

Tesis de Posgrado

Determinación de pequeñas cantidades de aluminio y hierro en titanio

Bertin, Marcos Ernesto José

1956

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

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

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

Cita tipo APA:

Bertin, Marcos Ernesto José. (1956). Determinación de pequeñas cantidades de aluminio y hierro en titanio. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0898_Bertin.pdf

Cita tipo Chicago:

Bertin, Marcos Ernesto José. "Determinación de pequeñas cantidades de aluminio y hierro en titanio". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1956. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0898_Bertin.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

5/14

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DETERMINACION DE PEQUEÑAS CANTIDADES DE ALUMINIO Y HIERRO EN
TITANIO

Resumen de la tesis presentada por Marcos E. J. Bertin para optar al título de Doctor en Química (Orientación química analítica)

Se propone un método para determinar pequeñas cantidades de aluminio y hierro en presencia de titanio que consideramos cómodo, rápido y mucho más exacto que los comúnmente usados (precipitación del hierro con sulfuro previa reducción; del titanio con cupferrón o con amoníaco en medio buffer acético-acetato y luego determinación del aluminio como hidróxido o con aluminón).

Consiste en la transformación del sulfato de titanio por medio del agua oxigenada en un complejo que en medio amoniacal es soluble y que permite su fácil separación de los hidróxidos de aluminio y hierro insolubles en esas condiciones.

El dosaje del titanio y del hierro juntos se realiza por medio del reductor de Jones, el hierro colorimétricamente con sulfocianuro y por diferencia el titanio. El aluminio gravimétricamente como O_2Al_2

Se llegó a determinar hasta 0.1% de aluminio

También se estudió la precipitación del titanio como ferrocianuro encontrándose que si bien la sensibilidad de la reacción no la hace recomendable para determinar titanio puede ser un método cualitativo rápido para su reconocimiento. Esta reacción es interferida por el anión SO_4^{2-}

Marcos Bertin

FCEN-BA.

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

---o---

DETERMINACION DE PEQUEÑAS CANTIDADES DE ALUMINIO Y HIERRO

EN TITANIO

por

MARCOS E.J. BERTIN

T E S I S

para optar al título de

DOCTOR EN QUIMICA


(orientación Química Analítica)

1 9 5 6

TESIS: 008

•

Mi agradecimiento al Dr. Ariel Guerrero que dirigió esta tesis, al Estudio Químico "APA" por su colaboración al permitirme realizarla en su totalidad en ese laboratorio y al Prof. Dr. Arnoldo Ruspini por su padrinazgo.-



REFINA

INTRODUCCION

Cuando las sales de titanio son tratadas con agua oxigenada en medio alcalino se forma un complejo que según R. Schwartz (1) es de fórmula $Me_2[TiO_2(SO_4)_2]$ siendo Me un metal alcalino monovalente. Esta reacción fué la base de un proceso sugerido por A. Guerreiro (2), que consiste en la separación de hierro y aluminio como hidróxidos de una solución en la cual queda soluble el titanio en la forma del complejo ya indicado en el cual se sustituye Me por NH_4 .

El objeto del presente trabajo es el de estudiar las posibilidades de extender esta reacción en especial en lo que se refiere a las determinaciones de pequeñas cantidades de hierro y aluminio en compuestos de titanio.-

La producción de titanio metálico y sus aleaciones ha aumentado rápidamente en los últimos años y se está continuamente investigando sobre nuevas aplicaciones de este metal. Su descubrimiento se remonta al año 1791 cuando W. Gregor estudiando las arenas de Menacan, cerca de Falmouth, Cornwall sospechó la existencia de una nueva sustancia metálica a la cual propuso se la llamara "menacanita". Tres años mas tarde M.H.Klaproth analizó un mineral procedente de Boinik y también el de Menacan encontrando en ambos productos, el óxido de un nuevo metal que llamó "titanio", nombre que proviene de la mitología. Este descubrimiento fué confirmado años después por N. Lampadius, J.T.Lowitz, J.Berzelius y F.Wohler (estos dos últimos fueron los primeros en aislar el titanio metálico).(3).-

Este metal no se encuentra libre en la naturaleza estando sus compuestos muy difundidos en pequeñas cantidades. Su proporción dentro de la corteza terrestre es de 0,63 % en peso. Es constituyente

-4- O.F.N.A.

por lo general de rocas ígneas o sedimentos derivados de estas al estado de bióxido o combinado con hierro al estado de titanatos. Sus principales minerales son el rutilo y la ilmenita. El primero tiene como constituyente principal al bióxido de titanio y se encuentra principalmente en Noruega, Virginia (EEUU), Transilvania etc.-

La Ilmenita está constituida por un titanato de hierro y se encuentra principalmente en Ekersund y Bergen (Noruega), Miask y Litchfield (Massachussets, EEUU) y en Suecia.(3a)

Múltiples aplicaciones encuentra el titanio en aleaciones ferrosas y no ferrosas. Su presencia evita en su manufactura su nitrógenación cosa que las haría quebradizas. También les imparte cualidades antioxidantes y grados especiales de dureza y resistencia. Se utiliza también en la fabricación de lámparas incandescentes, electrodos, etc.,. Sus sales básicas se utilizan como lacas y mordientes de lana, algodón, papel, y cuero.-

El bióxido de titanio se usa como pigmento blanco para porcelanas, dentaduras, cosméticos, pinturas, etc.(3). Todos estos innumerables usos determinaron la búsqueda constante de nuevos métodos de análisis con el objeto de lograr rapidez, exactitud, y comodidad haciendo necesario considerarlo en el estudio analítico cualitativo puesto que ha dejado de ser un elemento "raro".-

Un caso bastante común es el de encontrar en una misma muestra a analizar junto al titanio, aluminio y hierro. Dos son los métodos comunmente usados en este caso. Uno de ellos es el del cupferrón. De acuerdo a esta técnica el titanio es precipitado cuantitativamente en una solución diluida de ácido sulfúrico que contiene ácido tartárico. El hierro se precipita antes como sulfuro, de esta forma solo el titanio precipita con el cupferrón. En la precipitación previa del

hierro debe cuidarse de reducirlo bien primero pasando ácido sulfhídrico por la solución ligeramente ácida.- Esta reducción es necesaria porque sino en la precipitación del sulfuro se arrastra parte del titanio. Luego se alcaliniza con amoníaco se pasa ácido sulfhídrico a presión y precipita el sulfuro de hierro, que se filtra, lava y calcina, y pesa como óxido férrico. En el filtrado se elimina el sulfhídrico hirviendo, y se precipita el titanio con solución de cupferrón al 6 %. El precipitado también se filtra, lava, calcina y pesa como bióxido de titanio. En el filtrado restante se determina finalmente aluminio precipitando directamente con oxina en medio buffer acético-acetato y a 70°C.(4)

Es este un método de gran exactitud pero que requiere una técnica muy depurada.-

Realizando un rápido estudio de esta determinación encontramos una serie de inconvenientes. En la separación previa del hierro como sulfuro se debe cuidar extremadamente su filtración y lavado por encontrarse en estado coloidal, luego eliminar el ácido sulfhídrico y el azufre coloidal y finalmente lavar el precipitado de cupferrón a baja temperatura para disminuir su solubilidad.-

El otro método consiste en separar primero el hierro también previa reducción con ácido sulfhídrico en presencia de ácido tartárico que luego se elimina con ácido sulfúrico y nítrico. Luego se precipita el titanio con hidróxido de amonio en presencia de buffer acético-acetato. Generalmente coprecipita algo de aluminio por lo que se debe fundir este precipitado con carbonato de sodio, y luego agregar agua, quedando soluble el aluminio e insoluble el titanio (5).

Los inconvenientes de este método son idénticos a los del anterior en lo que se refiere a la separación del hierro como sulfuro debiendo agregarse la eliminación de materia orgánica (ácido tartárico) con ácido sulfúrico y nítrico y la coprecipitación del aluminio y el titanio que hacen necesaria una nueva separación.-

Otros métodos sugeridos son para aluminio y titanio, precipitación con cupferrón del titanio y colorimetría del aluminio en el filtrado con aluminón.-

La determinación directa de aluminio en presencia de titanio con el aluminón, no es posible debido a la marcada interferencia del titanio. En este método se sugiere como la mejor forma de eliminar titanio su precipitación con cupferrón. El cupferrón en el filtrado se destruye evaporando con ácido perclórico, que luego se elimina y recién entonces se desarrolla la reacción colorimétrica con el aluminón. En la precipitación con el cupferrón también se eliminan aparte del titanio, hierro, tungsteno, y vanadio que interfieren a esta reacción (6).-

Hierro y titanio se pueden determinar directamente titulando con permanganato de potasio. Los puntos finales se pueden obtener o bien potenciométricamente o por medio de indicadores, azul de metileno para el hierro y ortofenantrolina para el titanio. Es este un método muy cómodo y exacto (7).-

Valoraciones muy exactas del titanio se pueden realizar por medio del reductor de Jones. Se reduce el titanio con amalgama de zinc y se titula luego con sulfato férrico amónico e indicador sulfocianuro de potasio (8).-

Una variante de este método sería reducir en lugar de con amal-

gama de zinc con aluminio (9).-

También se pueden separar hierro y titanio con supferrón (10) y podemos agregar de que existe un método espectrofotométrico (11).

Muy pocos antecedentes existen sobre el método elegido. Además M.Codell y G. Norwitz afirman que no hay ningún método satisfactorio para la determinación de pequeñas cantidades de aluminio en titanio dado que los existentes no llegan mas que a detectar hasta 0,2 % de este elemento en presencia del titanio (6).

H.N. Ray (12) propone separar titanio de aluminio y hierro añadiendo a una solución ligeramente ácida de estos elementos agua oxigenada y luego precipitando aluminio y hierro con carbonato de sodio al 10 %. Una vez precipitados los dos elementos, agrega carbonato de sodio e hidróxido de sodio para redissolver el aluminio quedando así solo precipitado el hierro; filtra, hierve el filtrado para eliminar el agua oxigenada y precipitar el titanio. Filtra nuevamente, acidifica y luego precipita el hidróxido de aluminio con amoníaco.-

T.E. Wilson por su parte describe como determinar hierro y magnesio como impurezas de titanio con hidróxido de sodio y agua oxigenada. Primero precipita con hidróxido de sodio los hidróxidos de hierro, magnesio y titanio y recién después agrega agua oxigenada para disolver el titanio. Filtra, disuelve el precipitado con ácido clorhídrico y determina magnesio precipitando con 8-hidroxiquinolina (13).

Las ventajas del método a estudiar sobre los clásicos ya enunciados sería evidentemente la rapidez y comodidad de la separación del titanio del aluminio pudiendo determinarse hierro directamente colorimétricamente. También el uso de amoníaco en lugar de hidróxido de sodio en la precipitación, evita el peligro de la formación de aluminatos.-

PLAN EXPERIMENTAL

- 1) Preparación de la solución de Titanio.
- 2) Preparación del reductor de Jones.
- 3) Control de la solución de Titanio con Reductor de Jones: técnica
- 4) Determinación de sustancias precipitables con amoníaco y agua oxigenada en la muestra.
- 5) Determinación con amoníaco y agua oxigenada de pequeñas cantidades de aluminio agregados a la solución de titanio (1), disminuyendo la cantidad de aluminio hasta 0.1 %.

-----o-----

PREPARACION DE LA SOLUCION DE TITANIO

La técnica seguida y que fué modificada en parte es la indicada por la ASTM (14). De acuerdo a este método deberíamos haber disgregado en un crisol de platino 1,70 g de bióxido de titanio con aproximadamente 10 g. de piro sulfato de potasio y disolver luego en ácido sulfúrico 1:9. La modificación realizada fué en cuanto a las cantidades de sustancia a disgregar (0,200 g de bióxido de titanio) y en el uso de tubo de ensayo vidrio pyrex en lugar de crisol de platino. Estos cambios fueron realizados porque al trabajar con cantidades mas reducidas era posible obtener disgregaciones mas perfectas con mayor rapidez y en el tubo de ensayo se podía observar mejor la marcha de la reacción y evitar totalmente las proyecciones, cosa que se hace mucho mas dificultosa en un crisol.-

Técnica: Se pesaron 0,200 g de bióxido de titanio, 1,700 g de sulfato de potasio pulverizado y se colocaron en un tubo de ensayo vidrio pyrex agregándole luego 0,5 ml de ácido sulfúrico concentrado. Se fundió lentamente hasta homogeneidad, cuidando que no se produzcan proyecciones, se dejó enfriar se diluyó en un vaso con ácido sulfúrico 10 % se filtró y se llevó a volumen de 250 ml con ácido sulfúrico también al 10 % en volumen.-

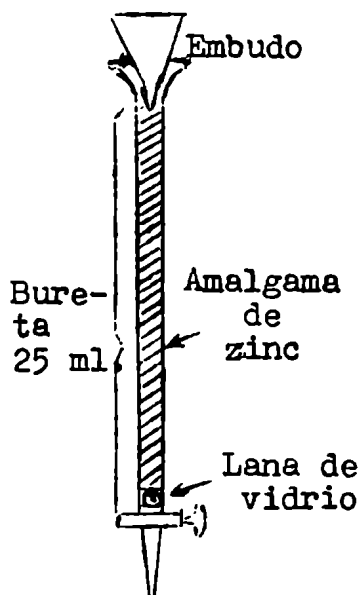
Luego esta solución tendrá una concentración de alrededor de 0,5 mg/ml de Titanio.-

Observaciones: Con el objeto de evitar proyecciones por humedad o agua ocluída conviene moler en un mortero el sulfato de potasio. Además no debe agregarse exceso de ácido sulfúrico.-

-----=O=-----

REDUCCION POR MEDIO DEL REDUCTOR DE JONES

Preparación del reductor: Se armó un aparato como el indicado en la figura 1, tratando de duplicar en lo posible el que indica la ASTM (15) simplificándolo para utilizar bureta. La preparación de la amalgama se preparó de acuerdo a ASTM de la siguiente forma:



(Fig. 1)

Se agitaron 80 g. de zinc puro 20-30 mesh con 40 ml de solución de cloruro mercuríco de una concentración de 25 g/lit en un matraz de 250 ml por 2 min. Se lavó varias veces con ácido sulfúrico 2:98 y luego con agua destilada, hasta no mas reducción de 1 gota de solución de permanganato de potasio. Este reductor debe mantenerse siempre cubierto con agua destilada.-

Al comenzar con estas experiencias se trabajó con un zinc que contenía 4 % de aluminio. Con el reductor preparado no se pudo trabajar debido al gran desprendimiento de gases durante la reducción del titanio. Debido a ello debimos preparar un nuevo reductor con zinc puro.-

Técnica del control de la solución del titanio: Se pipetearon 100 ml. de la solución de titanio preparada de acuerdo con la técnica ya enunciada en un vaso de precipitado de 250 ml calentando a 60-70° y pasando por el reductor (el cual ya había sido anteriormente lavado pasando 100 ml. de ácido sulfúrico 2:98 que fueron descartados). Esta solución de color violáceo, se recoge en un erlenmeyer de 250 ml en el cual se había colocado un pedacito de Zn puro (16) y se pasa por se-

gunda vez por el reductor pero esta vez recogiendo en 30 ml de solución férrica previamente llevada a viraje rosado con permanganato de potasio adicionada a intervalos frecuentes de bicarbonato de sodio con el objeto de mantener una atmósfera inerte evitando la oxidación del titanio reducido. La solución se pasó por el reductor a razón de 20 ml por minuto.

La solución férrica se preparó disolviendo 100 g de sulfato férrico en una mezcla de 150 ml de ácido fosfórico y 850 ml de agua conteniendo 20 ml de ácido sulfúrico 1:1 y añadiendo permanganato suficiente para dar débil color rosado.

Una vez pasada toda la solución por el reductor se lavó este primero con 100 ml de ácido sulfúrico 1:9 y finalmente con 50 ml de agua. Se titula luego con permanganato de potasio 0.05 N hasta débil color rosado que persista por 15 segundos.

Cálculo =

$$\frac{0.079 \times 5 \times 0.984 \times N^{\circ} \text{ de ml MnO}_4 \times 2.5 \times 100}{100 \times \text{peso O}_2\text{Ti (muestra)}} = \% \text{ de O}_2\text{Ti} = \frac{0.9717 \times N^{\circ} \text{ ml MnO}_4}{\text{peso de muestra}}$$

Factor de la solución 0.05N de permanganato de potasio=0.984 (Standard: oxalato)

	Solución 1	Solución 2	Solución 3
Peso de muestra	0.2150	0.2025	0.1982
ml MnO ₄	22.00	20.70	20.25
	22.00	20.75	20.35
Promedio	22.00	20.725	20.30
% O ₂ Ti	99.43	99.45	99.52

$$\% \text{ O}_2\text{Ti} = 99.47 \text{ (incluye Fe)}$$

Estas soluciones contienen por lo tanto aproximadamente 0.5 mgr de titanio por ml. de solución.-

DETERMINACION DE LAS SUSTANCIAS PRECIPITABLES
CON AMONIACO Y AGUA OXIGENADA EN LA MUESTRA DE REFERENCIA

Si a una solución conteniendo titanio en medio ácido le agregamos agua oxigenada se forma un complejo de oxidación del titanio de color rojo cuya intensidad dependerá de la concentración del elemento titanio en solución. Si luego alcalinizamos ligeramente con amoníaco no precipita el hidróxido de titanio en estas condiciones pero sí lo hacen los de aluminio hierro, etc, que estuvieran presentes.-

De acuerdo con esto procedimos a determinar la cantidad y naturaleza de la sustancia o sustancias que precipitan con amoníaco en presencia de agua oxigenada en la muestra de bióxido de titanio que se utiliza en este trabajo.-

Técnica: Se preparó una solución disgregando la muestra en la forma ya indicada se tomaron 100 ml de ella y se le agregaron de 15 a 20 ml de agua oxigenada 100 volúmenes libre de fosfatos, se observó la clásica coloración roja correspondiente al ácido pertitánico. Luego se comenzó a agregar lentamente amoníaco hasta que la solución llegó a un color anaranjado pálido; en este punto se enfrió un poco el vaso de precipitado bajo chorro de agua (de esta forma se evita la descomposición violenta del agua oxigenada) y se continuó agregando amoníaco hasta el punto en que la solución se torna incolora (la solución es aquí aproximadamente neutra) añadiendo un par de gotas de amoníaco en exceso. Se filtró por papel de filtración media (banda blanca), se lavó el precipitado color pardo con una solución de amoníaco diluido al 5 % agregado de 5 gotas de agua oxigenada y se calcinó en crisol de porcelana.

Determinación

1) Peso muestra: 0.203 gr.	2) Peso de muestra: 0.195 g.
ppdo. 100 cc de solución: 0.0004 g.	ppdo. 100 cc de solución: 0.0004 g.
" 150 cc " " : 0.0006 g.	" 150 cc " " : 0.0006 g.
% sustancias precipitables. 1) 0.49 %	
	2) 0.51 %
Promedio: 0.50 %	

Observaciones: El residuo presenta color pardo lo cual nos indicaría podría tratarse de óxido férrico.-

Determinación de hierro en la muestra de referencia: Se procedió a la determinación de hierro cuantitativamente por el método colorimétrico con sulfocianuro de amonio directamente sobre una solución de titanio preparada como de costumbre.-

Técnica: Se realizó la colorimetría sobre tubos de ensayo de 50 ml cuidando especialmente de trabajar siempre con las mismas condiciones de acidez.-

Se prepararon los testigos con 0.5-0.6-0.7-0.8-0.9-1.0 ml de una solución de 0.1 mg/ml de hierro (preparada diluyendo una de 1 mg/ml). Se agregó además a estos tubos 3cc de ácido clorhídrico concentrado, 2.5 cc de ácido sulfúrico concentrado, 2 gotas de agua oxigenada y llevando a 28 ml con agua destilada.-

A estas soluciones se le agregó 1 g a cada una de sulfocianuro de amonio sólido obteniéndose coloraciones ligeramente variables.-

Las soluciones a determinar N^o 1 y 2 fueron preparadas con 0.2170 y 0.2036 g respectivamente del bióxido de titanio a ensayar. De estas soluciones se tomaron 25 ml agregando 3 ml de ácido clorhídrico concentrado y 2 gotas de agua oxigenada. De las comparaciones colorimétricas se obtuvo para la solución 1 = 0.07 mg de Fe en 25 ml

y para la solución 2 = 0.08 mg de Fe lo cual hace 1.00 y 1.14 mg de óxido férrico en el total de las soluciones o sea un porcentaje de 0.49 y 0.52 % de hierro expresado como óxido férrico.-

El promedio 0.51 % coincide con el valor anterior de la precipitación con agua oxigenada y amoníaco. Por lo tanto determinaremos hierro en este precipitado.-

Sobre 100 ml de la solución de titanio se agregó agua oxigenada 100 volúmenes y se precipitó con hidróxido de amonio, se filtró, lavó con una solución ligeramente amoniacal y añadida de unas gotas de agua oxigenada. El precipitado calcinado se disolvió en 3 ml de ácido clorhídrico concentrado, se llevó a 25 ml con agua destilada y se añadió 3 gotas de agua oxigenada. Preparados los testigos con la solución de 1 mg/ml de hierro, nuestra solución preparada con 0.214 g de bióxido de titanio resultó igual al tubo conteniendo 0.3 mgr de hierro lo cual corresponde a 1.07 mg de óxido férrico en el total de solución o sea un porcentaje de 0.50 de hierro expresado como óxido férrico. Esta determinación se realizó sobre dos porciones de 100 ml de la misma solución y se obtuvieron en ambos casos idénticos resultados.-

Resultados: Tanto en la determinación directa como en la indirecta, esto es sobre la solución y sobre el precipitado resultante de tratar con agua oxigenada y amoníaco el contenido de hierro coincide.-

$$\text{O}_3\text{Fe}_2 \text{ (método directo) } = 0.51 \%$$

$$\text{O}_3\text{Fe}_2 \text{ (método indirecto) } = 0.50 \%$$

DETERMINACION DEL RESIDUO INSOLUBLE EN ACIDO DE LA MUESTRA

Técnica: Disgregamos 1.0012 g y 1.0050 g del bióxido de titanio llevando ambas soluciones a 250 ml con ácido sulfúrico al 10 %, filtra-

mos, lavamos con agua acidulada con ácido sulfúrico, hasta no mas reacción positiva de titanio con agua oxigenada y luego calcinamos y pesamos, obteniéndose los siguientes resultados:

O_2Ti	peso calcinado		
1.0012 g	0.0058 g	0.58 %	
1.0050 g	0.0062 g	0.61 %	Promedio = 0.60 %

Tratando estos precipitados con ácido fluorhídrico y ácido sulfúrico (17) para eliminar sílice se observó su total volatilización.-

Composición de la muestra:

O_2Ti	98.96 %	O_2Si	0.60 %
O_3Fe_2	0.51 %		

-----=0=-----

DETERMINACION DE % DE TITANIO ADSORBIDO POR EL PRECIPITADO
DE HIDROXIDO DE ALUMINIO

Se determinó de la siguiente forma: se mezclaron 20 ml de solución de 0.5 mg /ml de titanio con 2 ml de solución de 1 mg/ml de aluminio. Se agregó a esta solución 2 ml de agua oxigenada 100 volúmenes y se precipitó el hidróxido de aluminio con amoníaco al 1/3. Se filtró, lavó cuidadosamente con amoníaco diluido agregado de unas pocas gotas de agua oxigenada y se disolvió este precipitado con ácido clorhídrico concentrado. En la solución obtenida cuyo volumen era de 3 ml y agregando 2 ml de agua y unas gotas de ácido sulfúrico se determinó titanio colorimétricamente con agua oxigenada comparando con un testigo preparado con el 0.1 % de la cantidad de titanio total de la muestra. Este testigo se preparó llevando 1 ml de la solución de titanio de 0.5 mg/ml a 50 ml en matraz aforado. 1 ml de esta solución equivale a 0,01 mg de titanio o sea al 0,1 % del titanio agregado en la muestra estudiada. Completando este tubo con las mismas cantidades de ácido clorhídrico y ácido sulfúrico que en los tubos a ensayar y comparando las débiles coloraciones amarillas se constató en 3 determinaciones que el contenido de titanio en estos precipitados era menor de 0.1 %.

-----=0=-----

DETERMINACION DE ALUMINIO EN PRESENCIA DE TITANIO

(precipitado con amoniaco previa adición de agua oxigenada)

Este método se basa en el hecho de que al formarse un complejo de oxidación en la solución de titanio por agregado de agua oxigenada, al agregar amoniaco precipitan los elementos hierro y aluminio en forma de hidróxidos permaneciendo el titanio en solución. Tratamos de determinar la menor cantidad de aluminio detectable frente al titanio no teniendo mayormente en cuenta el hierro ya que este se puede determinar fácilmente en presencia de titanio por método colorimétrico con sulfocianuro.-

Se trabajó con soluciones diluidas de titanio y una solución tipo de 1 mg/ml de aluminio (preparada atacando aluminio metálico con ácido clorhídrico y luego determinando su concentración precipitando el aluminio como hidróxido con amoniaco, filtrando, calcinando y pesando el precipitado como óxido de aluminio.-

Precipitamos primero soluciones conteniendo 10 % de aluminio sobre el total, disminuyendo luego hasta 0.5 % de aluminio y teniendo como meta 0.1 %.-

A medida que disminuye la concentración de aluminio en la muestra se hace necesario trabajar con mayor volumen de solución, pues si ésta tiene un alto contenido de sólidos se produce en la neutralización con amoniaco un precipitado blanco (probablemente por hidrólisis de titanio). En sucesivas determinaciones se encontró que se disuelve en exceso de agua oxigenada.-

Determinaciones: A la solución de titanio se le agrega la cantidad fijada de aluminio y 25-30 ml de agua oxigenada 100 volúmenes y se

comienza a neutralizar con amoníaco. Cuando la solución toma un color anaranjado pálido conviene enfriar un poco el vaso y continuar luego agregando el amoníaco hasta desaparición completa del color momento en que la solución es neutra. Se agregan un par de gotas de amoníaco en exceso y se filtra lavando con agua ligeramente amoniacal añadida de unas pocas gotas de agua oxigenada . Se calcina y se pesa.

Volumen de solución tomados	g de Ti en solución	g de Al en solución	Al obtenido	Relación Ti/Al
100 cc	0.0482	0.005	0.0046	10/1
100 cc	0.0489	0.005	0.0045	10/1
100 cc	0.0489	0.005	0.0049	10/1
200 cc	0.1259	0.0013	0.0010	100/1
200 cc	0.1216	0.0012	0.0009	100/1
200 cc	0.1228	0.0006	0.0006	500/1
200 cc	0.1219	0.0006	0.0005	500/1
600 cc	1.7982	0.0018	0.0015	1000/1
600 cc	1.8019	0.0018	0.0015	1000/1
600 cc	1.7989	0.0018	0.0016	1000/1

Observaciones: En cada caso se determinó hierro y se descontó del precipitado total.-

En las determinaciones (8), (9) y (10) para evitar de aumentar mucho el volumen durante la neutralización con amoníaco ésta se realizó con hidróxido de sodio concentrado hasta que la solución toma un débil color anaranjado, momento en que se continuó con amoníaco.

-----o-----

PRECIPITACION DEL FERROCIANURO DE TITANIO
Y DETERMINACION DE LA SENSIBILIDAD DE LA REACCION

Como complemento del método anterior se estudió un posible reconocimiento directo del titanio con ferrocianuro previa precipitación de interferencias con amoníaco.-

Para precipitar el ferrocianuro de titanio se hizo necesario preparar una solución más concentrada que la que disponíamos, pues no precipitó en soluciones débilmente ácidas de ácido sulfúrico con una concentración de 0,5 mg/ml.- Para ello se tomaron 100 ml de la solución de titanio preparada de la misma manera que todas las anteriores precipitando de ella el hidróxido de titanio con amoníaco.- Este precipitado una vez filtrado fué disuelto en ácido clorhídrico concentrado (en la menor cantidad posible) calentando luego suavemente para eliminar un resto de opalescencia en la solución y luego se añadió la mayor cantidad posible de amoníaco (hasta debilísima aparición de opalescencia). El pH en este punto es aproximadamente 2, medido con papel indicador.-

Ensayo cualitativo: Tomamos un par de mililitros de esta solución y le agregamos aproximadamente igual cantidad de solución de ferrocianuro de potasio 0,05 M produciéndose un precipitado marrón de ferrocianuro de titanio. Este precipitado resultó ser bastante soluble en agua.-

Ensayo cuantitativo: Sobre el resto de la solución se determinó su concentración de titanio colorimétricamente (1.5 mg/ml) y la menor cantidad de titanio necesaria para precipitar el ferrocianuro de titanio con ferrocianuro de potasio 0,5 M. Esto se realizó en tubos con cantidades decrecientes de titanio en la siguiente forma:

<u>Tubo</u>	Sol.de Ti 1,5 mg/ml.	H ₂ O destilada	Ferrocianuro de potasio 0,5M	
1	1 ml.	2 ml	1 gota	ppdo marrón
2	0,8 ml	2,2 ml	" "	" "
3	0,6 ml	2,4 ml	" "	turbidez
4	0,5 ml	2,5 ml	" "	Soluc.límpida.

Luego tomamos como límite de la reacción el tubo No. 3 pues ya en el No. 4 no se produjo precipitado alguno.-

El tubo 3 contiene 0,9 mg de titanio. Luego $\frac{900 \cancel{4}}{3 \times 10^6} = \frac{1}{3.300}$

Se repitió esta determinación varias veces cuidando de llevar en la neutralización al mismo volumen que en la determinación anterior es decir 30 ml obteniendo así previa determinación colorimétrica de titanio una solución de 1,5 mg/ml de titanio. Los resultados obtenidos fueron exactamente iguales a los anteriores.-

Cuando teníamos una solución de 0,5 mg/ml pero de acidez sulfúrica y neutralizada hasta pH 2 también con amoníaco, a pesar de ser la concentración de titanio superior al límite obtenido, éste no precipitaba, lo cual hace suponer que el ácido sulfúrico interfiere en la precipitación. Nuestra idea inicial de que necesitábamos preparar una solución mas concentrada no es exacta y se debía a la falta de sensibilidad por interferencia del SO_4^- .-

La sensibilidad no es suficiente para hacer la reacción recomendable pero puede ser un camino optativo rápido para confirmar cualitativamente al titanio.-

-----=0=-----

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Los resultados obtenidos son aceptables incluso hasta 0,1 % de aluminio en presencia de titanio. Por lo tanto consideramos que este método puede ser utilizado para la determinación de pequeñas cantidades de aluminio y hierro en compuestos de titanio puesto que además de ser un método exacto es de simple realización y mucho más cómodo que cualquiera de los métodos comunmente usados.-

Métodos aconsejados:

Un esquema general del método ensayado sería el siguiente:

Disgregar una cantidad de bióxido de titanio que contenga 3-5 mg de aluminio (p. ej.: para 1 % 0,2 g) en tubo de ensayo con ácido sulfúrico y sulfato de potasio. Disolver en ácido sulfúrico al 10 %, filtrar, lavar y llevar el filtrado a 250 ml también e con ácido sulfúrico al 10 %. En el precipitado determinar sulfato de bario, sílice etc. Sobre 100 ml del filtrado determinar hierro y titanio por medio del reductor de Jones. Precipitar en otra porción de 100 ml con amoníaco y agua oxigenada los hidróxidos de aluminio y hierro, filtrar, lavar con amoníaco diluído y agua oxigenada, calcinar y pesar. Finalmente en los 50 ml de solución restantes determinar hierro colorimétricamente con sulfocianuro de potasio.-

De esta forma determinaríamos aluminio por diferencia, titanio y hierro juntos en el reductor de Jones y hierro directamente colorimétricamente.-

También se podría determinar en la precipitación con agua oxigenada y un hidróxido alcalino magnesio, zirconio etc.-

Consideramos se podría determinar titanio solo con reductor de Jones y aluminio con aluminón precipitando primero con el agua oxige-

nada y amoníaco, disolviendo el precipitado con ácido clorhídrico y luego precipitando con aluminón. También podría ser posible la determinación directa del aluminio con aluminón dado que en un rápido ensayo cualitativo observamos que el aluminón parece no ser destruido por el agua oxigenada ni en caliente, aunque puede tomar un color ligeramente pardo.-

-----0-----

C O N C L U S I O N E S

- 1) El método estudiado que consiste en precipitar aluminio y hierro en presencia de titanio por complejación de éste con agua oxigenada en medio alcalino, es excelente para la determinación de aluminio en grandes cantidades de titanio puro o combinado (bióxido de titanio etc). Las proporciones de aluminio determinadas llegan hasta 0,1 % y puede posiblemente rebajarse más.-
- 2) También otros elementos pueden ser determinados en el precipitado resultante de tratar con agua oxigenada e hidróxido alcalino. Son ellos hierro, magnesio, vanadio, zirconio, etc.-
- 3) El ferrocianuro de titanio puede ser precipitado en soluciones ácidas y es interferido por el anión SO_4^- . La sensibilidad de esta reacción no la hace recomendable, pero puede ser un camino optativo rápido para confirmar cualitativamente el titanio.-

-----0-----

Arnoldo Kerpini

Lucas Bertin

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

- 1) Z. ANORG. ALLGEM. Chem. 210, 303 (1933)
- 2) BOLETIN LABORATORIO DA PRODUCAO MINERAL 24, 33 (1946)
- 3) J.W.MELLOR "Inorganic and theoretical chemistry" vol. VII., Ed 1927 pag. 2, 24, 25.
- 3a) KLOCKMAN-RAMDOHR "Tratado de mineralogía" Trad. F. Pardillo. Ed. 12 pág. 209, 436, 419.-
- 4) W. PRODINGER. "Organic reagents used in quantitative inorganic analysis". Ed 1940 págs. 14 y 72.-
- 5) SCOTT. "Standard methods of chemical analysis" Ed 1927, pág. 542.
- 6) ANAL. Chemistry 25, 1437.
- 7) ANAL. Chemistry 21, 698.
- 8) ANAL. Chemistry 24, 1632
- 9) ANAL. Chemistry 24, 1832
- 10) ANAL. Chemistry. 5, 305.
- 11) ANAL. Chemistry. 20, 1208
- 12) Journal of the Indian Chemical Society 28, 33 (1946)
- 13) ANAL. Chemistry 25, 1231
- 14) ASTM "Methods of chemical analysis of metals." Ed. 1946, pág. 29.
- 15) ASTM "Methods of chemical analysis of metals" Ed. 1943, pág. 12.
- 16) MASSONNEAU A.G. "Determinación volumétrica del titanio" Tesis No. 432 FCE y N. Universidad de Buenos Aires , 1946.
- 17) KOLTHOFF y SANDELL "Textbook of quantitative inorganic analysis" Ed. 1948. pág. 398 a 409.-