, S. A. (1956).

- 10.- Métodos Instrumentales de Análisis
Hobart H. Willard
Cía. Editorial Continental (1970).

- 11.- Thorpe's Dictionary of applied Chemistry
J. F. Thorpe and M. A. Whiteley
Longmans, Green and Co. (1956).

- 12.- Métodos Analíticos para Espectrofotometría de Absorción Atómica
Norwalk
Connecticut, U. S. A. (1971):

- 13.- Tratado de Química Analítica
F. P. Treadwell
Manuel Mario y Cía., Editores

- 14.- Mineralogía
Kraus-Hunt-Ramsdell