

Tesis de Posgrado

Determinación volumétrica del titanio

Massonneau, Alberto G.

1946

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

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

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

Cita tipo APA:

Massonneau, Alberto G.. (1946). Determinación volumétrica del titanio. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0432_Massonneau.pdf

Cita tipo Chicago:

Massonneau, Alberto G.. "Determinación volumétrica del titanio". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1946.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0432_Massonneau.pdf

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

DETERMINACION VOLUMETRICA DEL TITANIO

Tesis presentada para optar al
grado de Doctor en Química

por

Tesis 432

ALBERTO G. MASSONNEAU

Julio de 1946

**I) ESTUDIO, DESDE EL PUNTO DE VISTA DEL SEMIMICROANALISIS
CUANTITATIVO, DE LOS METODOS VOLUMETRICOS PARA LA**

DETERMINACION DE TITANIO

BASADOS EN

- 1) REDUCCION CON ZINC, REOXIDACION CON SAL FERRICA Y
VALORACION DEL ION FERROSO FORMADO, CON PERMANGA-
NATO DE POTASIO**
- 2) REDUCCION CON ZINC Y VALORACION DIRECTA CON SAL FE-
RRICA EN PRESENCIA DE SULFOCIANURO DE POTASIO COMO
INDICADOR**

**II) ESTUDIO COMPARATIVO DE AMBOS Y DE LAS POSIBILIDADES DE
EMPLEO DEL SEGUNDO EN PRESENCIA DE OTROS IONES, ESPECIAL-
MENTE HIERRO**

Agradezco al Dr. REINALDO VANOSSI por el honor que me ha dispensado al aceptar la dirección de mi tesis, como también por sus valiosos consejos que han permitido la realización de este modesto trabajo.

TITANIO

BREVE RESEÑA HISTORICA

La mayoría de los métodos gravimétricos y colorimétricos para determinar titanio, no son muy convenientes por diversas circunstancias, ya que los primeros son bastante engorrosos, sobre todo cuando el titanio se halla acompañado por hierro, aluminio y sílice, caso frecuente en la práctica, y los segundos dan generalmente un error mayor que el admisible, particularmente en los casos en que el titanio se halla presente en proporciones mayores de un 10%.

Por todas estas razones, son numerosos los métodos volumétricos que se han estudiado y propuesto para determinar el titanio, estando basados en la circunstancia de que éste puede actuar como tetravalente y trivalente, estando comprendidos dichos procedimientos entre los comunes de volumetría de óxido reducción.

En efecto, el titanio que en solución en las condiciones normales funciona como Ti^{4+} , puede pasar por fuerte reducción en medio ácido a Ti^{3+} .

No es muy fácil dicha reducción, ya que solamente con determinados reductores y en condiciones limitadas, se lleva a cabo en forma cuantitativa. Por ejemplo, el anhídrido sulfuroso y el sulfhídrico no ejercen ninguna acción sobre el Ti^{4+} . Además, la extrema oxidabilidad del Ti^{3+} hace que deba trabajarse en forma tal que en ningún momento la solución que lo contenga esté en contacto con el aire.

Todo esto ha dado origen al ensayo de diferentes tipos de reductor y diversos aparatos y artificios tendientes a evitar la oxidación del Ti^{3+} una vez producido.

TITANIO.

- 1) Uno de los primeros métodos estudiados recomendaba la reducción del sulfato de titanio con zinc en medio ácido y la subsiguiente valoración con sal férrica en presencia de tiocianato. El autor expresaba que el inconveniente estribaba en la reducción, ya que para completarla se requerían cerca de doce horas.
- 2) Knetch y Hibbert hicieron la reducción con zinc en un Erlenmeyer provisto de válvula de Bunsen, calentando ligeramente, y sostienen que en tales condiciones la operación se lleva a cabo en menos de una hora. Luego titulaban con solución valorada de cloruro férrico.
- 3) G. Gallo recomendaba débiles ácidos (10 ml % de SO_4H_2 a 1,3), ya que según él, en esas condiciones la sal titanosa era mucho más estable.

También efectuaba la reducción con zinc en un Erlenmeyer provisto de válvula de Bunsen y en corriente de anhídrido carbónico, y sostenía que la temperatura no debía exceder de 10° .

Añadía zinc a intervalos, durante cinco a doce horas, sobre todo si había hierro presente. Luego filtraba por lana de vidrio, lavaba con agua fría saturada de carbónico y titulaba con sulfato férrico 0,01 N en presencia de tiocianato.

En los casos en que existía hierro, llevaba a volumen y titulaba una parte con MnO_4K y otra como antes, debiendo, para el caso del permanganato realizar un ensayo en blanco.

También expresaba que puede reducirse el hierro con sulfuroso o sulfhídrico, que no afectan al titanio, y valorarse por separado.

Según el autor, el método es perfectamente aplicable al análisis de aceros, bauxitas, silicatos y otros minerales conteniendo titanio, en presencia de aluminio, hierro, sílice, zirconio, etc., debiendo eliminarse los nitratos antes de practicar la reducción.

- 4) Newton propuso un método consistente en reducir el disulfato de titanio con zinc en un Erlenmeyer provisto de un tubo de salida y un pequeño embudo separador. Cuando todo el zinc se ha disuelto, se añade un exceso de sulfato férrico y la solución se titula con permanganato de potasio.
- 5) Hibbert describe un aparato algo complicado, cuya característica más saliente consiste en una barra de zinc purísimo sumergida en la solución de sulfato de titanio y suspendida de un hilo de platino. Terminada la reducción, hierve la solución de $(SO_4)_2Ti_2$, en corriente de carbónico y luego enfría y titula con azul de metileno standardizado con solución de cloruro titanoso.
- 6) Gemell trató, sin resultado, de modificar el método de Newton, usando como reductor aluminio e magnesio.
Una aleación de ambos fué algo mejor, pero presentaba el inconveniente de pulverizarse fácilmente. Por último ensayó una aleación de 90% de zinc y 10% de aluminio, obteniendo, según él, mejor resultado que con zinc solamente.
- 7) P. W. y E. Shimer estudiaron los métodos hasta entonces conocidos para la determinación volumétrica de titanio, llegando a la conclusión de que todos presentaban inconvenientes en la reducción y en los dispositivos tendientes a evitar reoxidación.

Ellos recomendaban el empleo de una larga columna reductora, llena de amalgama sólida de zinc y el frasco colector purgado de aire durante largo tiempo antes, durante y después de la caída del líquido de la columna a dicho frasco. Indicaban también las dimensiones de la columna, volumen de solución a emplear, cantidades de titanio con que debe trabajarse, etc. Empleando este método en el Bureau of Standards se realizaron determinaciones de titanio en minerales, ferrotitanio, aceros, pigmentos, etc., con resultados satisfactorios.

Indicaron también que en caso de haber vanadio presente, se trata con carbonato de sodio y azufre, luego se extrae con agua caliente y al filtrar queda el titanio en el insoluble y el vanadio en el filtrado.

- 8) - Neumann y Murphy intentaron modificar el método de Ketch y Hibbert titulando con azul de metileno, y con este motivo sostuvieron una polémica con Hibbert, quien finalmente demostró que convenía mucho más titular con sal férrica, ya que el azul de metileno no podía aplicarse en presencia de W, Mo, V y Cu. Ambos trabajaron en medio clorhídrico.
- 9) - C. Van Brunt propuso reducir con zinc en una columna reductora calentando exteriormente por una resistencia eléctrica, en forma tal que la reducción se llevara a cabo casi a ebullición. Luego recogía bajo sulfato férrico y titulaba el Fe^{2+} producido con permanganato.
- 10) - Ball y Mc Smith propusieron un método para el análisis de minerales que contienen TiO_2 :

Proponían fundir con FK y $\text{S}_2\text{O}_7\text{K}_2$, disolver la masa en HCl , reducir con Zn y titular con Cl_3Fe en presencia de SCNK .

- 11) Nakazono, iniciando una serie de trabajos sobre temas similares, preconizó el uso de las amalgamas para reducir el titanio y otros. Para el caso de iones fácilmente oxidables, como el caso del titanio, recomendó un aparato relativamente complicado, en el cual se efectúa la reducción y posteriormente la valoración con MnO_4K . Expresa también que si el Zn empleado es de pureza adecuada, el valor del ensayo en blanco es despreciable.
- 12) Naotsuna Kano, continuando estos trabajos, estudió la reducción con amalgama de cadmio, obteniendo para el caso del Ti , resultados poco satisfactorios.
- 13) Más adelante este mismo autor da la valoración del Ti^3 , controlando el punto final por medios electrométricos, pero también sin mayor resultado.
- 14) Kikuchi, también trabajando con amalgama líquida de zinc, indicó un método ya conocido para determinar Ti y Fe separadamente, mediante valoración con sal férrica en presencia de SCNK , con lo cual se obtiene el contenido en Ti y luego, sobre otra parte de la solución valorar ambos con MnO_4K .
- 15) Lundell y Knowlles recomiendan utilizar un reductor de Jones, con acidez 3-5% en SO_4H_2 y a temperatura 50-100°, y luego recoger en un exceso de sal férrica y titular con MnO_4K . No deben, según ellos, estar presentes: HNO_3 , Sn , Sb , Mo , Fe , Cr , V , W , U , y Cb .

- 16) Morley y Wood redujeron con Al en un aparato especial, trabajando en corriente de CO_2 . Luego titularon con alumbre férrico. Expresan que haciendo un ensayo en blanco, el error no es mayor del 1%.
- 17) Someya estudió la acción de diversos tipos de amalgama sobre soluciones de Ti^4 , comprobando que la amalgama de Zn actúa perfectamente en frío, mientras que la de Bi requería trabajar a 70° .
- 18) Rabinovich y Kargin, trabajando sobre valoraciones electrométricas, ensayaron la titulación del Ti^3 , en un aparato especial, mediante el uso de solución valorada de sal cérica.
- 19) B. V. Heath intentó efectuar la reducción electrolítica del Ti^4 , consiguiendo, según él, buenos resultados. Luego titulaba con sal férrica.
- 20) Galfajan posteriormente estudió el mismo asunto, con un dispositivo especial, obteniendo buenos resultados. Valoraba con MnO_4K .
- 21) Tschirch redujo en medio sulfúrico en un reductor de Jones, con cuidadosa exclusión del aire, recogiendo en sulfato férrico y valorando con permanganato.
- 22) Hope, Moran y Ploetz, trabajaron con amalgama líquida de zinc, en un aparato ideado por ellos y que tiene alguna semejanza con el de Nakazono.

Como medio para evitar la reoxidación del Ti^3 por acción del

////

oxígeno del aire, utilizaban tabletas de bicarbonato de sodio. Luego titulaban con alumbre férrico amoniacal, en presencia de solución saturada de sulfocianuro.

- 23) V.M. Senderova efectuó un estudio comparativo de los métodos de valoración del Ti^{3+} , recomendando el del alumbre férrico amoniacal, por ser más específico.

Como contribución al Congreso Sudamericano de Química, el Instituto de Investigaciones de San Pablo, publicó un estudio sobre el método de determinación del titanio con azul de metileno, sobre todo en lo que se refiere a las interferencias, llegando a la conclusión que las principales están constituidas por W y Cb.

- 24) Stener realizó ensayos sobre valoración potenciométrica del Ti^{3+} . Reducía con zinc en un recipiente con válvula de Gockel y luego valoraba con $Cr_2O_7K_2$. Los resultados según él fueron buenos.

- 25) Subbavaraman y Krishnaswami recomendaban el siguiente método para análisis de minerales de titanio: fundir con bisulfato, disolver con SO_4H_2 diluido, llevar a volumen y luego sobre una parte determinar Ti por reducción en el reductor de Jones y valorar con alumbre férrico en presencia de SCNK, y sobre otra determinar hierro y titanio juntos con permanganato.

- 26) Hidehiro Goto, en un estudio sobre la exactitud de los métodos de determinación volumétrica del titanio, hierro, etc., indicaba como el mejor procedimiento para apreciar el punto final

////

con precisión, utilizar indicadores sensibles a la luz ultravioleta (fluorescentes). Para ello utilizó recipientes de vidrio transparente a la luz ultravioleta y valoró con permanganato, usando como indicador para el caso del Ti, rodamina B, que en el punto final cambia de color si está iluminado por dicha luz.

- 27) Classen y Viser efectuaron también un estudio sobre la exactitud de los métodos volumétricos para determinar titanio. Hacen notar que todos los autores recomiendan standardizar las soluciones tituladas empleadas, con una de contenido conocido en titanio. Eso, según ellos, se debe a que ninguno de los métodos hasta ahora estudiados, da plena seguridad de que el titanio reducido, no sufra una reoxidación parcial por acción del aire. Para descartar esta posibilidad, estudiaron varios métodos y finalmente recomendaron reducir con polvo de cadmio en un Erlenmeyer, luego hacer pasar la solución así tratada, por un reductor de Jones, pero cargado también con polvo de cadmio, y recoger en un recipiente por el cual pasa corriente de carbónico, el que previamente se lava con solución de Cl_2Cr . Los resultados fueron muy buenos, ya que el error no fué nunca superior al 0,1 %.
- 28) Chandra estudió otro método de valoración potenciométrica para el titanio, utilizando sulfato vanádico como reductor y trabajando a $70^\circ - 80^\circ$ obtuvo resultados aproximados (2-3% de diferencia).
- 29) Skolnik y Mc Nabb estudiaron los diversos métodos existentes hasta 1940, llegando a la conclusión de que ninguno de ellos se a-

justaba a las necesidades de la práctica, sobre todo en lo que se refiere a análisis de rutina.

Según las conclusiones de estos autores, algunos métodos adolecían de inconvenientes por no dar resultados constantes, otros eran exactos, pero largos y engorrosos y en general todos requerían el empleo de aparatos demasiado elaborados como para estar al alcance de la mayoría de los laboratorios de control.

Por este motivo, estudiaron y aplicaron un método que difiere por tres circunstancias fundamentales de los vistos hasta ahora: 1°) porque el aparato empleado no requiere construcción especial, pues puede armarse con piezas existentes en todos los laboratorios, 2°) porque emplea zinc granulado y no amalgama, como reductor, 3°) porque valora indirectamente al Ti^3 , es decir que lo recoge bajo sal férrica y luego valora el Fe^2 formado, con MnO_4K , circunstancia por la cual no es necesario trabajar en atmósfera de gas inerte.

Trabajando en esta forma obtuvieron resultados muy buenos, ya que difieren en muy poco de los obtenidos por los mejores métodos gravimétricos conocidos, tales como el cupferrón y el del cloruro básico.

El método presenta la ventaja de su sencillez y rapidez, lo que lo hace especialmente útil sobre todo para análisis de pigmentos a base de TiO_2 , que era lo que los autores se proponían.

Claro está, no puede aplicarse cuando el titanio se encuentra acompañado por el hierro, pero en los pigmentos eso no ocurre.

- 30) En el proyecto de norma IRAM de Enero de 1943, para los pigmentos a base de titanio, se recomienda un método basado en la reducción

de Ti^4 a Ti^3 , con amalgama líquida de zinc en un aparato especial llamado reductor de Nakazomow. Luego se indica valorar en el mismo aparato, por el cual pasa durante la operación una corriente de carbónico, con solución 0,5 N de alumbre férrico en presencia de sulfocianuro.

Este método tiene el inconveniente de emplear un aparato costoso y algo complicado.

Los trabajos más recientes sobre el tema son los de Flatt y Sommer (31), que ensayaron la reducción con Cl_2Cr , observando el punto final potenciométricamente, aplicándolo al caso de mezclas de Fe^2 Ti^4 y finalmente los trabajos de Baumfeld y Zeeman (32) que son estudios sobre métodos ya descritos, y que utilizan el reductor de Jones.

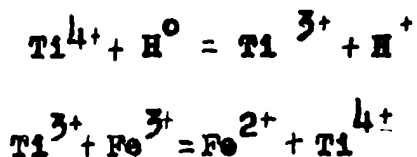
Como puede verse son numerosos los métodos estudiados y las modificaciones propuestas, y en general podemos decir que las dificultades principales estriban en la reducción y en la forma de impedir que el Ti^3 se reoxide por acción del oxígeno del aire.

Nosotros estudiaremos dos métodos (33) de los expuestos brevemente: el de Skolnik y Mc Nabb y el indicado en Scott's (utilizando Zn en lugar de amalgama), encarándolos desde el punto de vista de la semimicroquímica.

Elegimos estos por ser, según parece, los que dan mejores resultados dentro de su sencillez, ya que no requieren empleo de amalgama, lo que es siempre un pequeño inconveniente, y además no utilizan aparatos elaborados, lo que es una gran ventaja.

METODO POR REDUCCION CON ZINC, REOXIDACION CON SAL FERRICA
Y VALORACION DEL ION FERROSO FORMADO, CON PERMANGANATO DE
POTASIO

El método se basa en las reacciones:



Siguiendo en general las indicaciones del trabajo citado en la reseña bibliográfica, hemos tratado de adaptar este método al semimicroanálisis cuantitativo, y observando los resultados obtenidos en estas condiciones, hemos buscado las causas posibles de error y las modificaciones que tiendan a corregirlos.

Aparato empleado y descripción del método

El aparato empleado consiste en un embudo de tallo largo (3 cm de diámetro del cono y tallo de 15 cm de largo y 0,5 cm de diámetro) conectado mediante un tapón de goma a un kitasato de 100 ml de capacidad. Este último va conectado a una trompa de agua mediante una llave esmerilada.

El tallo del embudo en su parte inferior se tapona con un pequeño trocito de lana de vidrio, que previamente se ha lavado con solución de sulfúrico en caliente.

El embudo va cargado con zinc 20 mallas, de manera que quede bien acondicionado hasta la mitad de la altura del cono.

Una vez preparado el aparato en esta forma, se añaden unos ml de agua destilada y se observa si pasa a una velocidad adecuada,

////

haciendo funcionar suavemente la trompa. Luego se hace lo mismo con sulfúrico diluido. Si se observan dificultades, puede retirarse el zinc, colocar una fina hebra de lana de vidrio a lo largo del tallo y luego acondicionar nuevamente el zinc, repitiendo el ensayo.

También debe verse si no pasan pequeñas partículas de zinc a través de la lana de vidrio, pues en este caso hay que ajustarla hasta que esto no ocurra, teniendo cuidado de no hacerlo con exceso pues de otro modo el líquido tendría mucha dificultad en pasar a través de la misma.

En general después de algunos ensayos, se consigue preparar la columna en forma tal que la velocidad de pasaje puede regularse mediante la trompa de vacío, siendo conveniente que funcionando ésta suavemente, ya que de lo contrario el efecto sería contraproducente por apretarse demasiado los granos de zinc unos contra otros, la velocidad para ácido 10% a la temperatura normal, sea aproximadamente de 1 ml por minuto.

Luego hay que realizar los ensayos en blanco, para lo cual se coloca en el kitasato igual cantidad de solución de alumbre férrico que la que se emplearía en las determinaciones de titanio, se añaden 2-3 ml de sulfúrico 10% y agua destilada hasta un volumen aproximadamente de 35-40 ml.

Se adapta el embudo reductor y se vierten en él 5 ml de sulfúrico de la concentración que se desee ensayar.

Se absorbe con la trompa hasta que el líquido cubra apenas la superficie del zinc. Se añade agua, se vuelve a absorber luego la solución ácida, y así hasta emplear aproximadamente el doble de la cantidad de ácido que se utilizará en los ensayos reales (incluso la

contenida en la solución de titanio a emplearse).

Como se ve en la tabla de valores correspondiente, se ha estudiado la influencia del tiempo y de la concentración ácida, pues como ambos factores no pueden regularse exactamente, hay que conocer entre que límites pueden variar sin influir sobre los resultados.

Luego de haber hecho pasar por el embudo la cantidad de solución ácida adecuada, se lava con agua dos veces, en forma tal que no quede el zinc en contacto con el aire; por último se retira el embudo y se titula con la solución de permanganato que se utilizará posteriormente en las determinaciones de titanio.

Si el valor promedio del ensayo en blanco es satisfactorio, para lo cual debe llenar aproximadamente las condiciones que detallamos más adelante, puede pasarse a las determinaciones reales.

Para ello debemos tener una solución de sulfato de titanio en medio sulfúrico, de título conocido, la que debe contener entre 1 y 2 g/l de Ti, cuyo título se determina por gravimetría.

Se mide el volumen adecuado de dicha solución (que contenga aproximadamente de 2 a 6 mg de Ti) y se coloca en un pequeño vaso de precipitados o simplemente en un tubo de ensayo. La solución de sulfato de titanio debe contener un 10% aproximadamente, de sulfúrico. Se añade unos ⁷⁴grafos de zinc y al cabo de unos minutos se ve el color violeta característico de la sal titanosa. Mientras tanto se coloca en el kitasato un volumen de solución de alumbre férrico tal que contenga un exceso de dos - tres veces del Fe^3 necesario para oxidar al Ti^3 .

Luego el embudo reductor, que debe guardarse lleno de agua destilada y cubierto con un vidrio de reloj, se vacía y se coloca

////

en el kitasato, cuidando que el pico se halle sumergido en la solución de alumbre férrico. Se añade unos ml de solución de sulfúrico 5% de modo que cubra totalmente la superficie del zinc, se deja unos minutos en contacto y luego se hace funcionar suavemente la trompa, sin que el zinc quede en ningún momento en contacto con el aire.

Una vez que el titanio contenido en el tubo de ensayo, se halla completamente reducido, lo que puede considerarse seguro luego de unos 5 o 10 minutos, se vierte rápidamente en el embudo, lavando luego el tubo con unos ml de solución de sulfúrico y añadiendo dicho líquido de lavado también en el embudo. Luego de unos minutos se hace funcionar nuevamente la trompa, siempre hasta que el líquido en el embudo cubra la superficie del zinc. Se añade nuevamente ácido y se repite la operación; luego se lava dos veces con agua, y por último se levanta el embudo y se lava su pico con unos ml de agua destilada.

El volumen final debe ser de unos 40 o 50 ml y conviene que sea semejante en todas las operaciones para apreciar en aproximada igualdad de condiciones, el punto final. Como generalmente es algo menor, se añade entonces agua destilada y se valora con la solución de permanganato adecuada (0,02 o 0,01N).

En este último caso conviene efectuar un ensayo testigo para observar qué volumen mínimo produce coloración apreciable para igual acidez y volumen que los empleados en la operación.

Trabajando en estas condiciones, que son en líneas generales las que indican los autores del trabajo anteriormente citado, se obtuvieron algunos datos que difieren en un 2 - 3% en menos del valor obtenido por gravimetría, y que presentaban además poca concordancia entre sí.

Buscando las causas posibles de error, se llegó a la conclusión que el mismo podría provenir del oxígeno disuelto en el agua y en las soluciones empleadas. Una vez corregido este factor, los datos obtenidos mejoraron mucho, manteniéndose, no obstante, un error en menos, pero ya dentro de los límites de lo admisible.

Además es conveniente calentar la solución de titanio durante la reducción previa, pues de este modo se acelera el proceso y hay más probabilidades de que la reducción sea completa, sirviendo entonces la columna reductora, solamente para evitar la reoxidación y para reducir la pequeña parte de Ti^{4+} que se haya formado al volcar la solución en el embudo.

Se hicieron ensayos sin efectuar la reducción previa, es decir tratando de hacerla directamente en el embudo, pero no se obtuvieron buenos resultados. Ello se debe posiblemente al hecho de que las primeras porciones que pasan por el embudo, aún sin hacer funcionar la trompa, lo hacen demasiado rápidamente y no tienen suficiente contacto con el zinc como para que se reduzca totalmente al titanio.

Puede subsanarse esto, colocando más apretado el taponcito de lana de vidrio, para asegurar un contacto más prolongado. Esto retarda demasiado el proceso. Además, como el contacto con la solución ácida sería demasiado largo, los granos de zinc en la columna reductora disminuyen en tamaño rápidamente y después de pocas operaciones hay que cambiarlo, con los inconvenientes consiguientes.

Por esas razones conviene efectuar la reducción previa, como se ha dicho.

Otro detalle que hay que observar, es el que se ha expresa-

////

do anteriormente: que la superficie del zinc en el embudo, no quede en contacto con el aire durante la operación, pues debido a la succión con la trompa, puede producirse una corriente de aire que contrarreste en parte la reducción.

La solución de alumbre férrico que se coloca en el kitasato, debe tener un 5% de acidez, pues de este modo es más segura la reacción entre el Fe^3 y el Ti^3 .

Además, conviene efectuar cada tres o cuatro determinaciones, una determinación en blanco, y observar si el dato obtenido está dentro de los límites especificados.

Si así no ocurre, es necesario volver a efectuar una serie de determinaciones y tomar el promedio, como se ha indicado anteriormente.

Las valoraciones se han efectuado utilizando una bureta de cinco ml graduada al $\frac{2}{100}$ ml y la solución de titanio se midió, según los casos, con pipeta de 5 ml o con pipeta de 2 ml graduada al $\frac{2}{100}$.

Es obvio decir que el material volumétrico debe estar perfectamente controlado, y hay que hacer notar que, como el sulfato de titanio tiene gran tendencia a hidrolizarse, hay que mantener la solución en medio sulfúrico, por lo menos 10%. Por esa circunstancia puede ocurrir que se produzca error al medir con pipeta o bureta.

Si se observan errores sistemáticos, como ha ocurrido en nuestro caso, y no se hallara la causa posible, puede recurrirse a determinar la densidad de la solución de sulfato de titanio mediante un picnómetro y luego verificar si el volumen de dicha solución emitido por la pipeta o bureta empleada, es el correcto. De este modo se sabe si el error es o no de medida. Claro está, que se recurre a esto

////

solamente cuando no existe otra posibilidad de error.

Por último diremos que si bien siguiendo todas las indicaciones expresadas, el método da resultados aceptables, es conveniente tener una solución de sulfato de titanio de título conocido, para efectuar un control periódico.

REACTIVOS EMPLEADOS

$(SO_4)_2Ti$ - Se preparó la solución de sulfato de titanio partiendo de una pesada de droga Merck SO_4H_2, TiO_2 , cuyo análisis dió el siguiente resultado:

Pérdida por calcinación: 56,15
TiO₂ : 41,60
Al₂O₃ : 2,20
Fe₂O₃ : no contiene

disgregando con SO_4HK , disolviendo con sulfúrico 10% y llevando a volumen adecuado. Luego se determinó el título por el método de hidrólisis en medio acético-acetato de sodio.

MnO_4K 0,01 N y 0,02 N - Se preparan en la forma usual valiendo con $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ p.a.

$(SO_4)_3Fe_2$ 0,05 N - Se preparó partiendo de alumbre ferrico B.D.H., llevando a volumen con sulfúrico 1%.

Zinc - Se utilizó zinc p.a. granulado 20 mallas "Baker's Analyzed".

SO_4H_2 5 y 10% - Se prepararon con SO_4H_2 Merck p.a.

////

Con el zinc se practicaron las determinaciones en blanco cuyos resultados se consignan más adelante.

El ácido sulfúrico se ensayó durante las mismas determinaciones ya que los valores obtenidos dependen de las impurezas contenidas en el zinc y en el ácido y además se efectuaron ensayos de decoloración del permanganato con resultados satisfactorios.

En la solución de alumbre férrico se ensayó la presencia de Fe^{2+} , con resultado negativo. Esto es importante pues de existir Fe^{2+} se obtendrían errores en más.

Por último las soluciones de sulfúrico, de alumbre férrico y el agua destilada, fueron hervidas antes de su empleo a fin de eliminar el oxígeno disuelto.

METODO POR REDUCCION CON ZINC Y VALORACION DIRECTA CON SAL
FERRICA EN PRESENCIA DE SULFOCIANURO DE POTASIO COMO INDI-
CADOR.

La dificultad más grande que presenta este método, es la fácil oxidabilidad del Ti^3 por el contacto con el aire, lo cual hace necesario trabajar en condiciones tales que ese contacto no pueda tener lugar, o sea despreciable su influencia en los resultados.

Como hemos comprobado, dejando caer la solución conteniendo Ti^3 , en un Erlenmeyer, en contacto con el aire, los resultados obtenidos al valorar, pueden diferir hasta un 40% del teórico. Esto da una idea de lo expresado anteriormente.

Como hemos visto, han sido numerosos los aparatos ideados y los artificios empleados para reducir el Ti^4 y evitar la posterior oxidación del Ti^3 , pero pocos son los que unen la eficacia a la sencillez.

Aparato empleado y descripción del método.

El aparato empleado consiste en una columna reductora, que es una bureta de 25 ml, en cuya parte inferior y por encima de la llave, se adapta un taponcito de lana de vidrio, no muy ajustado. Luego se coloca verticalmente un trozo de varilla estirado en forma capilar, de más o menos 10-12 cm de largo, y se llena entonces la bureta con zinc granulado 20 mallas, cuidando que no queden espacios vacíos. La capa de zinc debe tener más o menos 15 cm de espesor. Luego se agregan unos ml de H_2O destilada y se observa la velocidad de pasaje. Si es más o menos de 1 ml por minuto, se prueba con ácido,

////

debiendo ser la misma como máximo y no menor de 0,5 ml por minuto, como mínimo. Al mismo tiempo debe observarse que no pasen partículas de zinc a través de la lana de vidrio.

La columna reductora, así preparada, va adaptada por medio de un tapón de goma a un kitasato de 100 ml. El tapón de goma está atravesado por un tubo de vidrio, doblado en forma tal, que quede paralelo a la pared del frasco, pudiendo subirse o bajarse con facilidad. El pico del kitasato está conectado a un frasco lavador de 200 ml, mediante un tubo de goma con pinza de Mohr, y el otro extremo del frasco lavador va unido a un Kipp generador de carbónico.

En el frasco lavador se coloca una solución de $(\text{SO}_4)_3\text{Ti}_2$, preparada de la siguiente manera: se pesan, aproximadamente, 10 g de TiO_2 comercial y se disgregan con SO_4HNa o SO_4HK comercial (150g) en un crisol de material refractario. Luego, la masa fundida se disuelve con SO_4H_2 10%, se filtra si hay algún insoluble y se lleva a 1 litro el volumen. Se mide 100 ml, aproximadamente, y se coloca en un Erlenmeyer, añadiendo granallas de zinc o recortes de Zn comercial. Luego se adapta una válvula de Bunsen y se calienta a 50-60° hasta color violeta neto, característico del Ti^3 . Se filtra nuevamente por lana de vidrio, recogiendo en el lavador, por el cual se ha hecho pasar CO_2 (bastan unos 40-50 ml).

Una vez dispuesto así el aparato, puede hacerse un ensayo en blanco. Para ello, una vez enjuagado el zinc de la bureta con SO_4H_2 5% y agua destilada (4-5 ml por vez), se añade 10 ml de SO_4H_2 5% y se deja 2-3 minutos en contacto con el zinc. Mientras tanto, el kitasato se ha llenado hasta el pico, el cual está conectado al lavador, con SO_4H_2 5% y se comienza a pasar una suave co --

////

rriente de carbónico.

Después de 2 o 3 minutos, se adapta el tapón a la columna reductora y el tubo de salida en forma que este último llegue hasta el fondo del kitasato. Entonces la presión del gas hace que el líquido salga por el tubo antes mencionado, quedando el recipiente exento de aire. Luego se desaloja la mayor parte del líquido (quedan 10-15 ml), y se levanta algo el tubo de salida, en forma tal que quede a 2 cm, aproximadamente, del fondo y en su parte superior se adapta una válvula de Bunsen; entonces se abre la llave de la bureta con el reductor, dejando caer el líquido hasta que quede apenas cubriendo la superficie del zinc. Se añade 5 ml de agua destilada y antes de que quede el zinc en contacto con el aire, se vuelve a añadir igual cantidad y se deja escurrir hasta la misma altura. Luego se cierra la llave de la bureta, se retira ésta con el tapón y el tubo de desprendimiento, se añade 2-3 ml de SCNK 10% y se valora con sal férrica.

El ensayo en blanco, dió resultado negativo, pues bastó 0,01 ml de alumbre férrico 0,02 N para producir coloración con el sulfocianuro, e igual cantidad se requirió para el mismo volumen de solución ácida, pero sin pasar por la columna reductora.

Una vez efectuado el ensayo en blanco, puede procederse a las determinaciones reales. Para ello se mide el volumen deseado de solución de $(SO_4)_2Ti$, preparada en la forma antes indicada, siempre que no sea mayor de 5 ml se coloca en un tubo de ensayo con unos granos de zinc y se deja 5-10 minutos. Mientras tanto, se escurre el agua (ya que siempre debe conservarse el zinc cubierto con agua destilada) y se agrega 3-4 ml de SO_4H_2 5%, que se deja escurrir len-

////

tamente. Antes que se vacíe la bureta, se añade otra vez igual cantidad de ácido.

Cuando la reducción del Ti^{4+} en el tubo de ensayo es evidente (color violeta) se calienta a $60-70^{\circ}$ y se vierte en la bureta de la cual instantes antes se ha hecho escurrir la mayor parte del ácido, lavando el tubo y añadiendo también en la bureta el líquido de lavado, pero teniendo cuidado que el volumen total, en la columna, no sea mayor de 10 ml.

Se deja unos minutos la llave cerrada y luego se adapta la bureta al kitasato, se desaloja el líquido contenido en el mismo y luego se procede como antes, dejando escurrir a razón, aproximadamente, de 0,5 ml por minuto.

Antes que quede vacía la bureta se añade 5 ml de SO_4H_2 5% y se hace escurrir y por último se repite el lavado dos veces con H_2O destilada, en la misma forma.

(Si se observa que han caído pequeñas partículas de sínc en el kitasato, hay que calentar a baño maría hasta la total disolución, pero esto no debe ocurrir si la columna está bien acondicionada).

Una vez terminado el lavado se retira la columna con el tapón, etc., se añade igual que antes, 2-3 ml de SCNK 10% y se valora con solución de alumbre férrico, cuidando que el pico de la bureta con el cual se titula, penetre bien en el kitasato. Durante la valoración hay que agitar suavemente al principio y más vigorosamente hacia el final, pudiendo, en caso de conocerse de antemano con cierta aproximación los ml de sal férrica que se gastarán, añadirse cerca del final, para mayor comodidad.

////

Es también conveniente para la mejor apreciación del punto final, preparar un testigo en esta forma: En un Erlenmeyer de 100 ml, se coloca, aproximadamente, el mismo volumen de ácido, diluido convenientemente, que el contenido en el kitasato después de una operación, de modo que la acidez y el volumen sean, aproximadamente iguales en ambos.

Luego se añade la misma cantidad de sulfocianuro y 0,01 ml de solución de sal férrica, y se agita, obteniéndose una débil coloración rojiza, en base a la cual apreciamos el punto final con aproximación al 0,01 ml.

SOLUCIONES Y REACTIVOS EMPLEADOS

La preparación de la solución de $Ti(SO_4)_2$ ya ha sido explicada al hablar del método anterior.

Las soluciones de sulfato férrico-amónico, se prepararon en la forma standard y se valoraron por reducción con zinc y titulación con permanganato, el cual a su vez había sido valorado con $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$.

El zinc empleado fué "Baker's Analyzed" granulado 20 mallas

El agua destilada y las soluciones de sulfúrico, fueron hervidas antes de su empleo, para eliminar el oxígeno disuelto.

ESTUDIOS REALIZADOS SOBRE ESTE METODO

- 1°) Reducción del Ti^{4+} .
- 2°) Formas de evitar la reoxidación del Ti^{3+} formado.
- 3°) Acción de la temperatura.
- 4°) Acidez.
- 5°) Concentración del indicador.
- 6°) Determinación (aproximada) de la menor cantidad de Ti que es posible determinar con este método.
- 7°) Determinación de Ti en presencia de Fe.
- 8°) Determinación de Ti en presencia de Fe y Al.
- 9°) Aplicación a la determinación de Ti en un pigmento a base de TiO_2 y comparación de los resultados con los obtenidos por el método del permanganato.

- 1°) Sobre este punto ya hemos hablado en la descripción del método, pero hemos ensayado hacerlo directamente, es decir sin previa reducción. Ya hemos expuesto los inconvenientes al hablar del método anterior y en éste caso son los mismos, por lo cual solo diremos como conclusión, que es recomendable para obtener mejores resultados, mayor rapidez, etc., efectuar la reducción previa y recién entonces hacer pasar la solución por la columna cuando la mayor parte del Ti se encuentra como Ti^{3+} .
- 2°) Ya se ha visto al hablar de la reseña bibliográfica, que son numerosos los procedimientos ensayados para evitar la reoxidación del Ti^{3+} por acción del oxígeno del aire. Nosotros hemos

////

ensayado los dos más sencillos: corriente de CO_2 y agregado de CO_3HNa en el momento en que se comienza a dejar caer la solución del reductor al Erlenmeyer colector.

Este procedimiento parece en principio, más sencillo, rápido y cómodo, pero en realidad no es así.

Nosotros lo hemos aplicado en la siguiente forma: A un Erlenmeyer de 50 ml, se le adapta un tapón de goma con dos orificios; uno para dar paso al pico de la bureta con el reductor y el otro para un tubo de desprendimiento colocado de igual manera que antes. El Erlenmeyer se mantiene lleno de ácido 5%, previamente hervido, y se tapa convenientemente. En el momento que se va a comenzar a dejar caer la solución del reductor al frasco, se quita el tapón al mismo, se añade 2-3 g de CO_3HNa y después de un minuto se adapta el otro tapón con la bureta y tubo de desprendimiento, debiendo llegar éste casi al fondo del Erlenmeyer. Entonces debido a la presión del gas, la mayor parte del líquido sale por el tubo, quedando solamente una pequeña parte. Entonces se levanta el tubo, de modo que diste unos 3 cm de la superficie del líquido y se adapta una válvula de Bunsen para evitar la entrada del aire. Luego puede abrirse la llave de la bureta y comenzar a dejar caer la solución reducida al Erlenmeyer. También puede procederse de otra manera, por ejemplo colocar en el Erlenmeyer unos ml de ácido, e ir agregando pequeñas porciones de bicarbonato y ácido, sucesivamente, o sea, producir una corriente de carbónico en el recipiente, durante el pasaje del líquido de la columna al mismo.

Trabajando en cualquiera de estas dos formas los resultados no fueron muy buenos y en algunas ocasiones se obtuvieron errores en más o menos, de un 2-3%.

Los errores en menos pueden atribuirse a la acción del aire que accidentalmente puede haber entrado o quedado en el frasco. Esto ya indica que es mucho menos seguro este procedimiento que el que se utiliza corriente de carbónico. En cuanto a los errores en más, se deben seguramente, a que la sensibilidad de la reacción entre el Fe^3 y el SCNK, disminuye con la disminución de acidez y como en estas condiciones la acidez es más difícil de regular que antes, que no era muy sencillo, puede haber ocurrido que se haya añadido demasiado bicarbonato y la acidez sea muy débil. Podría subsanarse esto agregando ácido antes de valorar, pero esto introduce un nuevo manipuleo y el consiguiente peligro de oxidación parcial del Ti^3 .

Todas estas circunstancias hacen que en nuestro caso, particularmente, en que hay que tener en cuenta todas las causas de error, por pequeñas que sean, con mayor razón que en la macroquímica analítica, no sea recomendable este procedimiento para evitar la reoxidación del Ti^3 .

3°) Acción de la temperatura

Podemos dividir el estudio de este factor en dos partes: acción durante la reducción y acción sobre la apreciación del punto final de la valoración.

Durante la reducción, la temperatura acelera el proceso, pero es conveniente que el calentamiento no sea excesivo, pues en--

////

tonces ocurre que la reacción es violenta e irregular, como en el caso de acidez muy elevada.

Por esas circunstancias es conveniente calentar algo al comienzo, luego dejar continuar la reacción (reducción previa) y antes de pasar el líquido a la columna reductora, calentar nuevamente a 60-70°.

En cuanto a la acción sobre el punto final, hemos practicado la siguiente experiencia: Después de recogido el líquido proveniente de la columna reductora, hemos enfriado a 15° y valorado en presencia de sulfocianuro a esa temperatura. Terminada la valoración, la solución, de un color rojo débil, se dividió en dos porciones iguales que se colocaron en dos tubos de ensayo. Uno se mantuvo a 15° y el otro se calentó suavemente a baño maría, comparándose cada cinco grados, aproximadamente, su color con el del otro. Así pudo comprobarse que hasta los 30° la coloración prácticamente no varía, pero por encima de esa temperatura, comienza a debilitarse hasta desaparecer a los 40°, reapareciendo al enfriar. Por lo tanto, en el momento de valorar, la temperatura debe estar comprendida entre los 15 y 25°.

4°) Acidez

Hemos dicho ya que la acidez en el momento de valorar, es prácticamente desconocida, pues no podemos saber cuanto ácido quedó sin reaccionar con el zinc, para lo cual habría que realizar una serie de ensayos engorrosos y de cuyos resultados, de cualquier manera, sería difícil sacar conclusiones útiles.

////

El problema lo hemos estudiado desde el punto de vista de su importancia en la reducción y en el punto final.

De las experiencias realizadas podemos extraer las siguientes conclusiones: 1°) La acidez óptima para la reducción debe estar comprendida entre el 5 y el 10% de SO_4H_2 . Menor acidez hace muy lento el proceso, y mayor ocasiona una reducción demasiado violenta e irregular y produce obstrucciones en la columna reductora.

2°) La acidez óptima para la reacción Fe^3 , Ti^3 y Fe^3 , SO_4^- es del 3 a 10%.

5°) Concentración del indicador

Algunos autores recomiendan usar solución saturada de SO_4NH_4 y otros indican solución al 10%. Nosotros hemos utilizado esta última y en un volumen tal que la concentración en el Erlenmeyer fuese de un 2%. Más diluida no es conveniente, pues con concentraciones menores de 1%, se ha observado que la sensibilidad disminuye; en cambio con mayores, no se ha observado ninguna mejora.

6°) Determinación de la menor cantidad de Ti que es posible determinar por este método.

Para ello se trabajó con volúmenes cada vez más pequeños de una misma solución de $(\text{SO}_4)_2\text{Ti}$, a fin de utilizar siempre la misma concentración.

Los resultados se consignan en la tabla respectiva.

////

7°) Determinación de Ti en presencia de Fe

Se utilizó una solución de Fe^{3+} 50 veces más concentrada, aproximadamente, que la de Ti, mezclando volúmenes adecuados de ambas a fin de tener muestras de contenido conocido en Ti. Lo único que hay que hacer notar es que la reducción es más difícil y es imposible apreciar la marcha de la reducción del Ti (color violeta del Ti^{3+}) cuando éste se encuentra en proporción menor del 10% y asimismo la acidez debe ser de un 10%, y la temperatura para acelerar el proceso, conviene que sea de 60-70°, por lo menos, durante la reducción previa. Los resultados se consignan en la tabla correspondiente.

////

RESULTADOS OBTENIDOS Y CONCLUSIONES

METODO 1

	<u>Ensayos en blanco</u> Acidez en SO_4H_2	Tiempo de contacto con el Zn	ml $MnO_4Ko, 0.2N$
1	5%	3°	0,11
2	5%	3°	0,10
3	5%	4°	0,11
4	5%	4°	0,12
5	5%	5°	0,11
6	5%	5°	0,11
7	8%	5°	0,13
8	8%	10°	0,15
9	10%	10°	0,12
10	10%	10°	0,10
11	10%	10°	0,13
12	10%	10°	0,11

Promedio... 0,11

////

CONCLUSIONES

La razón de esta serie de determinaciones es, fundamentalmente, observar el comportamiento del zinc empleado, en diversas condiciones de acidez y tiempo de contacto. Esto es muy importante, pues si se practican solamente una o dos determinaciones, los resultados podrían inducir a error, como se ha comprobado con otras clases de zinc, que en un comienzo dieron valores bajos y concordantes, pero que luego fueron aumentando al aumentar la acidez o el tiempo, observándose en algunos casos variaciones bruscas en los datos obtenidos.

El valor del ensayo en blanco, expresado en ml de MnO_4K de una concentración determinada, debe luego restarse al dato obtenido en las determinaciones reales de Ti, y si dicho valor no es sensiblemente constante, se introduce un error que puede ser mucho mayor que el experimental.

Dado que no es posible fijar exactamente el tiempo de contacto, pues a medida que va disminuyendo el tamaño de las partículas de Zn se hace mayor la dificultad de pasaje de la solución, es necesario también que se ensaye el efecto de un contacto más o menos prolongado, lo que sirve también para deducir el plazo durante el cual puede emplearse el mismo Zn.

En cuanto al efecto del cambio de acidez, es también necesario observarlo, pues en las determinaciones reales no es siempre posible fijarla con mucha exactitud, por lo cual es conveniente saber entre que límites puede variarse la concentración de ácido sin que éste influya en los resultados.

Por último, las diferencias entre los valores obtenidos no deben ser mayores del 10% y el valor promedio del ensayo en blanco ha

////

de ser inferior al 5% de lo calculado para las determinaciones reales, es decir que si para una de éstas se ha calculado un gasto de 3,00 ml, aproximadamente, no podrá emplearse un Zn que dé más de 0,15 ml de ensayo en blanco.

Todas estas condiciones las cumple el zinc empleado por nosotros, con bastante aproximación, pudiendo sacarse en consecuencia: 1°) que es utilizable para el método en estudio, 2°) que la acidez debe estar comprendida entre 5% y 10% de SO_4H_2 , 3°) que el tiempo total de reducción debe ser aproximadamente de 10', 4°) que puede utilizarse el mismo zinc por lo menos para doce operaciones.

Determinaciones de Ti

	mg TiO ₂	ml MnO ₄ Ko, 02N	TiO ₂ hallado	Error %
1	4,87	3,02	4,83	-0,8
2	4,87	3,01	4,81	-1,2
3	4,87	3,04	4,86	-0,2
4	4,87	3,02	4,85	-0,3
5	4,87	3,01	4,81	-1,2
6	4,87	3,04	4,86	-0,2
7	4,87	3,02	4,85	-0,3
8	4,87	3,02	4,85	-0,3

Promedio 4,87 4,84 -0,6

Acidez: 7% - Tiempo de reducción: 10'

MnO₄Ko, 02N 1 ml 0,0016 g TiO₂

	mg TiO ₂	ml MnO ₄ Ko, 01N	TiO ₂ hallado	Error %
9	2,43	3,00	2,40	-1,2
10	2,43	3,02	2,41	-1,0
11	2,43	3,01	2,41	-1,0
12	2,43	3,00	2,40	-1,2
13	2,43	2,98	2,39	-1,3
14	2,43	3,02	2,41	-1,0
15	2,43	3,00	2,40	-1,2

Promedio 2,43 2,40 -1,2

Acidez: 7% - Tiempo de reducción: 10'

MnO₄ 0,01N 1 ml 0,0008 g TiO₂

////

CONCLUSIONES

En la presente tabla se consignan los valores obtenidos al aplicar este método a una solución de sulfato de Ti conteniendo 1,217 g/l de TiO_2 , cuyo título se verificó por gravimetría.

Se ha trabajado primeramente con cerca de 5 mg de TiO_2 y luego con la mitad, y ambas series de determinaciones se han realizado aproximadamente en igualdad de condiciones (acidez, temperatura, tiempo).

Puede observarse que los datos son bastante concordantes, pero con respecto al dato obtenido por gravimetría, dan todos una diferencia en menos, que como veremos aparece también en el otro método, por lo cual trataremos de explicarlo en las conclusiones generales.

Este error es algo mayor, como puede observarse, cuando se trabaja con la mitad de TiO_2 .

La acidez ha sido de 7% y el tiempo de contacto de la solución con el zinc, en el reductor, fué de 5 a 10', estando relacionado directamente con el volumen y concentración respectivo, o sea que a igualdad de concentración el tiempo debe ser proporcional al volumen, y a igualdad de volumen proporcional a la concentración.

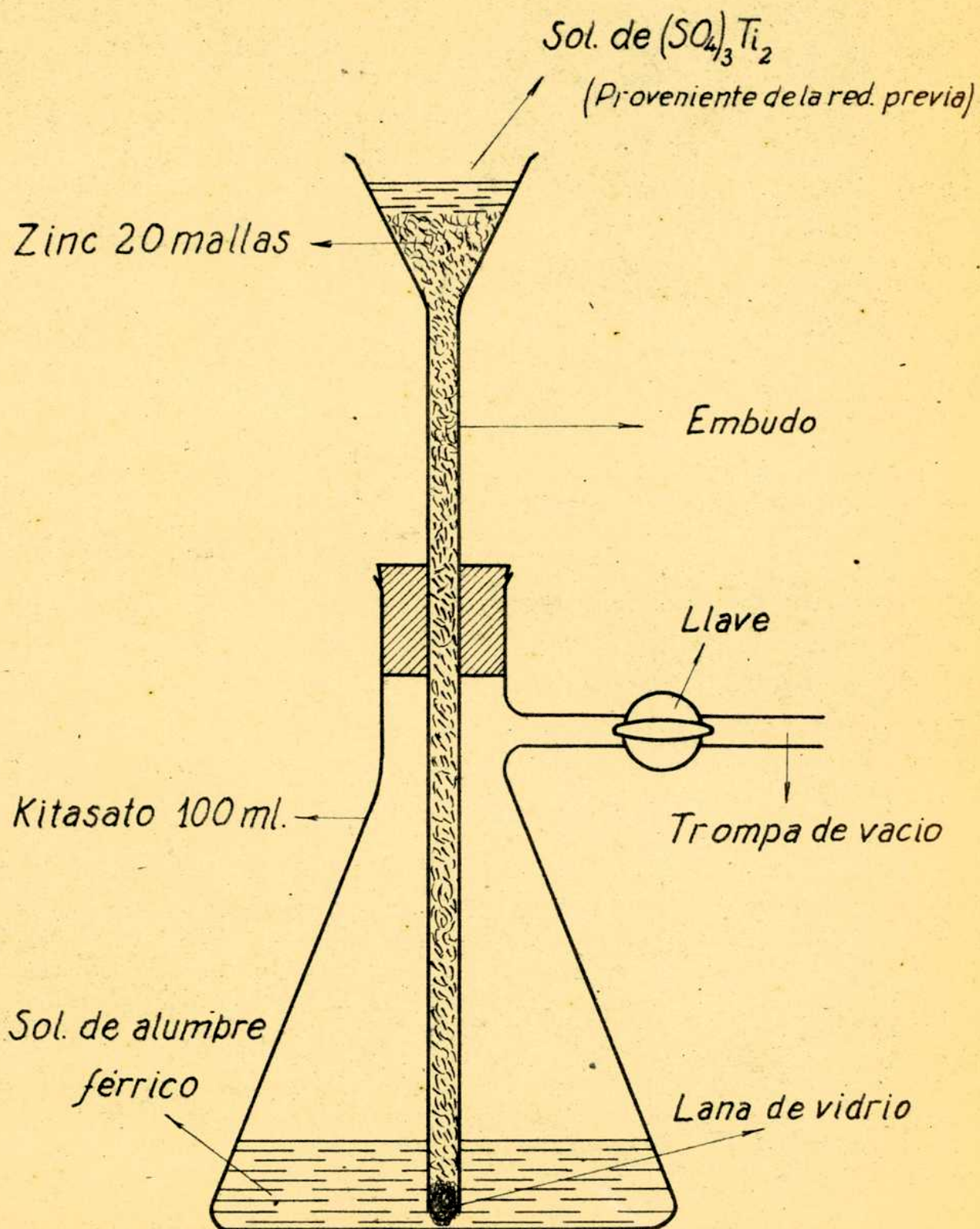
Por último, comparando los resultados obtenidos con los del trabajo original, se observa que en nuestro caso, el error es mayor, tanto en lo que respecta a las diferencias entre una y otra determinación, como en lo que se refiere a la diferencia del valor promedio con el dato obtenido por gravimetría.

En cambio presenta las ventajas de los procedimientos semi-

////

microquímicos es decir, fundamentalmente, menor gasto de reactivos y de tiempo, y sobre la mayoría de los procedimientos volúmetricos usuales, la ventaja de no requerir aparatos complicados, no siempre disponibles en todos los laboratorios.

Aparato Empleado Para El Método 1



METODO 2

		TiO ₂ mg	ml (SO ₄) ₃ Fe ₂	TiO ₂ hallado	Error %
Acidez: 9% Indicador: SCNK 10% 2 ml (SO ₄) ₃ Fe ₂ : 0,02N 1 ml 0,0016 g TiO ₂	1	6	3,73	5,97	-0,5
	2	6	3,71	5,94	-1,1
	3	6	3,70	5,94	-1,1
	4	6	3,70	5,94	-1,1
	5	6	3,72	5,95	-1,0
	6	6	3,70	5,94	-1,1

Promedio 6 6 5,94 -1,00

Acidez: 5%	7	6	3,72	5,95	-1,0
	8	6	3,70	5,94	-1,1
	9	6	3,73	5,97	-0,5
	10	6	3,68	5,91	-1,5
	11	6	3,72	5,95	-1,0
	12	6	3,75	6,00	-

Promedio 6 6 5,95 -0,9

Acidez: 9%	13	1,50	1,91	1,52	+1,2
	14	1,50	1,88	1,50	-
	15	1,50	1,90	1,51	+1,2
	16	1,50	1,86	1,49	-1,2
	17	1,50	1,88	1,50	-
	18	1,50	1,86	1,49	-1,2

Promedio: 1,50 1,50 0

		TiO ₂ mg	ml (SO ₄) ₂ Fe ₂	TiO ₂ hallado	Error %
Acidez: 5%	19	1,50	1,90	1,52	1,3
	20	1,50	1,86	1,49	-1,2
	21	1,50	1,87	1,49	-1,2
	22	1,50	1,89	1,47	-2,0
	23	1,50	1,87	1,49	1,2
	24	1,50	1,89	1,51	1,2

Promedio: 1,50 1,49 -0,7

(CO₂ producido en el mismo Erlenmeyer por CO₃HNa)

25	6,00	3,73	5,97	-0,4
26	6,00	3,70	5,90	-1,6
27	6,00	3,72	5,95	-1,0
28	1,50	1,87	1,49	-0,6
29	1,50	1,86	1,49	-0,6
30	1,50	1,90	1,52	1,3

Promedio: 3,75 3,72 -1,0

CONCLUSIONES

Se consignan aquí los valores obtenidos en distintas condiciones de acidez, concentración y por último, utilizando CO_2HNa para evitar la oxidación del titanio, y no CO_2 producido por un generador, como en las demás determinaciones.

La acidez empleada ha sido de 5 o de 9% en todos los casos, pues en ensayos practicados, se ha observado que con acidez menor la reducción es dificultosa y con acidez mayor, la reacción es demasiado violenta e irregular, por lo cual tampoco es conveniente.

En general los resultados son satisfactorios, notándose que el error es en casi todos los casos en menos, como en el método antes estudiado. Hay que hacer notar que en los casos en que se empleó alumbre férrico, 0,01N, se practicó antes un ensayo testigo para observar la mínima cantidad de dicha solución, capaz de producir coloración apreciable con el SCNK, y que el valor promedio de 3 determinaciones fué 0,02 ml, lo que se dedujo luego de los ml gastados en las valoraciones.

Empleando CO_2HNa los resultados son aproximadamente iguales, pero en varias determinaciones cuyos resultados no se consignan, se obtuvieron datos completamente erróneos debido a la oxidación parcial del Ti^3 . Además, a pesar de su aparente comodidad, este sistema resulta en la práctica engorroso e inseguro, como se ha dicho anteriormente.

Como conclusiones generales sobre los resultados obtenidos, puede decirse que el método resulta sencillo y cómodo, y el error promedio está dentro de los límites de lo admisible para los métodos semimicroquímicos.

////

DETERMINACION DE LA MENOR CANTIDAD DE TI QUE PUEDE SER DETERMI-
NADA POR ESTE METODO

	TiO ₂ mg	ml (SO ₄) ₃ Fe ₂ 0,01 N	TiO ₂ hallado	Error %
1	1,2	1,48	1,18	1,5
2	1,2	1,51	1,20	-
3	1,2	1,48	1,18	1,5
4	1,2	1,50	1,20	-
5	1,0	1,26	1,01	1,0
6	1,0	1,23	0,98	-2,0
7	0,8	1,02	0,81	1,2
8	0,8	0,98	0,78	-2,1
9	0,6	0,70	0,56	-7,6
10	0,6	0,80	0,64	7,6

CONCLUSIONES

De los valores encontrados en esta serie de determinaciones, se deduce que este método es aplicable para determinar cantidades de Ti no menores de 0,7 mg. Esto se debe, probablemente a una suma de errores y a la dificultad de reducirse de las últimas porciones de Ti⁴ en presencia de exceso de Ti³ y en dilución relativamente grande.

Por eso, a medida que disminuye la cantidad de Ti con que se trabaja, el error relativo va aumentando, y además se introducen

////

otros nuevos errores que pueden sumarse circunstancialmente y ocasionar un error muy elevado. Se probó de valorar con solución más diluida de $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2$, pero la apreciación del punto final es difícil y los resultados no mejoran.

Por todas estas circunstancias, conviene aplicar el método para cantidades de Ti mayores de 0,7 mg y en concentración no menor de 0,7 a 1 mg/ml.

DETERMINACIONES DE TITANIO EN PRESENCIA DE HIERRO

	Ti mg	Fe mg	Ti hallado	Error %
1	1,2	60	1,18	-1,4
2	1,2	60	1,21	0,8
3	1,2	60	1,19	-0,8
4	1,2	60	1,18	-1,4
5	1,2	60	1,17	-2,0
6	1,2	60	1,21	0,8

Promedio: 1,2 60 1,19 -0,6

7	1,2	120	1,17	-2,1
8	1,2	120	1,19	-0,8
9	1,2	120	1,20	-
10	1,2	120	1,18	-1,5
11	1,2	120	1,16	-2,5
12	1,2	120	1,19	-0,8

Promedio: 1,2 120 1,18 -1,3

13	0,6	60	0,55	-7,1
14	0,6	60	0,51	-9,2
15	0,6	60	0,58	-1,6
16	0,6	60	0,53	-8,0

Promedio: 0,6 60 0,54 -6,4

	Ti mg	Fe mg	Ti hallado	Error %
17	0,8	60	0,75	-6,0
18	0,8	60	0,79	-1,2
19	0,8	60	0,74	-7,1
20	0,8	60	0,78	-2,5
21	0,8	120	0,77	-3,7
22	0,8	120	0,73	-8,0

Promedio: 0,8 80 0,76 -4,7

CONCLUSIONES

Siguiendo todas las indicaciones expresadas anteriormente, se ensayó la aplicación del método de valoración directa del Ti^3 con Fe^3 en presencia de tiocianato, al caso de mezclas de Ti y Fe, en las cuales predomina este último.

Como se deduce de los resultados, se obtuvieron datos satisfactorios en los casos en que el titanio se encontraba en relación de 1 a 50 con respecto al hierro.

En los casos en que el titanio se halla en relación de 1 a 100, los datos obtenidos son bastante aproximados, por lo cual el método puede considerarse aplicable en esas circunstancias.

En cambio, cuando la relación es menor o cuando la cantidad de titanio es inferior a 1 mg, el error es muy elevado con respecto al dato obtenido por gravimetría y las diferencias entre las determinaciones sucesivas con una misma solución, también son bastante mayores que lo admisible.

////

En consecuencia este método es aplicable a cantidades de Ti mayores que 1 mg y siempre que la relación $\frac{Ti}{Fe}$ sea mayor que $\frac{1}{100}$

DETERMINACION DE TI EN PRESENCIA DE HIERRO Y ALUMINIO

Ti mg	Al mg	Fe mg	Ti hallado	Error %
2	2	2	1,98	-1,0
2	3	2	1,97	-1,5
2	4	3	1,98	-1,0
1,5	5	3	1,48	-0,7
1,5	5	5	1,47	-2,0
1,5	6	6	1,52	1,3
1,5	8	10	1,48	-1,3

CONCLUSIONES

Los resultados indican que el método es aplicable en presencia de exceso relativamente grande de Al^3 y Fe^3 .

Como se han practicado antes determinaciones con mayores cantidades de hierro, son suficientes estos resultados para comprobar la aplicabilidad del método para determinar Ti cuando se halla acompañado por Fe^3 y Al^3 .

DETERMINACION DE TI EN UN PIGMENTO A BASE DE TiO_2

Se partió de un pigmento cuya composición era la siguiente:

TiO_2 : 15,20
 SO_4Ba : 39,60
 OZn : 44,80

N. d y pérdidas: 0,90

Se pesaron 0,5 g y se disgregaron con 7 - 8 g de SO_4HK .

La masa fundida se disolvió en SO_4H_2 10% y luego se filtró, se lavó el Cl con SO_4H_2 10% y se llevó a volumen (100 ml).

Trabajando con 5 ml por vez, se hicieron varias determinaciones por ambos métodos con los siguientes resultados (expresados con respecto a 100 de pigmento):

<u>Método 1°</u>	<u>Método 2°</u>
1) 15,01	1) 15,12
2) 14,50	2) 14,90
3) 14,80	3) 14,40
4) <u>14,92</u>	4) <u>14,71</u>
Promedio 14,80	14,60

Como puede verse los resultados son bastante semejantes entre sí y con el valor real.

Se ha operado con 0,5 de muestra para tener suficiente cantidad de solución como para efectuar varias determinaciones, pero

////

puede trabajarse con mucho menor cantidad, siempre que al llevar a volumen quede por lo menos 0,7 mg/ml de TiO_2 , pues en caso contrario la reducción no marcha bien, y además es difícil observar el color violeta característico del Ti^{3+} .

El precipitado de SO_4Ba se calcina y pesa, pudiendo luego hervirse con SO_4H_2 y $SO_4(NH_4)_2$ en un vaso y después de enfriar, observar la reacción del Ti con H_2O_2 . Esta deberá ser negativa si la disgregación ha sido completa.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS Y CONCLUSIONES GENERALES

Ambos métodos, como puede verse observando las tablas de valores correspondientes, han dado resultados satisfactorios.

El primero, de valoración indirecta del Ti^3 por inmediata oxidación con sal férrica del mismo y posterior valoración del Fe^2 formado, es, por esta circunstancia, algo más seguro que el otro, pues la reducción es similar en ambos casos y en cambio, el peligro de parcial reoxidación del Ti^3 , es mucho menor en este caso, pues el Ti^3 no queda expuesto en ningún momento a la posible acción del aire.

No obstante, el otro método, de valoración directa del Ti^3 con sal férrica, trabajando en las condiciones descritas, es decir en atmósfera de CO_2 que previamente se ha hecho burbujear en solución de sal titanosa, es también muy seguro, siempre que se valore rápida y cuidadosamente, presentando la ventaja de poder aplicarse en presencia de hierro.

En cuanto al error, ha sido en ambos casos de signo negativo. Esto se debe a deficiencias en la reducción del Ti^4 , que al encontrarse en muy pequeña concentración (lo que ocurre cuando ha pasado en su mayor parte a Ti^3) escapa a la acción del reductor.

Por estas razones, la aplicación de ambos métodos se ve limitada, pues trabajando con cantidades muy pequeñas de Ti , se llega pronto a esa concentración que podríamos llamar crítica, y entonces el error relativo se hace muy elevado.

Ya se ha visto, por otra parte, que los mejores resultados se obtuvieron, en ambos casos, con concentraciones de Ti mayores

////

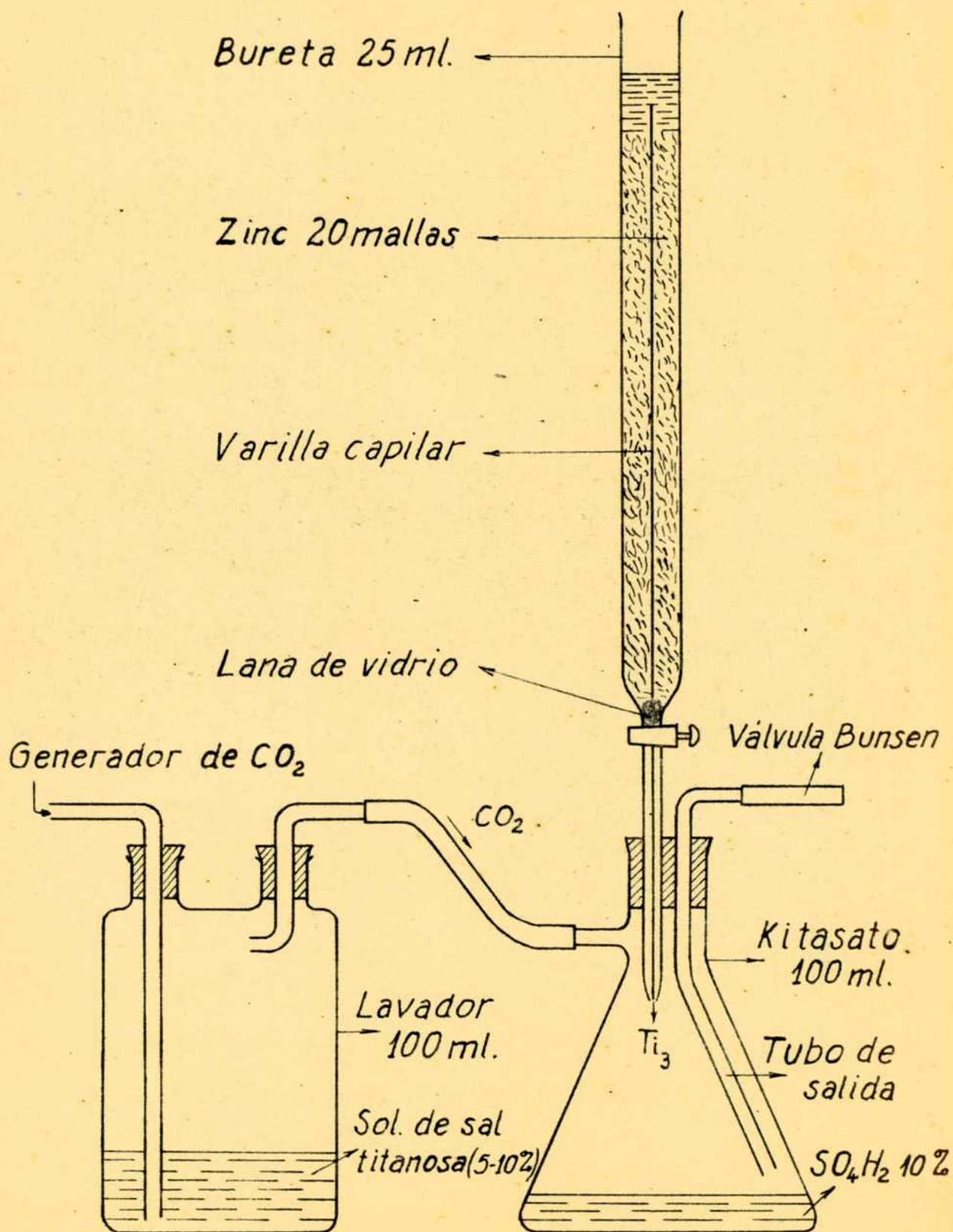
que $\frac{0,7 \text{ mg}}{\text{ml}}$ y menores que $\frac{2 \text{ mg}}{\text{ml}}$ y con cantidades de Ti superiores a 1 mg.

Finalmente, analizando los resultados obtenidos al aplicar paralelamente ambos métodos al dosaje de Ti en un pigmento a base de TiO_2 , se ve que éstos difieren muy poco entre sí, y, con respecto al valor real, las diferencias son del mismo signo y aproximadamente de igual magnitud en ambos casos.

CONCLUSIONES GENERALES

- 1°) Los resultados obtenidos demuestran la aplicabilidad de ambos métodos a determinaciones de cantidades de titanio, comprendidas entre 1 y 6 mg y en concentración comprendida entre 0,7 y 2 mg/ml.
- 2°) En caso de existir hierro, puede valorarse conjuntamente con el titanio por el primer método, y luego, sobre otra parte de solución, valorar el titanio por el segundo.
- 3°) Ambos métodos presentan sobre la mayoría de los métodos volumétricos utilizados para determinar Ti, las mismas ventajas que los macrométodos correspondientes, es decir, evitar el uso de amalgamas y gran sencillez en los aparatos empleados.
- 4°) Sobre los macrométodos respectivos, presentan las ventajas propias de la semimicroquímica, e sea, fundamentalmente, menor gasto de reactivos y mayor rapidez en su aplicación. Además, la modificación introducida en el 2° método (lavado del CO₂ con solución de sal titanosa) lo hace más seguro, pues permite controlar la eventual presencia de aire en el aparato.
- 5°) Presentan en cambio los mismos defectos que los macrométodos respectivos, con respecto a los procedimientos gravimétricos, es decir, son menos exactos y además el error promedio con respecto a éstos, es algo mayor que en el caso de los macrométodos.

Aparato Empleado Para El Método 2



- 1) HINRICHSSEN W. : "Vol. Det. of Ti" - Chem.Ztg. 61 - 738
(O. A. 41 - 8 (1908))
- 2) KNETCH Y HIBBERT: "Titanium Trichloride in Vol. An. Munic.
School Tech. Manchester" Ber. 40 - 3819
(O.A. 639 - 3 (1908))
- 3) GALLO C. : "Volumetric Det. of Ti" - Rab. Chim. App. Scuola
Ing. Roma. Atti Acad. Lincei (5) 16 (1) 325
(O. A. 968 - 9 (1908))
- 4) NEWTON H.D.: "A Method for the Vol. Det. of Ti" - Kent Chem.
Hab. Yale Am. J. Sci. 25 - 130 (C.A. 1103 - 1
(1908))
- 5) HIBBERT E.: "A Vol. Method for the Estimation of Ti and of
Ti and Fe in Presence of Each Other" - J. Soc.
Chem. Ind. 28 - 189 (C.A. 1130 - 4 (1908))
- 6) GEMELL A.: "Improved Method for the Estimation of Ti" -
Analyst 35 - 198 (C.A. 2618 - 7 (1910))
- 7) SHIMER P. W. y E.: "The Volumetric Det. of Ti" - Orig. Com.
8th Intern. Congr. Appl. Chem. 1 - 445
(O. A. 3244 - 6 (1912))
- 8) NEUMANN Y MURPHY: "Det. of Ti with Methylene Blue" - Z. Angew.
Chem. 26 Aufsatz 613 (C.A. 308 - 3 (1914))
- 9) VAN BRUNT C.: "Vol. Det. of Ti" - J. Am. Chem. Soc. 36 - 1426
(O.A. 2989 - 7 (1914))
- 10) BALL Y MC SMITH: "Det. of Ti by A Vol. Method" - J. Am. Chem.
Soc. 36 - 1838 (C.A. 3401 - 9 (1914))
- 11) NAKAZONO TAMAKI: "Use of Liquid Amalgams in Vol. Analysis"
J. Chem. Soc. (Japan) 42- 526 (C.A. 1543- 2
(1922))

P.O.P.N.A.

- 12) KANO NAOTSUMA: "Use of Cd Amalgam" - J. Chem. Soc. (Japan)
43 - 333 (C.A. 2818 - 1 (1922))
- 13) KANO NAOTSUMA: "Electrometric Titration of Fe, Mo, V and Ti"
J. Chem. Soc. (Japan) 43 - 556 (1922) (C.A.
247 - 7 (1923))
- 14) KIKUCHI S.: "Est. of Fe, Ti and Met. Blue" - J. Chem. Soc.
(Japan) 43 - 544 (C.A. 247 - (1923))
- 15) LUNDELL Y KNOWLLES: "Det. of Ti by Red. with Zn and Titration
with MnO_4^- " - J. Am. Chem. Soc. 45 - 2620
(1923) (C.A. 31 - 2 (1924))
- 16) MORLEY Y WOOD: "The Vol. Det. of Ti" - J. Am. Chem. 125- 518
(1924) (C. A. 1798 - 4 (1924))
- 17) SOMEYA K.: "The use of Liquid Amalgams in Vol. An. -I - Use
of Zn and Bi amalgams" - Z. Anorg. Algem. Chem.
138 - 291 (1924) (C.A. 224 - 4 (1925))
- 18) RABINOVICH Y KARGIN: "Ceric Salt as Oxidizing Agent in Electro-
metric Titrations" - Z. Electro Chem.
34 - 311 (1928) (C.A. 3108 - 1 (1928))
- 19) HEATH B. V.: "Some Reactions of Ti" - Proc. Soc. Chem. Ind.
Victoria 31 - 531 (1931) (C.A. 668 - 7 (1932))
- 20) GALPAJANI: "Electrolytic Red. in Analytical Chem." - Z. Anal.
Chem. 90- 421 (1932) (C.A. 3161 - 1 (1933))
- 21) TSCHIRCH E.: "Vol. Det. of Ti" - Pharm. Zentralhalle 75- 513
(1934) (C.A. 7197 - 8 (1934))
- 22) HOPE, MORAN Y PLOETZ: "Rap. Method for Det. of Ti" - Ind. Eng.
Chem. An. Ed. 8 - 48 (1936)

FOENBA

- 23) SENDEROVA V.M. "Rap. and Precise Det. of Ti by Vol. Method"
Trans. All Union Sci. Research Inst. Econ. Mineral U.R.S.S. 68-85 (1935) (C.A. 2521 - 2
(1936)
- 24) STENER: "Potentiometric Analysis of Met. of $S(NH_4)_2$ Groups"
Z. Anal. Chem. 118 - 386 (1940) (C. A. 2275 - 1
(1940)
- 25) SUBBAVARAMAN Y KRISHNASWAMI: "Rapid Vol. Method for the Esti-
mation of Iron and Titanium" - Proc. Indian
Acad. Sci. 11 A - 106 (1940) (C.A. 4011 -
8 (1940)
- 26) GOTO H.: "Fluorescence Titration Applied to the Amalgam Method"
J. Chem. Soc. (Japan) 60- 940 (1940) (C.A. 4355 -
9 (1940)
- 27) GLASSEN Y VISSER: "Titrimetric Det. of Ti" - Rec. Trav. Chim.
60 - 213 (1941) (C.A. 4307) -1 (1941)
- 28) P. CHANDRA BANERJEE: "Use of Vanadous Sulfate As a Reducing
Agent - Est. of Ti" - J. Indian Chem.
Soc. 19 - 30 (1942) (C.A. 5724 - 5 (1942)
- 29) SKOLNIK Y MC NABB: "Redaction Method for Det. of Titanium Dio-
xide" - Ind. Eng. Chem. An. Ed. 672 - 12
(1940)
- 30) IRAM : "Bióxido de Titanio" - Norma Provisional autorizada por
la Com. Nac. Unif. de Materiales 1005 M.P. Pag. 2-3
Enero 1943.
- 31) FLATT Y SOMMER: "Chronometric Det. of Fe, Cu, Ti, V, Cr, Mo y
W, in Mixtures" - Helv. Chim. Acta 27 -
1522 (1944) (C.A. 1115 - 1- (1945)

32) BAUMFELD LUIZ - "Red. of Ti in A Jones Red." - Rev. Chim. Rio de Janeiro 1- 15 (1945) (C.A. 5201 - 7 (1945)).

OTRAS OBRAS CONSULTADAS

TREADWELL - "Quim. Analítica - Análisis Cuantitativa" - Pág. 87 y 101 - Ed. 1931

KOLTHOFF I. M. - "Volumetric Analysis" Pág. 329 - Vol. II - Ed. 1928

SCOTT W. - "Standard Methods of Chemical Analysis" - Págs. 481 y 985 - Vol. I - 5a. Edición.

.

