

sobre "2" no es lo suficientemente grande tampoco en este caso, como para producir alguna modificación detectable entre los valores de  $E_T$  hallados en los distintos estados de agitación.

#### AGRADECIMIENTO

Los autores desean agradecer al Director del Instituto de Investigaciones de la Facultad de Química y Farmacia de la Universidad Nacional de La Plata, Prof. Dr. Hans J. Schumacher y al Jefe del Departamento Tecnológico de la misma facultad, Prof. Dr. Jorge J. Ronco por el interés que han demostrado en este trabajo. Asimismo agradecen al Prof. Dr. N. Ibl, Secretario General del C.I.C.T.E. por sus apreciados comentarios y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por la ayuda recibida.

#### BIBLIOGRAFIA

- (1) CARROZZA, J. S. W. — *Tesis doctoral*, Fac. Quím. Farm. Univ. Nac. La Plata (1959).
- (2) CARROZZA, J. S. W., ARVIA, A. J., y RONCO, J. J. — *An. Asoc. Quím. Arg.*, **47**, 69 (1959).
- (3) AGAR, J. N. — *Disc. Far. Soc.*, **1**, 26 (1947).
- (4) LEVICH, B. — *Disc. Far. Soc.*, **1**, 37 (1947).
- (5) IBL, N. — *Electrochimica Acta*, **1**, 117 (1959).
- (6) CHILTON, T. H. y COLBURN, A. P. — *Ind. Eng. Chem.*, **26**, 1183 (1934).
- (7) EISENBERG, M., TOBIAS, C. W. y WILKE, C. R. — *J. Elec. Soc.*, **101**, 308 (1954).
- (8) EISENBERG, M., TOBIAS, C. W., y WILKE, C. R. — *Chem. Eng. Prog. Symp. Series* No 16, Vol. 51 (1955).
- (9) GORDON, A. R. y COLE, A. — *J. Phys. Chem.*, **40**, 733 (1936).
- (10) ROALD, B. y BECK, W. — *J. Elec. Soc.*, **98**, 277 (1951).
- (11) BRUNSER, E. — *Z. Physik. Chem.*, **47**, 56 (1904).
- (12) KING, C. V. y SHACK, M. — *J.A.C.S.*, **57**, 1212 (1935).
- (13) GLICKSMAN, R., MORGAN, H. y KING, C. V. — *J. Elec. Soc.*, **100**, 580 (1953).
- (14) NERNST, W. — *Z. Physik. Chem.*, **47**, 52 (1904).
- (15) NERNST, W. — *Ibid.*, **47**, 56 (1904).
- (16) NERNST, W. — *Ibid.*, **75**, 503 (1911).
- (17) TAYLOR, H. S. — *J. Chem. Phys.*, **6**, 331 (1938).
- (18) KOLTHOFF, I. M. y LAITINEN, H. A. — *J. Phys. Chem.*, **45**, 1079 (1941).
- (19) JAENICKE, W. — *Z. f. Elektrochem.*, **55**, 648 (1951).

INSTITUTO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES  
FACULTAD DE QUÍMICA Y FARMACIA  
UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA  
LA PLATA, REPÚBLICA ARGENTINA

## PREPARACION DEL FLUORBORATO DE LITIO. DETERMINACION DEL ACIDO BORICO COMO IMPUREZA (\*)

Por

M. A. MOLINARI, JUAN LOMBARDO y G. J. VIDELA

SUMMARY. — Three methods have been developed for the preparation of lithium fluoborate with a low content of boric acid. Several techniques have been studied to reduce the boric acid content, e. g.: washing, extraction, recrystallization and volatilization as methyl borate. The final content of boric acid was 1,4 %. The classical method of analysis (\*) yields high results for the boric acid content in lithium fluoborate.

#### INTRODUCCION

En la preparación del borazol por el método del fluoborato de litio (\*) se observaron dificultades que se atribuyeron a la presencia de ácido bórico en el fluoborato, la que se confirmó con análisis de distintas partidas del mismo. En el presente trabajo se describen los ensayos tendientes a reducir al mínimo posible el contenido de ácido bórico, y a establecer la exactitud del método de análisis.

#### DISCUSION DE RESULTADOS

Ensayos efectuados con métodos descriptos en la bibliografía (\*) para la obtención del fluoborato de litio, dieron como resultado materiales con contenido en ácido bórico entre 10 y 15 %. Por lo tanto, se estudiaron modificaciones a los mismos y se desarrolló, además, un nuevo método de preparación, con resultados satisfactorios, para la obtención de un producto con bajo contenido en ácido bórico.

La presencia del ácido bórico en el fluoborato de litio se pudo atribuir a la hidrólisis del mismo durante su preparación o su

\* Presentado a las Sesiones Químicas Argentinas, septiembre de 1960.

153

almacenamiento (una vez cristalizado), por acción de la humedad, pues su secado es difícil y su rehidratación muy fácil.

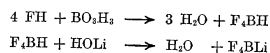
Aun cuando un método (ver método del trifluoruro de boro, b) en Parte experimental) prescinde del medio acuoso, la gran higroscopicidad de los materiales implicados hace necesario el uso de técnicas muy elaboradas para impedir la presencia de agua y la consiguiente aparición del ácido bórico por hidrólisis. Utilizando un aparato convencional, no se pudo evitar la presencia de agua, habiendo sido necesario recurrir a procedimientos para separar el ácido bórico. En el transcurso de estos ensayos de purificación se suscitaban dudas sobre la exactitud de los métodos de análisis (\*) usados para el control de los mismos. En distintos ensayos descriptos más adelante se confirmó que los datos de ácido bórico libre obtenidos por el método de hidrólisis con cloruro de calcio y titulación con base valorada, están afectados por un error por exceso.

#### PARTE EXPERIMENTAL

##### 1) PREPARACION DEL FLUORBORATO DE LITIO:

###### A) Método del ácido fluorbórico:

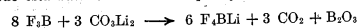
Este método se basa en la reacción del ácido fluorhídrico acuoso con el ácido bórico y neutralización con hidróxido de litio:



En una experiencia típica se agregó lentamente y agitando 31 g de ácido bórico a 85 ml de ácido fluorhídrico al 45 %, en un vaso de polieteno, enfrió exteriormente con un baño a 0°C y añadió 85 ml de metanol. Manteniendo el vaso en el baño refrigerante, se agregó muy lentamente y agitando 13,15 g de hidróxido de litio finamente pulverizado. Se completó la neutralización con el agregado de 13,07 g de carbonato de litio, llegando al punto final de viraje de la heliantina. Se acidificó nuevamente con 8 ml de ácido fluorhídrico volviendo a neutralizar con carbonato de litio (7,18 g), asegurando así un exceso de ión fluoruro. Se filtró en frío por placa porosa de vidrio y concentró la solución al vacío, calentando suavemente. Al llegar a mitad de volumen apareció una turbidez que se eliminó por filtración, continuándose luego la concentración hasta casi sequedad, dejando cristalizar en frío, separando los cristales. Rendimiento: 16,4 g (35 %). Contenido en ácido bórico 3,9 % respecto del fluoborato.

##### B) Método del trifluoruro de boro:

Este método está basado en el de Shapiro y Weeiss (\*):



Se utilizó el aparato de la figura 1.

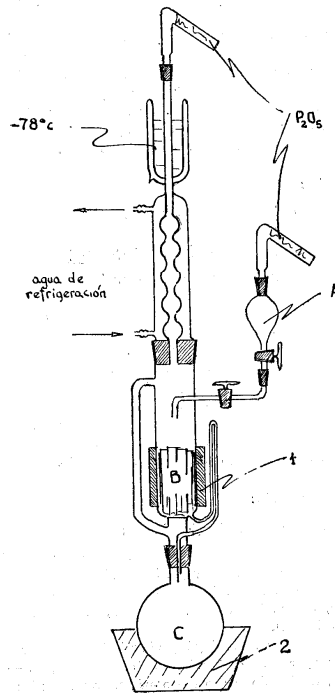


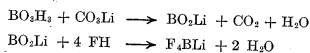
Fig. 1

Se preparó trifluoruro de boro por descomposición térmica de fluoroborato de calcio en una línea de vacío, condensándolo a  $-196^{\circ}\text{C}$  y reteniendo las impurezas en trampas a  $-78^{\circ}\text{C}$  y a  $-95^{\circ}\text{C}$ . Se hizo burbujear el trifluoruro de boro en éter etílico y el éterato resultante se destiló en una columna de rectificación, recogiendo el destilado (p. eb.:  $125^{\circ}\text{C}$ ) en la ampolla A de la figura 1, cuya entrada superior se protegió luego de la humedad ambiente con pentóxido de fósforo.

Se agregó lentamente el éterato de trifluoruro de boro sobre el carbonato de litio, contenido en cartuchos de papel de filtro, cubierto con éter (en el reactor B de la figura 1) y se reflujo tres horas utilizando el calefactor eléctrico 1. Luego se calentó el balón C destilando más éter a B y empezando una serie de extracciones. Se suspendió la operación en condición tal que la casi totalidad del éter se encontrara en B. El residuo del balón se enfrió y filtró, obteniéndose un material que contenía 4,0 % de ácido bórico. Rendimiento 30 %.

#### C) Método por fusión:

Este método, basado en la siguiente reacción, fué desarrollada en este laboratorio:



En una preparación típica se deshidrataron 15,5 g de ácido bórico en una cápsula de hierro calentado con mechero. Se agregaron lentamente y mezclando 9,2 g de carbonato de litio, manteniéndose fundido sobre soplete hasta que no se desprendieron burbujas de dióxido de carbono. Se dejó enfriar y se desmenuzó la masa vítrea de metaborato de litio, que luego se agregó en pequeñas porciones y enfriando sobre una solución de 38,8 ml de ácido fluorhídrico acuoso (al 45 %) en 117 ml de metanol. Se evaporó la solución resultante en un baño maría hasta casi sequedad, se enfrió dejando cristalizar y filtró. Rendimiento 18 g (27 %). Contenido en ácido bórico: 4,2 % respecto del fluoroborato.

#### 2) ENSAYOS DE PURIFICACIÓN:

##### a) Lavado, extracción, cristalización fraccionada:

Se realizaron ensayos de eliminación de ácido bórico por cristalización fraccionada, por extracción con solventes y por lavado, basados en determinaciones previas de solubilidad de mezclas de fluoroborato de litio y ácido bórico en distintos solventes (metanol, etanol, isopropanol, isobutanol, acetona, acetato de etilo y éter de petróleo liviano).

De dichas determinaciones se concluyó que la relación solubilidad  $\text{BO}_2\text{H}_2$ /solubilidad  $\text{F}_4\text{BLi}$  era mayor para el etanol absoluto, siendo 12,4 a  $-10^{\circ}\text{C}$ , 9,1 a  $15^{\circ}\text{C}$  y 6,7 a  $30^{\circ}\text{C}$ , resultando por lo tanto más convenientes las purificaciones con este solvente.

Así, por cuatro lavados sucesivos con etanol absoluto se redujo el contenido de ácido bórico de un material, de 4 % a 0,5 % (porcentaje que está en el límite de error del análisis). Como dato comparativo se señala que partiendo de un material con 12,6 % de ácido bórico se obtuvo: por lavado con etanol, 5 %; por una recristalización en etanol, 4 %, y por extracción con éter, 7 %.

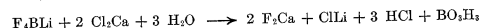
##### b) Tratamiento con metanol:

Este tratamiento consiste en la evaporación sucesiva de la solución del material en metanol, volatilizándose en forma continua el ácido bórico en forma de borato de metilo.

En un ensayo se disolvieron 10 g de  $\text{F}_4\text{BLi}$  (contenido en ácido bórico: 4,2 %) en 50 ml de metanol y se llevó a sequedad sobre baño maría. Se repitió tres veces la disolución en metanol y evaporación, usando 50 ml de metanol cada vez. Se redisolvió en metanol absoluto, filtró por placa porosa de vidrio y evaporó hasta casi sequedad, dejando cristalizar y separando los cristales. Se obtuvo un material con 1,4 % de ácido bórico.

#### 3) MÉTODOS DE ANÁLISIS:

El método (2) consiste en la hidrólisis del fluoroborato con solución de cloruro de calcio, manteniendo a reflujo durante cinco horas:



Se titula una alícuota de la solución resultante con solución de hidróxido de sodio N/10, primero el ácido clorhídrico (titulación A) hasta un pH de aproximadamente cuatro y después del agregado de manitol, el ácido bórico, usando fenoftaleína como indicador (titulación B).

##### a) Ensayos de indicadores:

Se estudió primeramente la nitidez del viraje y la exactitud de los resultados que se obtienen con distintos indicadores (heliantina, azul de bromofenol y fenoftaleína), partiendo de soluciones de concentración conocida de ácido clorhídrico y bórico y comparando con determinación potenciométrica.

Se obtuvo viraje y exactitud adecuados en todos los casos, siendo el viraje del azul de bromofenol el más nítido.

##### b) Influencia del ión fluoruro:

Se estudió la influencia del ión fluoruro, partiendo de soluciones valoradas de ácido clorhídrico y bórico y agregando cantidades determinadas de fluoruro de sodio, fluoruro de litio y fluoruro de calcio, para reproducir las condiciones de la solución proveniente de la hidrólisis y determinar también la influencia de fluoruros en suspensión.

Se observó que con concentraciones crecientes de ión fluoruro la nitidez de los virajes disminuye; así la concentración de ión fluoruro proveniente de la solución saturada de fluoruro de calcio no interfiere, pero en cambio se notan difi-

cultades en la apreciación del punto de equivalencia con solución saturada de fluoruro de litio. En cuanto a la exactitud de los resultados la presencia de fluoruro de calcio (solución saturada) produce la aparición prematura del primer viraje (A) acompañada por la aparición de turbidez y el retardo del segundo (B), o sea, que al ser aplicados estos resultados al análisis del fluoroborato, se traducen en datos altos de ácido bórico y bajos de fluoroborato. El error determinado por estas diferencias en el porcentaje de ácido bórico es del orden de 1 % en exceso, para determinaciones empleando aproximadamente 0,5 g de muestra.

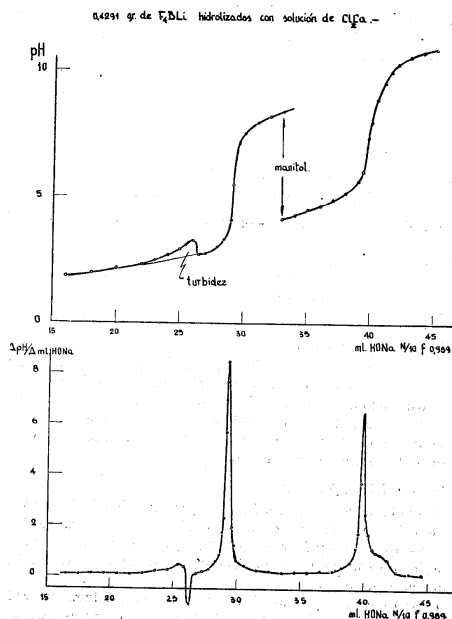


FIG. 2

##### c) Influencia del exceso de cloruro de calcio:

Se ensayó la influencia del exceso de cloruro de calcio en la hidrólisis, demostrándose que no afecta la nitidez del viraje y el valor de los resultados.

##### d) Titulaciones potenciométricas:

A fin de resolver el problema del viraje poco preciso con los indicadores ensayados, se realizaron titulaciones potenciométricas. La forma de las curvas de titulación obtenidas (figura 2) confirmaron el efecto observado con indicadores, ya que el ascenso de pH era gradual y poco acentuado en las zonas de equivalencia. Sin embargo, pudieron determinarse potenciométricamente con suficiente exactitud. La aparición del salto de potencial correspondiente a la neutralización del ácido clorhídrico (A), se ve afectada por una precipitación que enturbia la solución, a un pH entre 2,5 y 3,5, con las consiguientes anomalías en la curva de titulación. Dicho precipitado se separó a partir de un ensayo con 10 g de fluoroborato, identificándolo por espectroscopía de emisión y espectro infrarrojo como fluoruro de calcio. De este modo, la anomalía de la curva de titulación en la zona de precipitación es atribuible al efecto amortiguador del ácido fluorhídrico sin disociar, en equilibrio con el fluoruro de calcio en solución.

##### e) Titulación por retorno:

Los resultados se aproximan más a los contenidos reales efectuando la primera titulación por retorno, aunque de todas maneras siempre el contenido de ácido bórico está afectado de un error por exceso.

#### CONCLUSIONES

Se indican tres métodos para preparar el fluoroborato de litio, que producen materiales de contenido en ácido bórico del mismo orden, incluyendo el método de fusión desarrollado en este laboratorio y que ofrece la ventaja de su simplicidad.

De los métodos de purificación ensayados, tanto los lavados con etanol absoluto, como el tratamiento con metanol constituyen procedimientos de fácil realización y resultados satisfactorios.

Se han observado además errores en la determinación de bórico y fluoroborato por el método clásico, que se traducen en datos altos de ácido bórico libre.

Se observó la precipitación de fluoruro de calcio durante las titulaciones, a lo que se atribuye las diferencias señaladas en los resultados de los análisis.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) VIDELA, G. J. y BÜHLER, M. F. — *Conferencia Internacional para usos pacíficos de la Energía Atómica*, Volumen 8, año 1955.  
 (2) SIMMONS, H. y RAT MARTIN, D. — *Boron trifluoride and its derivatives*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1949, pág. 87 y sig.  
 (3) SIMMONS, H. y RAT MARTIN, D. — *Boron trifluoride and its derivatives*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1949, pág. 234.  
 (4) SHAPIRO y WEISS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 4 (1953).

LABORATORIO DE FLUOROQUÍMICA  
C.N.E.A.

Buenos Aires, septiembre de 1960.

## LA DEGRADACION DEL ACIDO GLUTAMICO PARA SU ANALISIS ISOTOPICO

### II. DEGRADACION COMPLETA DEL ACIDO 2:4-DIAMINOBUTIRICO

Por

M. MARTHA FIGRETTI y A. O. M. STOPPANI

**SUMMARY.** — As a part of method for the isotopic analysis of glutamic acid, it is described the degradation of 2:4-diaminobutyric acid resulting from decarboxylation of glutamic acid carbon 5 with the Schmidt reaction. 2:4-Diaminobutyric acid is isolated by chromatography on a column of Dowex 50, X2, with hydrochloric acid as eluant and oxidized with silver oxide to  $\beta$ -alanine (glutamic acid carbon 1 is liberated).  $\beta$ -Alanine is chromatographed through columns of Dowex 50, X2 and Dowex 50, X8 with hydrochloric acid and ammonium hydroxide, respectively, as eluants.  $\beta$ -Alanine is decarboxylated by alkaline fusion to acetate; carbon 4 of glutamic acid is eliminated. The acetic acid is isolated by distillation, decarboxylated with the Schmidt reaction, and the residual methylamine oxidized with silver nitrate and potassium persulphate. The carbon dioxide evolved in the decarboxylation of acetic acid, and the resulting from the oxidation of methylamine, correspond to glutamic acid carbons 2 and 3, respectively. The yield of each step of the degradation method is given.

En un trabajo precedente (1) se describió la doble decarboxilación del ácido glutámico: a) con cloramina T, para liberar el carbono 1 y b) mediante la reacción de Schmidt, que libera el carbono 5 y forma ácido 2:4-diaminobutírico. El análisis isotópico ( $C^{14}$ ) de los carbonos 1 y 5 del ácido glutámico puede ser suficiente cuando el ciclo del ácido cítrico se rotula con acetato ( $C^{14}$ ) marcado en el carboxilo, o con anhídrido carbónico ( $C^{14}$ ) incorporado por medio del ácido oxaloacético, pues el rótulo se distribuye en los carbonos 1 y 5 de los ácidos  $\alpha$ -cetoglutámico y glutámico (2). En cambio, con acetato marcado en el metilo, los carbonos centrales incorporan preferentemente el  $C^{14}$  y para determinar su rotulación es necesario degradar totalmente el ácido glutámico. Con ese objeto, se ha estudiado la degradación completa del ácido 2:4-diaminobutírico resultante de la decarboxilación del ácido glutámico en la reacción de Schmidt.