

## Tesis de Posgrado

# Determinación de titanio por ensayos directos

Di Stasio D'Andrea, Antonio

1965

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](http://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](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Di Stasio D'Andrea, Antonio. (1965). Determinación de titanio por ensayos directos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1249\\_DiStasioDAndrea.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1249_DiStasioDAndrea.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Di Stasio D'Andrea, Antonio. "Determinación de titanio por ensayos directos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1965.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1249\\_DiStasioDAndrea.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1249_DiStasioDAndrea.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

**UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES**  
**FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES**

**D E T E R M I N A C I O N D E**  
**T I T A N I O**  
**P O R E N S A Y O S D I R E C T O S**

**Antonio Di Stasio D'Andrea**

**R E S U M E N**

**Año 1965**

## RESUMEN.

Los constantes adelantos tecnológicos colocaron al titanio en una posición de importancia, que hasta hace poco no tenía. Por ello, se encuentra justificado todo esfuerzo encaminado para efectuar su determinación analítica, en forma rápida y sencilla.

El estudio realizado para seleccionar una reacción adecuada para los fines de este trabajo, señala a la reacción del titanio con el ácido cromotrópico en solución de ácido sulfúrico concentrado, como la más indicada: por su sensibilidad, pocas interferencias, y facilidad de operación.

Se comprobaron las interferencias indicadas en la literatura, provocadas por  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ ,  $\text{F}^-$ , iones coloreados y oxidantes en general. Se hallaron los límites para dichas interferencias.

Además se encontró que el  $\text{Fe}^{3+}$  en concentración de 0.8 mg/ml también interfiere reaccionando con el cromotrópico, para dar un color amarillo verdoso pálido.

Para eliminar las interferencias, se desarrolló un método en el cual se realiza la extracción del complejo morina-titanio en medio ácido, con alcohol amílico.

Se comprueba la eficiencia de dicha extracción encontrando el valor 96%. Se retroextrae el complejo morina-titanio en medio alcalino, y la morina es destruida con agua oxigenada, que a su vez forma un nuevo complejo incoloro con el titanio, evitando así su precipitación. Luego el agua oxigenada es eliminada con

ácido sulfúrico calentando hasta humos blancos.

De esta forma se logra identificar 0,1 µg de titanio. Al efectuar la reacción con cromotrópico sobre el residuo del tratamiento anterior.

De este modo, las pérdidas de titanio en la extracción, están por debajo del límite de identificación.

Usando esta método, son eliminadas las interferencias debidas al  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ , a los oxidantes y a los iones colorados. Para eliminar las interferencias debidas al Nb y Ta se usa el mismo reactivo; merina, que forma con dichos cationes un complejo insoluble de color rojo cuando la acidez del medio alcanza 25% en ácido sulfúrico. Además dicho complejo no se extrae con anilico. Las interferencias debidas al  $\text{F}^-$  y  $\text{Fe}^{3+}$ , no son eliminadas por este método, de modo que es necesario hacerlo previamente.

En presencia de interferencias, adoptamos la siguiente técnica: a 1 ml de solución se agrega 0.3 ml de ácido sulfúrico concentrado y 0.3 ml de solución de merina. Si aparece un precipitado rojo, indica la presencia de Nb ó Ta; se agrega 0.5 ml de alcohol anilico; se centrifuga y se separan las fases. Sobre la acuosa, se ajusta la acidez a pH 1, se adicionan 3 gotas de ácido clorhídrico N 1, 0.3 ml de merina y 0.5 ml de alcohol anilico. Se reúnen las fases anilicas y después de lavadas con 1 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/10$  se pasa a un tubo de ensayo de vidrio pyrex. Allí se agrega 0.5 ml de agua destilada y 2 ó 3 gotas de NaOH N 1 para dar un medio alcalino pH 9-10, con lo cual se retroextrae el complejo merina-titanio.

Se trata todo con 0.5 ml de agua oxigenada 6% y se lleva a ebullición hasta que se evapore el alcohol amílico y la fase acuosa quede decolorada. Si al llegar a humos blancos la solución no queda límpida e incolora, sino de un color pardo, se agregan otros 0.5 ml de agua oxigenada 6% y nuevamente se lleva a humos blancos, para eliminar todo vestigio de agua oxigenada. Sobre el residuo se ensaya la reacción con ácido crotontrópico.

En presencia de iones comunes:

LI = 0,1  $\mu$ g      LC  $10^{-6}$

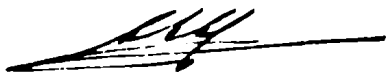
En presencia de  $Cr^{6+}$  y  $V^{5+}$

LI = 0,25  $\mu$ g      LC = 2,5  $\cdot 10^{-6}$

En presencia de  $Nb^{5+}$  y  $Ta^{5+}$

LI = 1  $\mu$ g      LC =  $10^{-5}$

\*\*





**UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES**  
**FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES**

**D E T E R M I N A C I O N   D E**

**T I T A N I O**

**P O R   E N S A Y O S   D I R E C T O S**

**Antonio Di Stasio D'Andrea**

**Tesis presentada para optar al  
Título de Doctor en Química**  
*Orientación Analítica*

**AÑO 1965**

1249

**El agradecimiento al Dr. Ariel H. Guerrero por haber tomado a su cargo la dirección de esta tesis. A RAN Industrias Químicas en cuyos laboratorios se llevaron a cabo la mayor parte de los trabajos y a todos aquellos que de una u otra forma contribuyeron para hacer posible el mismo.**



## **I) INTRODUCCION**

- a) Los ensayos directos**
- b) Generalidades y propiedades del titanio**
- c) Reacciones del titanio aplicables a ensayos directos**

## **II) PARTE EXPERIMENTAL**

- a) Preparación de la solución de titanio**
- b) Preparación del reductor de Jones**
- c) Control de la solución de titanio**
- d) Calibrado del material**
- e) Reacción titanio - ácido cromotrópico**
- f) Determinación de interferencias en la reacción titanio - ácido cromotrópico**
- g) Efecto de los iones comunes no interferentes sobre el límite de identificación**
- h) Comprobación de interferencias de iones no comunes**
- i) Extracción del complejo merina - titanio**
- j) Elección del solvente**
- k) Ajuste de la acidez**
- l) Técnica No. 1**
- m) Estudio de las interferencias**
- n) Comportamiento con merina de las iones interferentes con cromotrópico**
- o) Comportamiento con cromotrópico de las interferencias halladas**
- p) Eliminación del Nb y Ta**

- q) Determinación de las cantidades de Nb y Ta eliminados por merina
- r) Técnica No. 3
- s) Determinación del límite de identificación del Ti con ms. cronométrico en presencia de Nb<sup>5</sup> - Ta<sup>5</sup> - Cr<sup>6</sup> - y V<sup>5</sup> -

### **XII) DISCUSION DE LOS RESULTADOS**

### **IV) CONCLUSIONES**

### **V) BIBLIOGRAFIA**

## I) INTRODUCCION.

### a) Los ensayos directos.

El objeto del presente trabajo es seleccionar una reacción colorimétrica del titanio con fines analíticos, para ser aplicada a la determinación de pequeñas cantidades del mismo por ensayos directos. La reacción buscada deberá tener la suficiente sensibilidad y especificidad, como para poder cumplir con dicho cometido, en presencia de cualquier otro elemento común o que interfiera en la reacción.

En la historia del análisis inorgánico cualitativo se destaca el nombre de Fresenius el cual inició el método de separación e identificación de los elementos por medio de marchas sistemáticas completas.

Más tarde surge el nombre de Feigl quien da impulso a una antigua idea, al desarrollar la determinación de los elementos por ensayos a la gota con reactivos específicos, sobre papel.

Aunque aún no se han encontrado técnicas adecuadas, para resolver cada caso, por lo menos se nota la tendencia a dejar de lado el sistema clásico, al emplear cada vez con mayor frecuencia, reacciones sobre muestras pequeñas y número reducido de separaciones.

Si bien se han suscitado controversias entre los químicos partidarios de ambas escuelas, no cabe duda que el desa--

rollo de nuevos reactivos orgánicos hará posible el ensayo directo específico y sensible, tal como lo esperaban sus procuradores. Esto no significa que en los casos necesarios no sean utilizados métodos separativos, y en este aspecto han resultado singularmente útiles la extracción con solventes y la adsorción por resinas de intercambio.

**b) Generalidades y Propiedades del Titanio.**

Las investigaciones metalúrgicas colocaron al titanio en una posición de importancia, por lo que ha dejado de ser un elemento raro.

La producción de titanio metálico y sus aleaciones, van en constante aumento, por las sobresalientes características que les confiere a las mismas, como ser: poco peso, mayor resistencia mecánica, alta resistencia a la corrosión, mayor resistencia al calor, etc. etc.

Su aplicación principal la encuentra en la aviación y cohetaría espacial, en la fabricación de turbinas y equipos diesel entre otros. Por su resistencia a la corrosión sus aleaciones son empleadas en la fabricación de equipos para la industria química. El metal no se encuentra libre en la naturaleza, estando sus compuestos muy difundidos en pequeñas cantidades. Su proporción dentro de la corteza terrestre es 0,6% en peso. Sus principales minerales los constituyen el rutilo  $TiO_2$  y la ilmenita  $TiO_2, Fe$ .

Fue descubierto por W. Gregor <sup>(1)</sup> en 1791, quien estudiando las arenas de Menapaen Cervall, sospechó la existencia de una nueva sustancia metálica.

J. T. Lewis, J. Berzelius y F. Wöhler fueron los primeros en aislar el metal en 1825, pero recién en 1887 fue aislado el metal puro por Nilson y Peterson. <sup>(2)</sup>

Su isótopo más importante es el  $^{48}\text{Ti}$  73% .  $^{46}\text{Ti}$   $^{47}\text{Ti}$   $^{49}\text{Ti}$  y  $^{50}\text{Ti}$  componen el resto en proporciones que varían de 5 a 8% de cada uno.

Entre los compuestos del titanio de mayor difusión, se encuentran sus óxidos, usados como pigmento blanco en las distintas industrias, reemplazando con ventajas al clásico al bayalde.

**c) Reacciones del Titanio aplicables a ensayos directos.**

Se estudiaron algunas reacciones para seleccionar la más indicada para los fines señalados.

La conocida reacción del agua oxigenada con el titanio,<sup>(3)</sup> en medio ácido, para dar un complejo de color amarillo, se encontró que si bien es selectiva, resulta poco sensible.

Por otro lado muchas reacciones del titanio con cuerpos fenólicos, que resultaron ser más sensibles que la anterior, no son aplicables a trabajos cuantitativos.

Lecher y Crawford<sup>(4)</sup> que extendieron la investigación a una cantidad de fenoles, ácidos fenólicos carbonílicos y alcaloides, concluyeron que los colores producidos por algunos compuestos, por ejemplo: fenol, hidroquinona, ac. salicílico, etc., aunque más intensos que el producido por el agua oxigenada, no son proporcionales a la concentración de titanio.

El timol, sin embargo, se halló que da una coloración roja amarillenta proporcional a la concentración de titanio. Esta reacción es más sensible que la del agua oxigenada, pero menos específica. No obstante se usó durante mucho tiempo en la determinación espectroscópica del titanio en aleaciones ferreas.

Hall y Smith<sup>(5)</sup> que estudiaron las reacciones del titanio con una cantidad de compuestos, encontraron que la reacción más sensible era dada por el ácido cromotrópico.

La determinación del titanio con ácido cromotrópico, presenta dos alternativas, a saber: usar el reactivo en solución -

ción sulfúrica concentrada.

Ovensten y colaboradores<sup>(6)</sup> estudiaron la reacción en sulfúrica diluida, encontrando que es muy sensible al pH. Estos autores efectuaron la determinación a pH 6,2.

Renetti y Janda<sup>(7)</sup> estudiaron la reacción a pH 3 variando el color de la misma entre amarilla y naranja. El primero en usar el ácido crontrópico en solución sulfúrica concentrada fue Levy<sup>(8)</sup> en 1889.

Endrey y Bregger<sup>(9)</sup> hicieron las primeras investigaciones de la reacción del titanio con el ácido crontrópico. Determinaron fórmulas y constantes para los complejos formados, por medio de mediciones de equilibrio, encontrando para la relación titanio: ac.crontrópico el valor 1:1 en solución de sulfúrica concentrada, y el valor 3:1 en solución de sulfúrica diluida.

Brandt y Freiser<sup>(10)</sup> efectuaron un estudio comparativo del comportamiento del reactivo en sus dos soluciones, encontrando ventajas para el uso de la solución del crontrópico en sulfúrica concentrada, como son: mayor sensibilidad, menor número de iones interferentes y menor cuidado en las condiciones experimentales.

Yee y Armstrong<sup>(11)</sup> usaron tiras para determinar titanio. El tira (1-3 dihidroribenceno 3-5 disulfonato de sodio) reacciona con el titanio tetravalente para dar un complejo amarillo que se forma en una solución acuosa sobre un an-



plio ámbito de pH. El método empleado por estos autores es muy preciso y también más sensible que el método del tinal. El  $Fe^{3+}$  también da un complejo intensamente coloreado con tirona, pero reduciendo con ditionato de sodio el color debido al hierro se destruye. De esta forma, midiendo la absorción de la solución del complejo antes y después del tratamiento con ditionato de sodio, estos autores determinaron hierro y titanio simultáneamente.

Almasy<sup>(12)</sup> efectúa la determinación del titanio usando morina en medio ácido. Es una reacción muy sensible, posiblemente la mejor en este aspecto, ya que con ella se alcanza a determinar 0,01 ug. de titanio, pero el número de iones interferentes es mayor que para el complejo titanio-cromotrópico.

Vancosi<sup>(13)</sup> efectúa la determinación del titanio con ácido cromotrópico en solución sulfúrica diluida, previa extracción selectiva de los tiocianatos con acetato de etilo.

Mari<sup>(14)</sup> estudia el problema de la separación del Nb Ta y Ti basado en trabajos preliminares de Vancosi, en los que efectúa la extracción de dichas cationes como tiocianatos, por medio del acetato de etilo, y la separación del Nb y Ta la efectúa mediante la extracción de los flus complejos.

Corbet<sup>(15)</sup> en la separación del Ti, V y Mo precipita al primero con cupferron y luego solubiliza dicho precipitado con cloroformo.

Del estudio comparativo de las distintas reacciones, sugiere que la reacción del titanio con el ácido cromotrópico en se-

lución de ácido sulfúrico concentrado es la más indicada para los fines del presente trabajo, es decir para identificar el titanio por ensayos directos.

Estudiando el trabajo de Almsay se vió que la morina (3,5,7,8,4 penta-hidroxiflavanol) forma un complejo con el titanio, que si bien no es muy específico, en cambio muestra una buena sensibilidad. Por ello resultó interesante aplicar la extracción de dicho complejo, para luego efectuar la identificación con ácido crotonéico, logrando así una mayor especificidad. Por otro lado, en la literatura consultada no se halló referencia alguna sobre dicho tema en particular (extracción del complejo morina-titanio como método separativo).

## II. PARTE EXPERIMENTAL.

### a) Preparación de la solución de titanio.

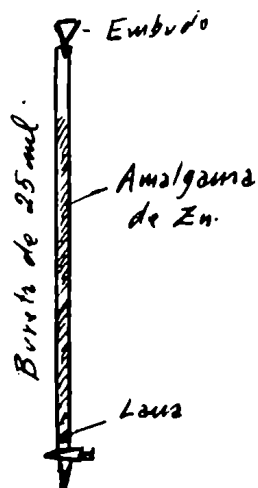
La técnica seguida de Asta<sup>(16)</sup> modificada por Bertin<sup>(17)</sup>. Se eligió la modificación de Bertin por que trabaja con cantidades más reducidas obteniendo buenas disgregaciones en menor tiempo. Usa 0.2 g de hidróxido de titanio en lugar de 1.7g. que emplea el Asta. Además, la reacción se lleva a cabo en un tubo de ensayo de vidrio pyrex en lugar de hacerlo en crisol de platino, pudiendo de este modo controlar mejor la marcha de la misma.

Íonias: Se pesaron 0,2 g de  $TiO_2$ ; 1.70 g. de sulfato de potasio pulverizado y se colocaron en un tubo de ensayo de vidrio pyrex, agregándole luego 0,5 ml. de ácido sulfúrico concentrado. Se funde lentamente hasta homogeneidad, cuidando que no se produzcan proyecciones, se deja enfriar y se diluye con ácido sulfúrico al 10%. Filtrar si queda residuo y llevar a volumen 250 ml. con sulfúrico al 10%.

La solución resultante deberá tener una concentración aproximada 0,5 mg. de Ti/ml.

Observaciones: Con el objeto de evitar proyecciones por humedad o agua coluida conviene molar el sulfato de potasio. Además debe cuidarse el exceso de ácido sulfúrico.

b) Preparación del Reductor de Jones.



Se armó un aparato como el indicado en la figura, tratando de duplicar en lo posible el indicado por Asta y simplificándolo para utilizar bureta.

La preparación de la amalgama se hizo como sigue: <sup>(18)</sup> se agitaron 80g de Zn puro malla 20 con 40 ml de solución de cloruro mercurico de concentración 25 g/l. por espacio de 3 minutos en un matras de 250 ml. Se

levó varias veces con sulfúrico 2:98 y luego con agua destilada. Si la amalgama está bien realizada, el zinc debe presentar un aspecto metálico brillante.

Es importante cuidar la pureza del zinc usado, como así también su granulometría. Impurezas como el aluminio y el magnesio producen grandes desprendimientos gaseosos que imposibilitan el trabajo. Tamaños menores de malla 20 hacen la reacción muy violenta y tamaños mayores, (malla 40 en adelante) no efectúan la reducción en el tiempo de pasaje.

**a) Control de la Solución de Titanio.**

Se pipetearan 100 ml de la solución de titanio, preparada de acuerdo con la técnica ya enunciada, y en un vaso de precipitado de 250 ml se calentó a  $60^{\circ}$  -  $70^{\circ}$  C. pasando luego por el reductor, el cual ya había sido anteriormente lavado con 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 algo de zinc puro<sup>(19)</sup> y se pasó por segunda vez por el reductor pero esta vez recogiendo en 30 ml de solución férrica, previamente llevada a viraje rosado con permanganato de potasio 0,05 N, y adicionando a intervalos frecuentes pequeñas cantidades de bicarbonato de sodio sólido con el objeto de mantener una atmósfera inerte evitando así la oxidación de  $Ti^{3+}$  por la misma.

La solución se pasó por el reductor a razón de 20 ml/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 destilada, conteniendo 20 ml de ácido sulfúrico 1:1 y añadiendo permanganato suficiente para dar un color rosado.

Una vez pasada toda la solución por el reductor, se lava este primero con 100 ml de ácido sulfúrico 1:9 y finalmente 50 ml de agua destilada. Se titula luego con permanganato de potasio

tasie 0,05 N. hasta débil color rosado que persista 15 segundos.

Cálculo:

$$\frac{V.F.N.m. \cdot 100 \cdot 250}{100 \cdot \text{Peso muestra}} = \% \text{ TiO}_2$$

	Solución I	Solución II	Solución III
Peso muestra	0,2035	0,2110	0,1995
ml $\text{NaO}_4\text{K}$	19,20 19,30	20,15 20,10	18,35 18,70
Promedio	19,25	20,12	18,77
$\% \text{ O}_2\text{Ti}$	99,72	99,70	99,67

$\% \text{ TiO}_2$  promedio 99,70

d) Calibrado del material.

Volumen de una gota de la micropipeta utilizada.

En un pesafiltro de 3 ml de capacidad se pesaron 10 gotas de agua destilada. Se determinó el volumen de una gota tomando de tablas la densidad del agua a la temperatura ambiente

Cálculo

$n$	$X_p = \frac{\sum X_i}{n}$	$S = \left[ \frac{\sum (\Delta X_i)^2}{n-1} \right]^{1/2}$
6	0,050	$\pm 0,0018$

$n$ : número de determinaciones

$X_i$ : Volumen de cada determinación

$X_p$ : Volumen promedio

$S$ : desviación tipo

**e) Reacción Titanio - ácido cromotrópico.**

**Reactivo:** Sal sódica del ácido cromotrópico (1-8 dihidroxinaftaleno 3-6 di sulfonato de sodio).

Se prepara disolviendo, 0,1g en 100 ml de ácido sulfúrico concentrado calentando suavemente. Esta solución tiene una vida útil limitada puesto que se va oscureciendo con el tiempo. La pureza de la droga tiene mucha importancia, dado que de no ser muy pura produce soluciones coloreadas inadecuadas, siendo más acelerado también el oscurecimiento posterior.

En este trabajo se usó la sal sódica del ácido cromotrópico pura análisis marca BDH que al disolverse dió una solución pardusca muy tenue que no ofrecía inconvenientes en las determinaciones posteriores.

La vida útil del reactivo oscila entre 3 y 5 días puesto que el oscurecimiento afecta a los ensayos en blanco dificultando la comparación.

**Soluciones de titanio:**

Se prepararon soluciones conteniendo 20; 10; 5; 3 y 1 ug de Ti/ml. y se ensayó la reacción en placa de toque, tomando una gota de solución de titanio y agregando 5 gotas de reactivo. Obteniendo los siguientes resultados.



Tabla I

<b>Solución de Ti en µg/ml.</b>	<b>Contenido de Ti en una gota</b>	<b>Resultado</b>
20	1	+
10	0,5	+
5	0,25	+
2	0,10	+
1	0,05	-

Por lo tanto se pueden identificar 0,1 µg de Ti.

Concentración límite 1/500.000.

Estos valores encontrados se correspondían con los hallados en la literatura<sup>(20)</sup>.

**f) Determinación de Interferencias en la reacción**  
**titanio - ácido cromotrópico.**

Se determinó el comportamiento de los cationes comunes con el reactivo. Para ello se prepararon soluciones de los distintos grupos de cationes de modo de tener 1 mg de cada catión en 1 ml de solución. La determinación se realizó en placa de toque colocando 1 gota de solución y 5 gotas de reactivo, y comparando el resultado con un blanco formado por 1 gota de agua destilada y 5 gotas de reactivo.

Tabla II

Grupos	Resultados
Grupo I Pb Ag Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	no interfiere
Grupo II a Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> Pb BiCuCd.	no interfiere
Grupo II b As Sb Sn	no interfiere
Grupo III a Fe <sup>3+</sup> Al Cr <sup>3+</sup>	interfiere
Grupo III b Ni Co Mn Zn	interfiere
Grupo IV Ca Sr Ba	no interfiere

Grupos	Resultados
Grupo V NH <sub>4</sub> Mg Li Na K	No interfiere

**Observación:** Se pudo comprobar también la interferencia debida a los aniones oxidantes, de modo que en aquellos grupos en que se hallaban nitratos hubo que efectuar una reducción previa a la determinación. Dicha reducción se efectuó con zinc y ácido clorhídrico.

De acuerdo con los resultados hallados en la tabla II se prepararon soluciones de cada catión del grupo III para identificar a los interferentes. Para ello se hicieron dos series de soluciones, la primera con 1 mg/ml. y la segunda con 5 mg/ml. Ensayándose de acuerdo con la técnica anterior.

Tabla III

Cationes	1 mg/ml.	5 mg/ml.
Fe <sup>3+</sup>	+	+
Al	-	-
Cr <sup>3+</sup>	-	+
Ni	-	-
Co	-	+
Mn	-	-
Zn	-	+
Fe <sup>2+</sup>	-	-

Para determinar el grado de interferencia del  $Fe^{3+}$ , es decir la concentración a la cual reacciona con el cronotrópico desarrollando calor. Se preparó una serie con cantidades crecientes de  $Fe^{3+}$ .

Tabla IV.

$Fe^{3+}$ Concentración en $ng/ml$	0,2	0,4	0,6	0,8
Reacción	-	-	-	+

La interferencia debida al  $Fe^{3+}$  en concentración de 0,8  $ng/ml$ , según Tabla IV, no está indicada en la literatura. Por esa razón se repitió el ensayo usando sulfato férrico p.a. marca Riedel de Hach A.G. obteniendo los mismos resultados. En la determinación anterior se había usado un sulfato férrico p.a. marca Merck.

Las interferencias producidas por el  $Co$  y el  $Cr^{3+}$  en concentraciones de 5  $ng/ml$  son debidas al ion coloreado, indicado en literatura.

**g) Efecto de los iones comunes e interferentes sobre el límite de identificación.**

Para ello fueron preparadas soluciones de los distintos grupos de cationes en concentración de 1 mg de cada catión/ml de solución adicionada de titanio en cantidades crecientes formando cuatro series con 1; 2; 5; y 10  $\mu\text{g/ml}$ . La reacción se ensayó previa reducción del  $\text{Fe}^{3+}$  y los nitratos.

Tabla V

Concentración de Ti en $\mu\text{g/ml}$ .	1	2	5	10
Grupo I	-	+	+	+
Grupo IIa	-	+	+	+
Grupo IIb	-	+	+	+
Grupo IIIa	-	+	+	+
Grupo IIIb	-	+	+	+
Grupo IV	-	+	+	+
Grupo V	-	+	+	+

**-21-**

**En presencia de iones comunes en concentración de 1 mg/ml pueden determinarse 0,1 ug de Ti en una gota. Estos resultados indican que la presencia de dichos iones no afectan el límite de sensibilidad.**

b) Comprobación de Interferencias de iones no comunes dadas en literatura.

Brandt y Preiner dan como interferencias para la reacción estudiada a los siguientes iones:  $\text{Cr}^{6+}$   $\text{V}^{5+}$   $\text{Nb}^{5+}$   $\text{Ta}^{5+}$   $\text{F}^-$

Se prepararon soluciones de los mismos en concentraciones 1, 2, 5, 10, 20 y 50  $\mu\text{g/ml}$  y se ensayó la reacción con los siguientes resultados:

Tabla VI

	1	2	5	10	20	50
$\text{Cr}^{6+}$	-	-	-	+	+	+
$\text{V}^{5+}$	-	+	+	+	+	+
$\text{Nb}^{5+}$	-	-	-	-	+	+
$\text{Ta}^{5+}$	-	-	-	-	-	+
$\text{F}^-$	+	+	+	+	-	-
				débil		

Las soluciones de  $\text{F}^-$  fueron adicionadas de titanio en concentración 2  $\mu\text{g/ml}$ . De modo que los resultados negativos son los que deben interpretarse como interferencia, es decir a la inversa de los otros iones. Se realizó así debido a que la interferencia del  $\text{F}^-$  se produce por formación de fluorocomplejos que impiden la reacción.

**1) Extracción del complejo merina-titanio**

**Reactivos: Merina (3,5,7,2,4 pentahidroxiflavanol)**

Cristales amarillo pálido funden a  $285^{\circ}\text{C}$  (21). Se usó en solución etanólica al 0,5%. Esta solución resultó tener buena estabilidad; su color es amarillo tenue, si la droga es pura, de lo contrario da una solución parda rojiza totalmente inadecuada. En este trabajo se usó merina Riedel de Hahn A.G. con buen resultado.

**1) Elección del solvente.**

Se comenzó usando la técnica que Almsny emplea para determinar titanio con merina en medio ácido.

A 1 ml. de solución de titanio a pH 1 se adicionan 2 gotas de ácido clorhídrico N 1 y 0,2 ml de solución etanólica de merina 0,5%; en presencia de 0,1  $\mu\text{g}$  de titanio produce color amarillo. Pudiendo llegar a la formación de un precipitado rojo ladrillo, cuando la concentración de titanio es mucho mayor.

Se preparó una serie con 0,5; 1; 2 y 5  $\mu\text{g}$  de Ti/ml.; en cada uno se realizó la técnica anterior, y luego se adicionó 0,5 ml de los distintos solventes, para extraer el complejo. En



cada serie se hizo un blanco para comparar los colores. La solución estándar de morfina presenta un color amarillo pálido que pasa a la capa del solvente. Comparando el color de los extractos se decidió si el ensayo era positivo o negativo.

Tabla VII

Concentración de Ti en ug/ml.	0	0,5	1	2	5
Acetato de Etilo	-	-	†	†	†
Butanol	-	†	†	†	†
Alcohol Amílico	-	†	†	†	†
Cloroformo	-	†	†	†	† (*)
Tetracloruro de Carbono	-	-	-	†	† (*)

(\*) Se observó un precipitado rojo en la interfase.

k) Ajuste de la acidez.

Para determinar el medio más adecuado para la extracción, se efectuó la misma sobre una serie desde pH 6 hasta 3 N, conteniendo cada tubo 1 ml de solución de titanio con 5 µg y extrayendo con 0,5 ml de alcohol anílico. Luego se determinó la concentración en titanio de la fase acuosa, obteniéndose los siguientes resultados.

Tabla VIII

Nro. Tubo	Acidez	Concentración en Ti antes de extraer	Concentración en Ti después de extraer	Porcentaje Extraído.
1	pH 6	5 µg	1,1 µg	78%
2	" 5	5 "	0,8 "	84%
3	" 4	5 "	0,6 "	88%
4	" 3	5 "	0,4 "	92%
5	" 2	5 "	0,3 "	94%
6	" 1	5 "	0,2 "	96%
7	N/2	5 "	0,2 "	96%
8	N 1	5 "	0,4 "	92%
9	N 2	5 "	0,8 "	84%
10	N 3	5 "	1,2 "	76%

Los mejores valores se obtuvieron en los tubos 6 y 7 con acidos N/10 y N/2 respectivamente.

Una vez lograda la extracción del titanio, se intentó efectuar la identificación con ácido cromotrópico en la fase anfílica; pero se observó que la morina sola desarrolla una coloración amarilla con el cromotrópico que interfiere. De modo que fue necesario reconstruir el complejo y destruir la morina.

Se encontró que en medio alcalino pH 9-10 el complejo pasa a la fase acuosa, y que el agua oxigenada era capaz de decolorarlo.

Se sabe según Schwartz<sup>(12)</sup> que con agua oxigenada en medio alcalino se forma un complejo incoloro con las sales de titanio atribuyéndole la fórmula  $M_2 TiO_2 (SO_4)_2$  siendo M un metal alcalino monovalente. De modo que el agua oxigenada tiene aquí una doble función: disuelve la morina decolorándola y compleja al titanio evitando su precipitación.

A esta altura se ensayó la reacción con el ácido cromotrópico, pero se observó que el agua oxigenada desarrolló un color amarillo con el mismo, al igual que los demás oxidantes. Por esta razón fue necesario decomponer todo resto de agua oxigenada; lo que se logró con el agregado de ácido sulfúrico concentrado y calentando hasta humos blancos. Después de ello se pudo practicar la reacción del ácido cromotrópico con éxito.

**1) Técnica No. 1**

En un tubo de Kohn se colocó 1 ml de solución a pH alrededor de 1 y se agregaron 2 gotas de ácido clorhídrico N 1. Luego se adicionó 0,2 ml de solución estándar de morfina al 0.5% se agita y extrae con 0,5 ml de alcohol amílico. Se separó la fase amilica a otro tubo y se repitió la extracción con 0.2ml de morfina y 0.5ml de alcohol amílico. Se separó la fase amilica y reunió con la anterior.

La extracción amilica fue lavada con 1 ml de ácido clorhídrico N/10 y se pasó a un tubo de ensayo de vidrio pyrex. Allí se adicionó 0,5 ml de agua destilada y 2-3 gotas de hidróxido de sodio N 1 para dar un medio alcalino pH 9-10; después de agitar el complejo pasó a la fase acuosa.

Se trata todo con 0.5ml de agua oxigenada 6% y se eslicenta, cuidadosamente, hasta que se evapora el alcohol amílico y la fase acuosa queda decolorada. En este punto se adiciona 0.5ml de ácido sulfúrico concentrado que lleva a humos blancos para garantizar la total eliminación del agua oxigenada. Si al llegar a humos blancos la solución no queda límpida e incolora, sino de un color pardo, se agregarán otros 0.5ml. de agua oxigenada 6% y nuevamente se lleva a humos blancos. Heste este tratamiento, se completa con agua destilada hasta 1 ml; de ello se toma 1 gota y se ensaya sobre una placa de toque con 5 gotas de ácido cresotónico en solución sulfúrica concentrada. En presencia de titanio se desarrolla un color violeta. Se compara

con un blanco; de este modo es posible determinar 0,1  $\mu\text{g}$  de Ti en una gota de 0.05 ml.

También se puede efectuar la reacción sobre el residuo sulfúrico de la evaporación a humos blancos, es decir sin diluir; de esta manera el color tarda unos segundos en desarrollarse, pero se logra mejorar el límite de concentración.

**Nota:** Se practicó la reacción con ácido crontrópico sobre la fase acuosa original, después de las dos extracciones, dando negativo. De modo que las pérdidas de titanio en la extracción, están por debajo del límite de identificación del crontrópico.

a) Estudio de las interferencias.

Comportamiento con an. cronométrico de las iones que reaccionan con merina en el medio usado.

De acuerdo con Almsay las cationes que interfieren con merina son:  $Fe^{3+}$ ,  $Mn$ ;  $W$ ;  $V^{5+}$ ,  $Sa$ ,  $Zr$ ,  $Ta$  y  $VO_2^-$ .

Se prepararon soluciones de cada catión conteniendo 1 mg/ml y se ensayó la reacción con los siguientes resultados:

Tabla IX

Ion	Reacción con cronométrica
$Fe^{3+}$	+
$Mn$	-
$W$	-
$V$	+
$Zr$	-
$Ta$	-
$VO_2^-$	-

a) Comportamiento con morina de los iones que interfieren con cromotrópico.

Como se pudo comprobar, en tablas III y VI, los iones interferentes con cromotrópico son:  $Fe^{3+}$   $Cr^{6+}$   $V^{5+}$   $Nb^{5+}$   $Ta^{5+}$  y  $F^{-}$ . Se prepararon soluciones de cada ion conteniendo 0,5 mg/ml y se ensayó con morina previo ajuste de la acidez, extrayendo luego con 0,5 ml de alcohol amílico.

Tabla I.

I o n	Reacción con morina	Extracción
$Fe^{3+}$	+	no extrae
$Cr^{6+}$	+	no se extrae
$V^{5+}$	+	no extrae
Nb	+	extrae. parcial
Ta	+	" "
(*) $F^{-}$	-	-

(\*) Análogamente a la tabla VI el  $F^{-}$  se ensayó adicionado de Ti 50  $\mu$ g de modo que el valor debe interpretarse como interferencia, debida a la formación de flúor complejos que impiden el desarrollo de la reacción morina Ti.

e) Comportamiento con cronotrópico de las interferencias halladas, previa aplicación de la técnica de extracción con norina.

Se efectuó dicha técnica con las soluciones de los cationes indicados en concentraciones de 0,5 mg/ml y 1 mg/ml excepto al  $F^-$

T a b l a X I

Ion	Concentración 0,5 mg/ml	Concentración 1 mg/ml
$Fe^{3+}$	no interfiere	interfiere
$Cr^{6+}$	no interfiere	no interfiere
$V^{5+}$	no interfiere	no interfiere
$Nb^{5+}$	interfiere	interfiere
$Ta^{5+}$	interfiere	interfiere

Comparando los resultados de tablas X y XI resulta que aplicando la técnica No. 1 con eliminados los iones  $Cr^{6+}$  y  $V^{5+}$



**p) Eliminación de Nb y Ta.**

De acuerdo con el trabajo de Lang<sup>(23)</sup>, que efectúa la determinación gravimétrica del Nb y Ta con norina, se ensayó en solubilizar el complejo norina-niobio y norina-tantalio, lo cual resultó posible en un medio fuertemente ácido ácido sulfúrico 25% <sup>(24)</sup>. Además se halló que dicho precipitado no se solubiliza en alcohol amílico.

Por separado se estudió la extracción del complejo norina-titanio en medio sulfúrico al 25% observando que dicha extracción se realiza parcialmente, resultado este concordante con la tabla VIII.

En posesión de estos datos se ensayó la siguiente técnica.

**Técnica No. 2**

Se tomó 1 ml de solución conteniendo Nb 0,2 mg y Ta 0,2 mg, se agregó 0,5 ml de ácido sulfúrico concentrado y 0,3 ml de solución de norina, apareciendo un precipitado rojo; se agregó 0,5 ml de alcohol amílico, después de agitado y centrifugado el insoluble permaneció en la interfase. Una vez separadas las fases, sobre la escusa se realizó la reacción con ácido cromotrópico, siendo negativa.

**e) Determinación de las cantidades de Yb y Ta eliminadas por series.**

Se prepararon dos series de Nb y Ta con distintas cantidades de las mismas y sobre cada uno de ellos se siguió la técnica No. 2 con los siguientes resultados:

**Tabla XII**

Concentración en mg/ml	0.2	0.4	0.6	0.8	1
Nb	-	-	+	+	+
Ta	-	-	-	-	+

De modo que aplicando la técnica No.2 es posible eliminar 400 ug de Nb y 800 ug de Ta de un mililitro de solución.

r) Técnica No. 3

Determinación de Ti en presencia de Nb y Ta.

Se preparará una solución conteniendo 400 µg de Nb; 800 µg de Ta y 50 µg de Ti en 1 ml.

A 1 ml de la solución anterior se agregó 0,3 ml de ácido sulfúrico concentrado y 0,30 ml de solución de merina; apareciendo un precipitado rosa; se agregó 0,5ml de alcohol anílico, después de centrifugado, el insoluble (complejos merina-niobio y merina-tantalio) permanece en la interfase.

Se separaron las fases y sobre la amasa se ajustó la acidez a pH 1 se adicionó 2 gotas de ácido clorhídrico N 1; 0,3 ml de merina y 0,5 ml de alcohol anílico. Se reunieron las fases anílicas y después de lavadas con 1 ml de  $\text{CH}_3\text{N}/10$  se pasó a un tubo de ensayo de vidrio pyrex. Allí se agregó 0,5ml de agua destilada y 2-3 gotas de  $\text{NaOH}$  N 1 para dar un medio alcalino pH 9-10 con la cual se retrotrae el complejo merina titanio. Se trata todo con 0,5 ml de agua oxigenada 6% y se llevó a ebullición hasta que se evapora el alcohol anílico y la fase acuosa queda decolorada. Luego se adicionó 0,5 ml. de ácido sulfúrico concentrado y se llevó a humos blancos para eliminar todo vestigio de agua oxigenada. Sobre el residuo se ensayó la reacción con ácido cromotrópico, dando positiva.

a) Determinación del límite de identificación del titanio con  
se. cromatográficos en presencia de Nb<sup>5+</sup> Ta<sup>5+</sup> Cr<sup>6+</sup> y V<sup>5+</sup>

Se prepararon dos series: serie A conteniendo 400 µg de Nb y 800 µg de Ta por ml. y serie B con 1000 µg de Cr<sup>6+</sup> y V<sup>5+</sup> respectivamente.

A ambas series se adicionaron cantidades crecientes de titanio. A los tubos de la serie A. se aplicó la técnica 3 y a los tubos de la serie B la técnica 1, obteniendo los siguientes resultados:

Tabla XIII

Series	µg de Ti/ml de solución					
	1	2	5	10	20	50
A	-	-	-	-	+	+
B	-	-	+	+	+	+

Serie A. en presencia de 400 µg de Nb y 800 µg de Ta se pueden identificar LI 1 µg de Ti; LC = 10<sup>-5</sup>.

Serie B en presencia de 1000 µg de Cr<sup>6+</sup> y 1000 µg de V<sup>5+</sup> se pueden identificar LI = 0,25 µg de Ti; LC = 2,5 . 10<sup>-6</sup>

### III.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS.

La extracción del complejo morina-titanio en medio ácido con alcohol amílico, resultó ser excelente, dado su sensibilidad (0.01 ug) y eficiencia de extracción (96%).

Las pérdidas de titanio después de dos extracciones están por debajo del límite de identificación con ácido cromotrópico. El uso del agua oxigenada en la destrucción del complejo morina-titanio en medio alcalino, tiene la ventaja sobre otros existentes, de formar un nuevo complejo con titanio, evitando así su precipitación en dicho medio.

Analizando los resultados de las tablas X y XI se explica fácilmente la eliminación del  $\text{Cr}^{6+}$  puesto que el mismo no es extraído con amílico; en cambio no resulta fácil explicar cómo se elimina el  $\text{V}^{5+}$  ya que es extraído, siendo negativa la reacción con cromotrópico de la fase acuosa. Posiblemente ocurre la reducción en el paso siguiente de llevar a humos sulfúricos en presencia de materia orgánica.

Brandt y Freiser sugieren la eliminación de las interferencias debidas al  $\text{Cr}^{6+}$  y  $\text{V}^{5+}$  reduciéndolas con sales ferrosas.

No cree aconsejable dicho método, pues en el presente trabajo se halló la interferencia debida al  $\text{Fe}^{3+}$ . La eliminación por reducción es viable, pero por otros medios.

Nb y Ta. resultó interesante eliminar dichas interferencias usando el mismo reactivo, morina, señalando de esta forma otro camino. Los resultados obtenidos son aceptables para eliminar dig

cretas cantidades de Nb y Ta y posiblemente se puedan mejorar.

La interferencia debida a  $Fe^{3+}$  en cantidades mayores a 1 mg/ml deben ser eliminadas previamente reduciendo con zinc y clorhídrico. Igualmente los iones  $F^{-}$  deben de ser eliminados con anterioridad.

Las interferencias debidas a aniones oxidantes y grandes cantidades de iones coloreados son bien eliminadas en la extracción del complejo morina-titanio.

#### IV.- CONCLUSIONES.

El estudio realizado de las diversas reacciones del titanio, de importancia analítica, señala que la reacción del titanio con ácido cromotrópico en solución de ácido sulfúrico concentrado, es la más indicada para la identificación del mismo, dado su buena sensibilidad, pocas interferencias y facilidad de operación.

La extracción del complejo morinaptitanio provee otra forma de separación del titanio de sus interferencias, permitiendo aumentar la especificidad de la identificación, al eliminar 4 de los 6 iones interferentes. Además permite la eliminación de grandes cantidades de iones colorados, como así también aniones existentes.

Por lo tanto el método propuesto es aconsejado para la determinación del titanio por ensayos directos. En presencia de todos los iones comunes y los considerados interferentes entre los no comunes.

En presencia de iones comunes.

LI = 0,1  $\mu$ g      LC =  $10^{-6}$

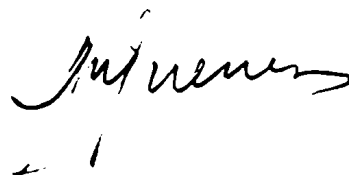
En presencia de  $Cr^{6+}$  y  $V^{5+}$

LI = 0,25  $\mu$ g      LC =  $2,5 \times 10^{-6}$

En presencia de  $Nb^{5+}$  y  $Ta^{5+}$

LI = 1  $\mu$ g      LC =  $10^{-5}$

ooo



**V.- BIBLIOGRAFIA.**

- (1) PARTINGTON *Química General e Inorgánica, 1950, 4a.ed.*
- (2) KIRK y OTMER *Enciclopedia de Tecnología Química. UTENA México 1961 1a. Ed. española.*
- (3) SCOTT *Standard Methods of Chemical Analysis. van Nostrand Company Inc., London, 1955, 5a.edic.*
- (4) V. LEMER and W.G. CRAWFORD *J. Am. Chem. Soc. 35, 141 (1913).*
- (5) R.D. HALL and E.F. SMITH *Proc. Am. Phil. Soc. 44 196 (1905).*
- (6) T.C. OVESTON, C.A. PARKER and C.G. HARTCHARD *Anal Chim Acta 6 7 (1952)*
- (7) R. ROSATTE and E. JANDON *Anal Chim Acta 6 149 (1952)*
- (8) L. LEVY *Compt rend. 203 1075 (1886)*
- (9) A. ENDRIDY and F. BROGGER *Z. Anorg Allgem Chem 249 263 - (1948)*
- (10) W.W. BRANDT and PREISER *Anal Chem 25 567 (1953)*
- (11) J.H. YOE and A.R. ARMSTRONG *Anal Chem 19 100 (1947)*
- (12) Gy ALMASSY *Acta Chim Acad Sci Hung 6 335 (1955)*
- (13) R. VANGOSI *Anstos A.Q.A. 31 5 (1944)*
- (14) E. MARI *Separación de Ti Nb y Ta. Tesis No. 1133 F.C.E y N. Universidad de Buenos Aires.*
- (15) J.A. CORDET *Anal Chim Acta 30 126 (1964)*
- (16) ASTIN *Methods of Chemical Analysis of metal Ed. 1946, pág. 29*
- (17) M. BERTIN *Determinación de Fe Al y Ti. Tesis No. 898 F.C.E. y N. Universidad de Buenos Aires*



- (18) KOLTHOFF y SANDELL      Tratado de Química Analítica.  
1947. Trad. 2a. ed. inglesa.
- (19) MASSONNEAU              Determinación Volumétrica de Titanio  
Teais No.432. P.C.E. y E. Universidad  
de Buenos Aires.
- (20) FEIGL, F.                Análisis Cualitativo Mediante Reaccio-  
nes a la Gota. 1949 3a. Ed.
- (21) G. MORRISON and H.  
FREISER                      Solvent Extraction in Analytical Che-  
mistry. Ed. 1957.
- (22) R. SCHWARTZ              Z. Anorg Allgem Chem 210 303 (1933)
- (23) R. LANG                 Z. Anal. Chem. 132 51 (1953)
- (24) R. B. SANDELL          Colorimetric Determination of Traces  
of Metals Interscience Publisher Inc.  
New York 3a. Ed. 1959.

