



98
2ej.
UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

**DETERMINACION DE TITANIO,
ZIRCONIO Y HAFNIO CON
REACTIVOS ORGANICOS**

TRABAJO MONOGRAFICO

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUIMICO

PRESENTA

GUSTAVO ADOLFO ROJAS AVILEZ



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

I N D I C E

Página

Introducción.....	
CAPITULO I	
Generalidades.....	1
a) Sobre los elementos: titanio, circonio y hafnio.	2
- Estados de oxidación.....	5
- Estados de oxidación inferiores.....	9
- Acción de los reactivos generales sobre los cationes.....	9
- Reactivos especiales.....	10
- Preparaciones y reacciones de compuestos.....	16
- Peroxicompuestos de algunos elementos de transición.....	17
- Alcoxidos de titanio.....	18
b) Sobre los reactivos orgánicos.....	24
- Clasificación de los reactivos orgánicos.....	24
- Reactivos orgánicos en análisis.....	25
- Desventajas de los reactivos orgánicos.....	26
- Ventajas de los reactivos orgánicos.....	27
CAPITULO II	
Introducción sobre las técnicas de análisis.....	29
- Determinación de titanio con 8 hidroxiquino--leina.....	29
- Determinación de titanio con ácido gálico....	29
- Determinación de titanio con 5,7 dicloro - 8 - hidroxiquino--leina (cloroxine).....	29
- Determinación colorimétrica de titanio con --peróxido de hidrógeno.....	30
- Determinación de titanio con sal de disodio --1,2 hidroxibenceno 3,5 ácido disulfónico.....	31

- Determinación de titanio con 1,8 dihidroxinaftaleno 3,6 ácido disulfónico (ácido cromotrópico).....	31
- Determinación de titanio con 5 metil 2 isopropinol (timol).....	32
- Determinación de titanio con ácido para hidroxifenil arsénico.....	32
- Determinación de titanio con tanino.....	33
- Determinación de titanio con 5,7 dibromo 8 -- hidroxiquinoleína (bromoxine).....	33
- Determinación de titanio con hidroxiantraquinona.....	34
- Los ácidos arsénicos.....	35
- Determinación de hafnio con 2 hidroxil 5 metilazobenceno 4 ácido sulfónico.....	36
- Determinación de hafnio con ácido orto arsénico.....	36
- Determinación de circonio con ácido metil arsénico.....	37
- Determinación de circonio con ácido propil arsénico.....	38
- Determinación de circonio con ácido M-nitrofenil arsénico.....	38
- Determinación de circonio con ácido alizarín - sulfónico.....	38
- Determinación de circonio con azul de alizarín S.....	39
- Determinación de circonio con nitroso naftol.....	40
- Determinación de circonio con ácido benceno - arsénico.....	40
- Determinación de circonio con ácido arsénico.....	41
- Determinación de circonio con alizarina.....	41
- Determinación de circonio con pirogalolaldehido.....	42
- Circonio con ácido picrico.....	42

CAPITULO III

Técnicas de análisis.....	44
1. Determinación colorimétrica de titanio con tirón.	45
- Aparatos y reactivos.....	46
- Estudios espectrofotométricos.....	46
- Aplicación de la ley de Beer's.....	47
- Sensibilidad de la reacción.....	47
- Estabilidad de estandares.....	48
- Efecto de diversos iones.....	49
- Clasificación de sustancias que interfieren....	49
- Aniones que forman complejos de titanio.....	50
- Procedimiento.....	50
2. Determinación colorimétrica de titanio con tirón ácido oxálico.....	52
- Reactivos.....	52
- Preparación de las soluciones muestra.....	53
- Procedimiento espectrofotométrico (A).....	54
- Procedimiento espectrofotométrico (B).....	55
- Efecto de diversos iones.....	57
- Estabilidad de estandares.....	61
- Resultados.....	62
3. Determinación colorimétrica de titanio con tirón EDTA.....	63
- Trabajo preliminar con EDTA.....	63
- Reactivos.....	64
- Procedimiento.....	65
4. Determinación espectrofluorométrica de circonio..	66
- Reactivos.....	67
- Preparación de la curva de calibración.....	67
- Características espectrales.....	68
- Efecto de pH.....	68

	<u>Página</u>
- Efecto de la concentración de reactivo.....	68
- Influencia del tiempo.....	69
- Efectos de temperatura.....	69
- Precisión.....	69
- Efecto de iones extraños.....	70
5. Determinación fluorométrica de circonio.....	71
- Aparatos y reactivos.....	72
- Procedimiento.....	73
- Preparación de la muestra.....	74
- Efecto de acidez.....	75
- Características espectrales.....	75
- Efecto de otras sustancias.....	75
- Otros complejos fluorescentes.....	76
- Otros complejos coloreados.....	77
- Resultados.....	78
6. Determinación de circonio y hafnio con naranja de xilenol y azul de metil timol.....	79
- Reactivos.....	80
- Espectro de absorción.....	81
- Curva de calibración.....	81
- Efecto del ácido.....	82
- Estabilidad.....	82
- Efecto del tiempo en el desarrollo del color...	83
- Sensibilidad.....	83
- Selectividad.....	83
- Efecto de la concentración de reactivo.....	84
- Efecto de los aniones.....	85
- Formación del complejo.....	85
6 (bis). Determinación de hafnio en presencia de -- circonio (empleando naranja de xilenol y peróxido de hidrógeno enmascarante).....	87
- Estudios fotométricos.....	88

	<u>Página</u>
- Resultados.....	91
7. Determinación gravimétrica de circonio y hafnio..	92
- Reactivos.....	92
- Procedimiento.....	93
- Resultados.....	94
8. Determinación espectrofotométrica de hafnio.....	97
- Aparatos y reactivos.....	97
- Procedimiento recomendado.....	97
- Procedimiento general.....	98
- Efectos de variables experimentales.....	98
- Efectos de temperatura.....	98
- Efecto de pH.....	99
- Estabilidad de complejos no reducidos.....	99
- Estabilidad de complejos reducidos.....	100
- Concentración de ácido sulfúrico.....	100
- Naturaleza y concentración de reductores.....	100
- Procedimiento según la ley de Lamber y Beer's..	101
- Efecto de diversos iones.....	101

CAPITULO IV

Tablas y gráficas.....

CAPITULO V

Comentarios y conclusiones.....

Bibliografía.....

C A P I T U L O I

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

El presente trabajo describe la determinación de TITANIO, HAFNIO y CIRCONIO con reactivos orgánicos, algunos de ellos son muy efectivos hasta llegar a cuantificar miligramos de los elementos buscados.

En vista de la dificultad para poder determinar estos elementos de otros IONES que pueden hacer difícil la cuantificación, se han desarrollado métodos muy sofisticados como también muy caros.

La gran semejanza entre estos tres elementos hace todavía - aún más complicada su determinación.

El trabajo también está enfocado en recopilar información - sobre el uso de reactivos orgánicos, para la separación de estos tres elementos de transición de otros que pudieran - tener características semejantes.

La efectividad de los métodos depende muchas veces del cuidado en su aplicación, como es de esperarse, así como de que - las cantidades a manejarse son muy pequeñas.

GENERALIDADES

Es posible definir a los elementos de transición en forma estricta, como aquellos que poseen capas "d" ó "f" parcialmente llenas, existen 55 elementos de transición, contando los elementos más pesados hasta el número 103. Resulta así que la mayoría de los elementos conocidos son elementos de transición y tienen algunas propiedades comunes.

Todos ellos son metales

Prácticamente todos ellos son metales duros, fuertes, de elevado punto de fusión y de ebullición, buenos conductores del calor y de la electricidad.

Son capaces de formar aleaciones con otros metales de transición y también con otros elementos metálicos.

Con muy pocas excepciones poseen valencia variable, -- sus iones y sus compuestos son coloreados en algunos, si no en todos de sus estados de oxidación.

Los elementos de transición suelen subdividirse en tres grupos principales:

- A) Elementos de transición propiamente dichos o elementos del bloque "d".
- B) Lantánidos
- C) Actínidos

Entre los elementos de transición propiamente dichos, o elementos del bloque "d" se incluyen solamente aquellos elementos que tienen una capa "d" incompleta. El representante más liviano es el escandio, cuya configuración electrónica es $4s^2, 3d^1$. Los ocho elementos que le siguen Ti, V, Cr, Mn, Fe,

Co, Ni, Cu, poseen capas "d" incompletas, sea en el estado fundamental del átomo libre. A este grupo se le llama primera serie de transición.

Al llegar al itrio cuya configuración electrónica exterior es $5s^2 4d^1$ volvemos a encontrar un elemento de transición. Los ocho elementos que le siguen Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd y Ag; todos poseen capas 4d incompletas ya sea en el elemento libre (todos menos Ag) este grupo de 9 elementos - constituye la segunda serie de transición.

La tercera serie de transición comienza a efectos prácticos con el hafnio, cuya estructura electrónica exterior es en su estado fundamental $6s^2 5d^2$ y abarca los elementos Ta, W, Re, Os, Ir, Pt y Au, todos los cuales poseen capas incompletas en uno o más de sus estados de oxidación químicamente importantes.

a) Sobre los elementos:

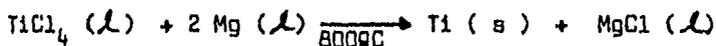
T I T A N I O

El elemento titanio es relativamente abundante en la corteza terrestre (0.6%). Los minerales más importantes son la ilmenita ($FeTiO_3$), anatasa, broquita y el rutilo, una de las diversas variedades cristalinas del dióxido (TiO_2). El metal no puede obtenerse por el método común de reducción por el carbón, porque se produce un carburo muy estable y - además el metal es muy reactivo frente al oxígeno y al nitrógeno a temperaturas elevadas.

Como el metal posee algunas propiedades metalúrgicas excepcionalmente valiosas, se ha desarrollado un proceso (proceso de Kroll) que consiste en lo siguiente:

La ilmenita o el rutilo se tratan a la temperatura del rojo con carbón y cloro para dar $TiCl_4$, el que es sometido a

destilación fraccionada para separar impurezas como FeCl_3 ; - el TiCl_4 se reduce luego con magnesio fundido a 800°C en una atmósfera de argón. Se obtiene el titanio como una masa esponjosa, de la cual se separa el exceso de Mg y MgCl_2 por volatilización a 1000°C



El titanio extremadamente puro se puede separar en escala de laboratorio por el método de Van Arkel y de Boer (que también se emplea para otros metales) y que consiste en la purificación cuidadosa de TiI_4 que es vaporizado y descom -- puesto al vacío sobre un alambre caliente.

El metal posee una red cristalina hexagonal compacta y - es semejante a otros metales de transición como hierro, níquel, etc. porque es duro, refractario (punto de fusión (1680°C a 10°C) punto de ebullición 3260°C) y buen conductor del calor y de - la electricidad. Sin embargo es sumamente liviano en compara -- ción con otros metales de propiedades mecánicas y térmicas - similares y extremadamente resistente a cierta clase de corro -- sión, por lo cual se le emplea para aplicaciones especiales en turbinas, equipo para la industria química y equipo marino.

A pesar de no ser muy reactivo a temperatura ambiente, a temperaturas elevadas el titanio se combina directamente con la mayor parte de los no metales, por ejemplo H_2 , halógeno, - O_2 , N_2 , C, boro, silicio y azufre. De los compuestos que re -- sultan el nitruro (TiN), carburo, (TiC) y los boruros (TiB y TiB_2) son compuestos intersticiales muy estables duros y re -- fractarios.

Como se observa una de las propiedades tecnológicamente más importante del titanio es su resistencia a la corrosión. El metal no es atacado por ácidos minerales a temperatura -- ambiente y tampoco por soluciones acuosas alcalinas en calien -- te. Se disuelve en ácido (HCl) caliente dando compuestos --

derivados del Ti (III), mientras que el ácido nítrico caliente lo lleva a estado hidratado, bastante insoluble en ácidos y bases. Los mejores solventes son el ácido fluorhídrico o ácidos a los cuales se les han agregado iones fluoruros. -- Estos medios disuelven al titanio y lo mantienen en solución en forma de fluoruro complejo.

Por su radio atómico relativamente grande y por su peso pequeño el titanio es el menos denso de los metales de transición. El elemento es de color blanco grisáceo, muy duro y frágil. Su mejor disolvente es el agua regia o también mezcla de ácido nítrico y fluorhídrico.

Es el primer elemento del bloque "d" de los elementos de transición y posee 4 electrones de valencia $3d^2 4s^2$. El estado de oxidación más estable y común es titanio (IV), los compuestos cuyo estado de oxidación es menor -1, 0, II, III son muy fácilmente oxidados a Ti(IV) por el aire, el agua y otros reactivos. La energía necesaria para eliminar 4 electrones es muy grande, de tal manera que el ión Ti^{4+} no tiene existencia real, generalmente los compuestos de Ti (IV) son de naturaleza covalente. En el estado (IV) existen ciertas analogías con los elementos Si, Ge, Sn y Pb, especialmente Sn. Los radios atómicos estimados $Sn^{4+} = 0.71$, $Ti^{4+} = 0.68 \text{ \AA}$ y los radios covalentes octaédricos ($Sn^{IV} = 1.45 \text{ \AA}$, $Ti^{IV} = 1.36 \text{ \AA}$), son similares, por eso el TiO_2 (rutilo) es isomorfo con SnO_2 (casiterita) y ambos son amarillos en caliente. El tetracloruro de titanio, como el tetracloruro de estaño es un líquido destilable que es fácilmente hidrolizado por agua y se comporta como un ácido de Lewis, dando aductos con moléculas dadas; $SiCl_4$ y $GeCl_4$ no dan con éteres compuestos moleculares de adición estables, sólidos, pero $TiCl_4$ y $SnCl_4$ sí los dan. Esta diferencia puede atribuirse a la capacidad de los átomos de halógeno de llenar la esfera de coordinación de los átomos de Si y Ge que son más pequeños. También existen los aniones halogenados similares TiF_6^{2-} , GeF_6^{2-} , $SnCl_6^{2-}$, --

$PbCl_6^{-2}$ algunos de los cuales son isomorfos. Existen otras similitudes, como por ejemplo el comportamiento de los tetracloruros frente al amoníaco, para dar amidas. Es característico de los compuestos de Ti^{IV} el dar por hidrólisis compuestos - que contienen enlaces en mucho de los cuales la coordinación del oxígeno es octaédrica.

Estados de oxidación.-

Los estados de oxidación más comunes del titanio son IV y III, aunque este último se oxida fácilmente en solución acuosa. Las sales simples del titanio (II) se encuentran en los estados fundido y sólido pero se oxidan rápidamente con el agua. También se han descrito algunos compuestos del titanio divalente pero tan reductores e inestables que no son objeto de consideración analítica. El catión Ti^{4+} es incoloro y muy ácido, probablemente existe el catión TiO^{2+} . Tiene gran tendencia a precipitar como $Ti(OH)_4$ o bien sales básicas blancas por hidrólisis, por esta razón necesita acidez libre fuerte para subsistir como tal catión, sin embargo el $Ti(OH)_4$ tiene carácter ligeramente anfótero. Forma complejos importantes con el agua oxigenada, fluoruros tartratos y oxalatos.

El Ti^{3+} es de color violeta, extraordinariamente reductor e inestable al aire por la acción oxidante de éste; es más reductor que el Sn^{2+} pero menos que el Cr^{2+} .

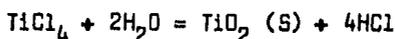
El titanio (II) también forma algunos complejos. Los estados inferiores, cero y -1 se evidencian con el ligando 2,2'-dipiridilo, aunque los compuestos de titanio (I) se desconocen.

Los estados de oxidación del titanio y sus características aparecen en la tabla (1).

TITANIO IV.- La química del titanio (IV) es muy parecida a la del estaño (IV) debido a la similitud en los tamaños. Esto se manifiesta en compuestos como dióxidos, sus tetrahalu

ros y sus halocomplejos.

El cloruro de titanio (IV) que se obtiene al pasar una corriente de cloro a través de una mezcla precalentada de óxido de titanio (IV) y carbón, es un líquido covalente, incoloro y hierve a 137°C. Este se hidroliza fácilmente al dióxido hidratado insoluble.



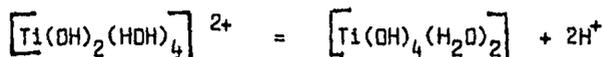
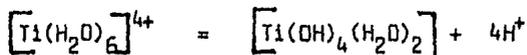
Con ácido clorhídrico concentrado, el cloruro de titanio (IV) produce el ión hexaclorotitanato (IV), $(\text{TiCl}_6)^{2-}$, cuyas sales se preparan fácilmente.

El dióxido blanco TiO_2 se utiliza como pigmento. Este existe en tres formas cristalinas, una de las cuales es el rutilo. El óxido de titanio (IV) recientemente precipitado (el cual es probable que consista del TiO_2 hidratado más que del $\text{Ti}(\text{OH})_4$ se disuelve en una solución concentrada de hidróxido de sodio y de esta solución se puede cristalizar el -- llamado titanato de sodio $\text{Na}_2\text{TiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Sin embargo es probable que no sea una sal verdadera. Se ha demostrado que otros titanatos como el FeTiO_3 (ilmenita) consiste en una mezcla de óxidos. El óxido de Ti (IV) recién precipitado también se disuelve en los ácidos diluidos. Con el ácido clorhídrico produce el ión hexaclorotitanato (IV) pero cuando el ácido no es acomplejante, como en el caso del ácido perclórico, las moléculas de agua son las que se coordinan con el titanio (IV). Sin embargo la cantidad del ión $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{4+}$ que se forma es insignificante, debido a la distribución de la carga positiva sobre los átomos de hidrógeno que lo torna muy ácido. El -- TiO^{2+} se conoce como el ión titanilo pero es probable que en solución no exista como tal y por tanto sea mejor considerarlo como un ión complejo hidroxoaquo. Las sales de titanilo como $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se obtienen como sólidos cristalinos, pero se ha demostrado que los iones discretos TiO^{2+} no están pre--sentes. En su lugar se encuentran cadenas en zig-zag de ---

átomos de oxígeno y titanio alternados, los cuales corresponden a la fórmula $(TiO)_n^{2n+}$.

La adición de un alcali a una solución ácida de Ti (IV) precipita el TiO_2 hidratado. Esto se debe a la eliminación de 4 protones del ión hipotético $(Ti(H_2O)_6)^{4+}$ o bien dos del ión titanilo hidratado.

Las ecuaciones para los dos procesos son:

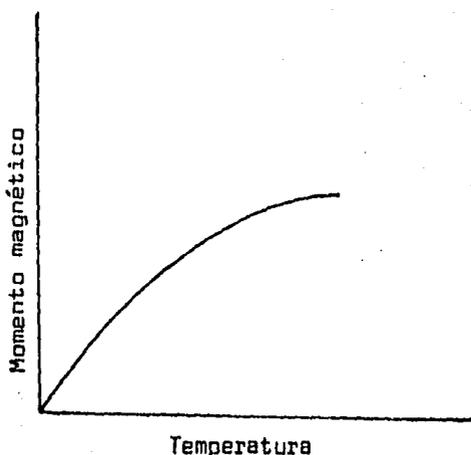


Puede verse que la fórmula $Ti(OH)_2(H_2O)_4$ es equivalente a $TiO_2 \cdot 4H_2O$

Con el peróxido de hidrógeno las soluciones ácidas de Ti (IV) producen una coloración naranja intensa, la causa es la formación del catión peroxititanico $[Ti(O_2)ac]^{2+}$. Esta reacción es cuantitativa ya sea del titanio (IV) o del peróxido de hidrógeno.

TITANIO III.- Los agentes reductores fácilmente transforman el titanio (IV) en titanio (III) en solución acuosa. Por ejemplo si se disuelve el tetracloruro en ácido diluido y se le agrega zinc, la solución cambia de incolora a violeta, debido a la formación del ión hexaacuotitanio (III) $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. El color se atribuye a los electrones desapareados "d".

Los compuestos del titanio (III) son paramagnéticos y sus momentos magnéticos se encuentran en la región de 1.7 cuando se miden a la temperatura ambiente, como se ve en la gráfica siguiente.



Variación del momento magnético de un complejo octaédrico "d" con la temperatura.

El ión hexaacuotitanio (III) a diferencia del correspondiente ión de titanio (IV) conserva su carga positiva en solución acuosa sin pérdida significativa de protones. La adición de un alcali forma un precipitado púrpura del óxido hidratado de titanio (III) $Ti_2O_3 \cdot nH_2O$ que es enteramente básico y no posee propiedades anfóteras. Los iones hexaacuotitanio (III) se encuentran en el estado sólido en las sales hidratadas de titanio (III) y en los alumbres como el $C_5Ti(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. El cloruro de titanio (III) hexahidratado existe en dos formas - violeta y verde. Este es probablemente un caso de isomería de hidratación.

Las soluciones acuosas de titanio (III) son agentes reductores moderados y se oxidan con el oxígeno atmosférico. Estos se emplean en análisis volumétrico y para prevenir la oxidación atmosférica, el aire debe desplazarse del matríz de titulación. También pueden prepararse compuestos anhidros del titanio (III) por ejemplo la reducción de $TiCl_4$ que se efectúa al pasar una

mezcla del haluro con hidrógeno a través de un tubo calentado al rojo, produce un polvo púrpura que consiste en $TiCl_3$ anhidro.

TITANIO II.- Se conocen pocos compuestos anhidros del titanio (II). Al calentar el cloruro de titanio (II) se produce una dismutación a $TiCl_2$ y $TiCl_4$. El monóxido TiO , el cual no es estequiométrico se obtiene al calentar el TiO_2 con el titanio. Al disolver los compuestos del titanio (II) en agua o en ácidos diluidos se oxidan, por tanto, para este estado de oxidación no existe química en solución.

Estados de oxidación inferiores del titanio.-

El ligado 2-2' dipiridilo posee propiedades de donador y de receptor, los cuales estabilizan los estados bajos de oxidación. Es posible preparar los complejos $Ti(Dipi)_3$ y $[Ti(Dipi)_3]^-$ a partir del cloruro de titanio (IV) empleado como agente reductor el litio.

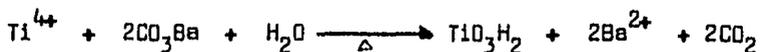
Acción de los reactivos generales sobre el catión Ti^{4+} .-

I.- Hidróxidos alcalinos (sódica, potásica o amoníaco): Precipitado blanco gelatinoso de $Ti(OH)_4$ soluble en ácidos, ligeramente soluble en exceso de alcali fuerte, con el tiempo y particularmente si se hierve, el hidróxido titánico envejece evolucionando hacia un hidróxido más insoluble, o quizás formándose ácido metatitánico TiO_3H_2 .

Calcinado el hidróxido o el ácido metatitánico se obtiene TiO_2 que es ya insoluble incluso en el agua regia. Para disolver el ácido calcinado (y también el natural) es necesario recurrir a la disgregación con bisulfato potásico.

II.- Los acetatos alcalinos, el carbonato de bario, el -

sulfato amónico, el tiosulfato sódico y el agua en exceso precipitan, por ebullición a ácido metatitánico, por ejemplo:



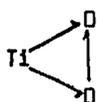
III.- Ferrocianuro potásico: Precipitado pardo, insoluble en ácidos diluidos.

IV.- Los reductores enérgicos, como el zinc, aluminio, estaño y el ditionito sódico (hidrosulfito) en medio ácido, -- pero no el SH_2^0 el SO_2 , originan color violeta por reducción a Ti^{3+}



Reactivos especiales.-

a) Agua oxigenada: En medio débilmente ácido origina -- color de amarillo débil a rojo naranja según la concentración de titanio, que se atribuye a la formación de complejo.

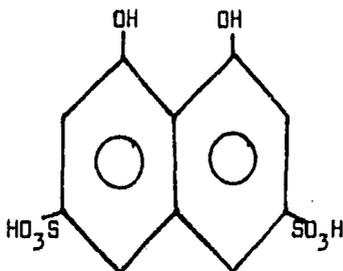


Según otros autores, el color es debido a la formación de un ácido peroxidosulfatotitánico:
 $\text{TiO}_2[(\text{SO}_4)_2]\text{H}_2$

Vanadatos, cromatos, molibdatos, sales céricas y férricas dan también color con el agua oxigenada y pueden perturbar.

En presencia de fluoruros la reacción no tiene lugar por formarse F_6Ti^{2+} (diferencia con vanadio).

b) Acido comotrópico: Este ácido que es el 1-8 dihidro- naxftaleno 3-6 disulfónico de fórmula:



Produce un color pardo intenso con soluciones ácidas de Ti^{4+} . El mecanismo de la reacción no es bien conocido. El ensayo se lleva a cabo a la gota sobre papel de filtro impregnado en el reactivo.

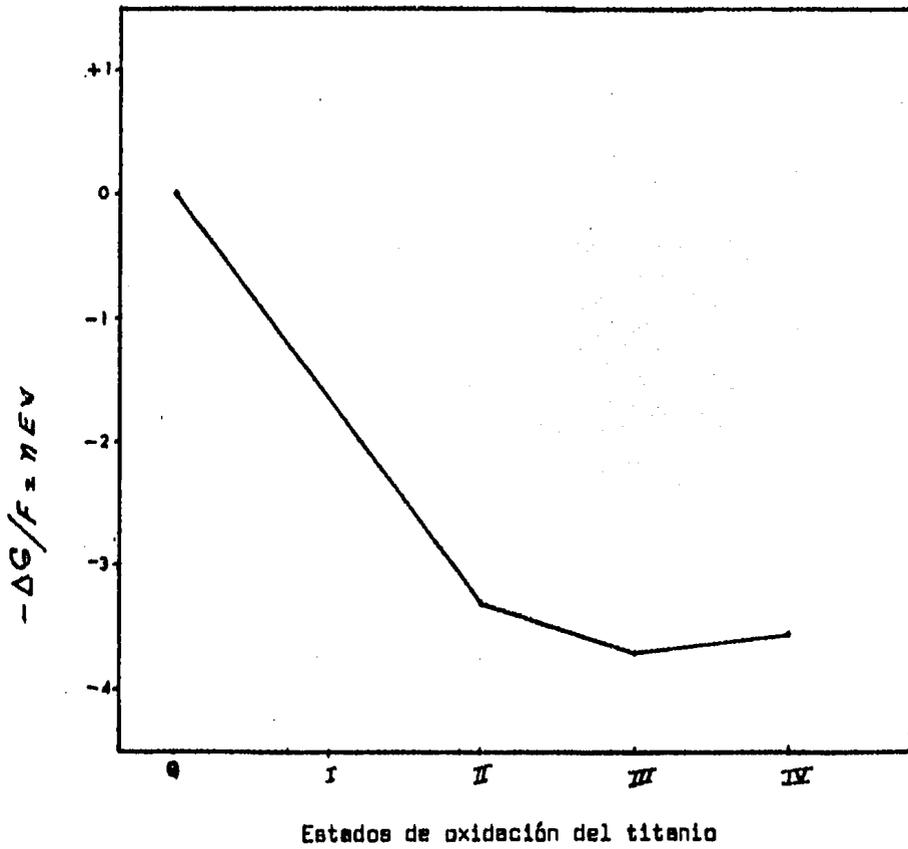
Diagrama de energía libre de los estados de oxidación del titanio.-

Estado (IV) es estable, siendo los estados inferiores - reductores. Los potenciales redox del titanio son algo dudosos y el titanio (II) puede quedar más alto de lo que se ha representado correspondiendo a su marcado poder reductor.

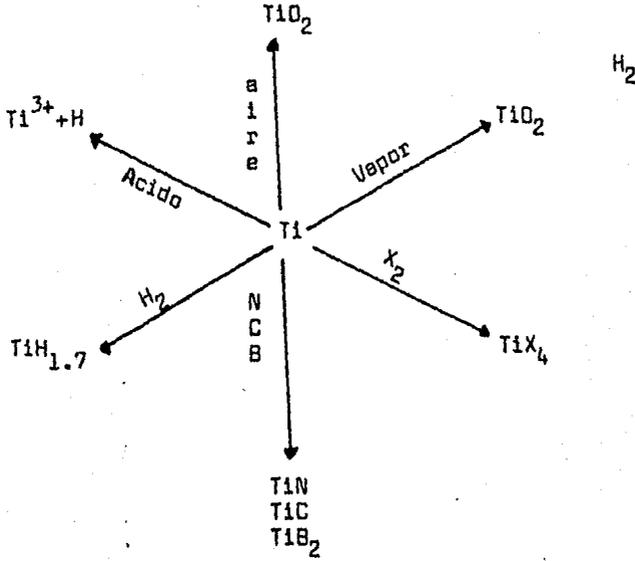
El metal es inerte a temperaturas bajas, pero se combina con varios reactivos a temperaturas elevadas.

El estado (IV) del titanio es el más estable y se halla bien caracterizado en una variedad de compuestos. El estado (III) es reductor pero razonablemente estable, en agua, es un agente reductor algo más fuerte que el estaño (II). El estado (II) es un reductor enérgico. Los únicos compuestos sólidos son polímeros inestables que se descomponen fácilmente por el agua.

DIAGRAMA DE ENERGIA LIBRE DE LOS ESTADOS
DE OXIDACION DEL TITANIO

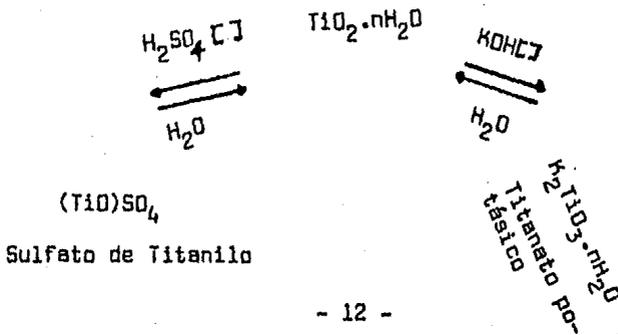


Reacciones del titanio

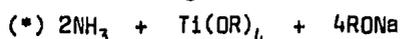
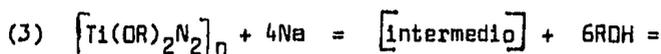
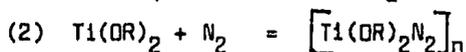
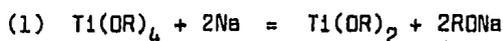


Duros, estables y refractarios

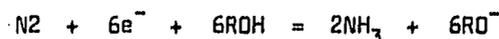
El dióxido de titanio (que se utiliza como pigmento -- blanco) se prepara por hidrólisis del tetracloruro (producido en el curso de la extracción del metal) o por purificación de la forma que se encuentra en la naturaleza, llamada rutilo. El óxido es débilmente ácido y básico, disolviéndose en bases ó ácidos concentrados, pero se hidroliza fácilmente al diluir.



Se cree que el titanio (II) es el intermedio activo de uno de los pocos sistemas reversibles de "Fijación de nitrógeno" que se han citado hasta ahora. Varios haluros (con inclusión del $TiCl_4$) dan especies que fijan N_2 gas cuando se les reduce con compuestos organometálicos, pero estos dan amoníaco al hidrolizarse, solamente con la destrucción concomitante del intermedio activo. En un estudio reciente se demostró que el --- nitrógeno se podía fijar y convertir en amoníaco mediante un ciclo, con el concurso de alcoxidos de titanio, que también - regeneraba el reactivo de partida, de forma que es posible un sistema catalítico total. Las principales etapas de reacción son:



Por lo tanto la reacción global es:

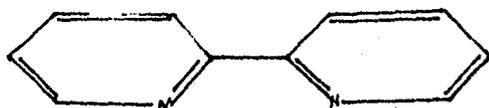


El sodio de las ecuaciones 1,2,3 se utiliza en forma de naftaleno complejo $Na^+C_{10}H_8^-$. En éste, el electrón de valencia - del sodio es transferido al nivel π antienlazante inferior del hidrocarburo aromático, en el que está fácilmente disponible para reducciones pero en forma más manejable que si se utiliza el metal solo. La etapa crítica es la captación del N_2 , a - partir de la fase gaseosa, a temperatura y presión normal por el alcoxido de titanio (II). La formulación del intermedio - reducido es todavía incierta.

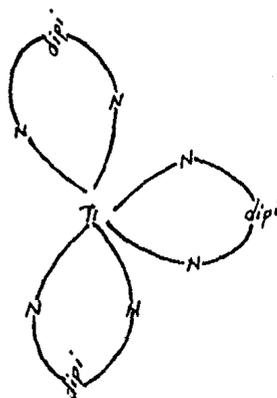
Este ciclo no consume titanio y se cree que es un modelo del proceso biológico de fijación de nitrógeno que, probablemente, también actúa a través de la formación reversible de un inter-

medio de un metal de transición de valencia baja, al que el -nitrógeno llega a coordinarse.

Se ha citado un compuesto de titanio en el estado de oxidación 0. Es el compuesto $Ti(Dipi)_3$ donde $Dipi = 2,2$ dipiridilo. En el mismo sistema se han citado los estados de oxidación -I y -II, en los compuestos $Li(TiDipi_3) \cdot 3,5$ THF y $Li_2(TiDipi_3) \cdot 5$ THF respectivamente. Se obtienen estos compuestos cuando se reduce el $TiCl_4$ con litio en tetrahydrofurano (THF) en presencia de dipiridilo.



2', 2 Dipiridilo

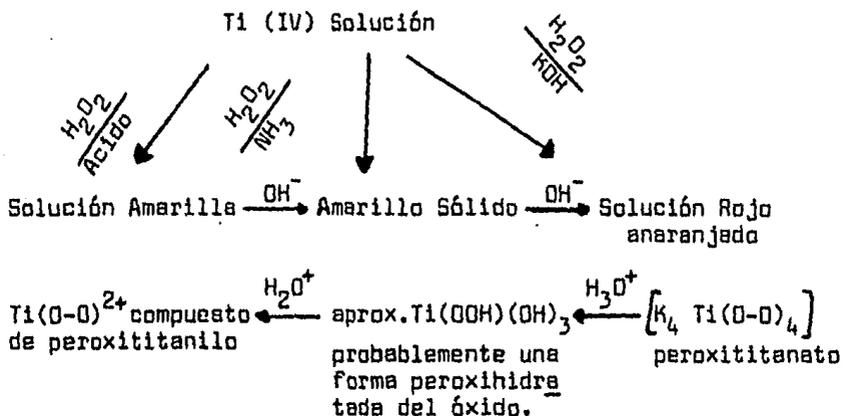


2', 2 Dipiridilo y su compuesto de $Ti^0, Ti(dipi)_3$

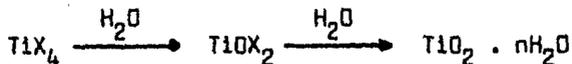
No existe ningún hidróxido definido, tal como $Ti(OH)_4$ - siendo el compuesto que se produce en la hidrólisis, una forma hidratada del óxido. El grupo titanilo TiO^{2+} no parece que exista como catión monómero. Por ejemplo la estructura del sulfato de titanilo está formada por cadenas de $(TiO)_n^{2+}$ unidas en el cristal por los grupos sulfatos.

Los titanatos de los metales alcalinos son de estructura desconocida y no contienen aniones discretos.

Peroxidocompuesto de Ti (IV)

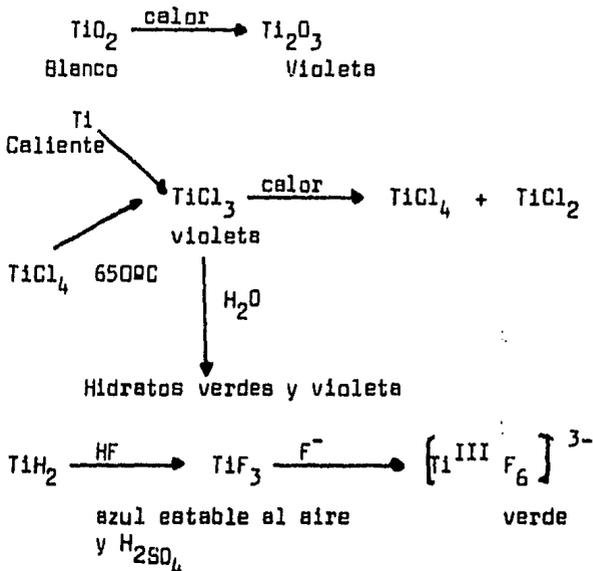


El titanio (IV) forma peroxidocompuesto con fórmulas análogas a las de los oxidocompuestos como se ven en el diagrama. El color amarillo en disolución ácida es extremadamente intenso y constituye la base de la determinación colorimétrica del titanio. Todos los haluros de titanio se pueden preparar por reacción directa del metal con el halógeno y el TiCl_4 , se puede convertir en los otros por reacción con el haluro de hidrógeno. Todos los tetrahaluros se hidrolizan fácilmente, aunque el TiF_4 es más estable que los otros y se pueden aislar en condiciones cuidadosas, los oxihaluros intermedios.



Los compuestos de titanio (III) se forman fácilmente por reducción y dado que tienen un electrón d, son coloreados. En el diagrama, se dan algunos métodos de preparación. La existencia de hidratos de los trihaluros de titanio con diferentes colores, es debida a que tanto el agua como los haluros se pueden coordinar directamente al ión titanio.

El tricloruro violeta es el $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \text{Cl}_3^-$ mientras que la forma verde es el $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_5 \text{Cl}]^{2+} \text{Cl}_2^-$



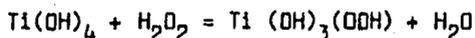
Preparaciones y reacciones de compuestos de titanio (III).-

El titanio (III) es mucho más básico que el titanio (IV) y el óxido hidratado púrpura, $\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ que precipita de las disoluciones de titanio (III) al adicionar una base, es insoluble en exceso de alcali.

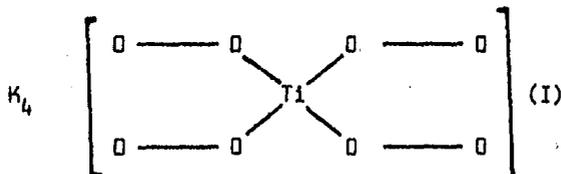
El estado (II) es un estado muy inestable, representado únicamente por compuestos sólidos. Los dihaluros se pueden preparar por calentamiento como se ve en el diagrama anterior, pero el dihaluro desproporciona a metal más tetrahaluro a temperatura inferior, a la de su formación, de manera que nunca se obtiene sin contaminación del metal. El óxido TiO se prepara calentando dióxido con titanio. Tiene la estructura del cloruro de sodio pero rara vez se obtiene en forma estequiométrica.

Peroxocompuesto de algunos elementos de transición.-

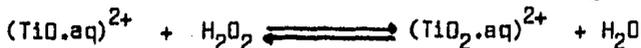
El titanio, circonio, hafnio forman compuestos de fórmula general $MO_3 \cdot 2H_2O$ cuando se añade peróxido de hidrógeno amoniacal a una disolución de sal de titanilo, circonilo o hafnilo. La estabilidad crece con el peso atómico del metal. Estos compuestos de acuerdo con Schearte y Giese contienen un grupo -peroxi en la molécula.



Este peroxihidrato de titanio se disuelve en hidróxido -potásico en presencia de peróxido de hidrógeno, pudiéndose separar de la disolución, el pertitanato $K_4TiO_8 \cdot 6H_2O$. Este se considera como una sal de ortoperoxiacido hipotético (I). El compuesto de circonio se comporta de la misma manera no -- haciendo lo mismo los elementos más electropositivos hafnio.

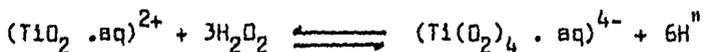


El color amarillo que se forma al añadir peróxido de hidrógeno sobre las disoluciones ácidas de titanio, es muy conocido como ensayo analítico. La producción de este color es independiente del ácido empleado y ha sido demostrado recientemente por Jahr y sus colaboradores que es debido al ión $(TiO_2 \cdot aq)^{2+}$.



Partiendo de soluciones mixtas de K_2SO_4 , H_2SO_4 y $TiOSO_4$ - con un exceso de peróxido de hidrógeno puede aislarse el compuesto $K_2SO_4 \cdot TiO_2(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ pero hoy día se cree que el titanio está como catión $(TiO_2)^{2+}$. La relación existente entre este -

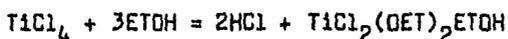
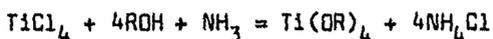
catión y el peroxianión que se presente en disolución alcalina puede expresarse por la ecuación.



En general se está de acuerdo en que la decoloración del color amarillo del $(\text{TiO}_2 \cdot \text{aq})^{2+}$ por los iones fluoruro es - debida a la formación del ión estable incoloro $(\text{TiF}_6)^{2-}$. El comportamiento de sales de circonilo frente al peróxido de - hidrogeno en disolución ácida es similar al de las sales de - titanio.

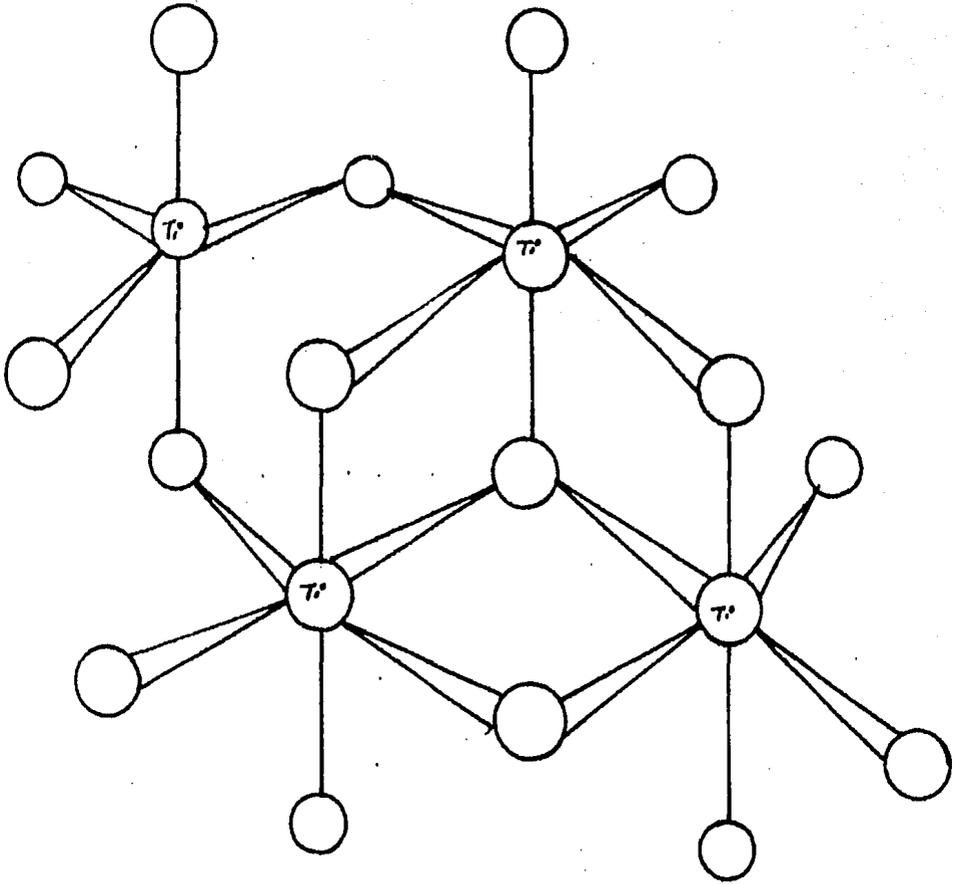
Alcóxidos de titanio.-

Muchos cloruros metálicos sufren solvatación y/o solvolisis parcial al ser tratados por alcoholes, pero la sustitución del cloruro es incompleta en ausencia de bases como el ión - etóxido, amonio, piridina. Los alcóxidos de titanio han sido estudiados y son en general típicos representantes de muchos - otros alcóxidos de metales de transición como los de Hf, Ce, V, Nb, Fe, U. Estos se pueden obtener mediante reacciones como - la siguiente:

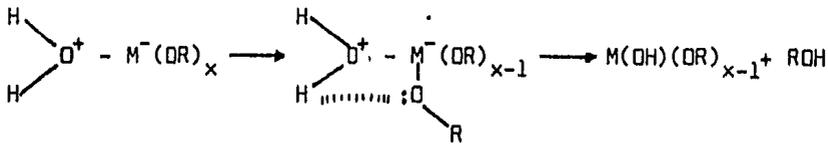


Los alcóxidos de titanio son líquidos o sólidos que pueden destilarse o sublimarse y son solubles en solventes orgánicos - como el benceno. Se hidrolizan con suma facilidad aún en presencia de trazas de agua, esta facilidad disminuye a medida que aumenta la longitud de la cadena del grupo alquilo.

El paso inicial de la reacción de hidrólisis probablemente consiste en la coordinación de agua al metal, luego un protón - del agua podría interaccionarse con el óxido de un grupo -OR mediante unión hidrógeno, produciendo la hidrólisis.



Estructura tetramérica del $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ cristalino



Es probable que la característica estructural más importante de los alcoxidos de titanio y de otros metales es que estos compuestos son en general polímeros, aunque en ciertos casos pueden existir especies monoméricas especialmente en soluciones muy diluidas. El $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ es un tetramero como se puede observar (ver dibujo)

Esta estructura compacta permite que cada átomo de Ti alcance la coordinación octaédrica. Sin embargo en solución de benceno este compuesto y la mayoría de los compuestos del tipo $\text{Ti}(\text{OR})_4$ son trimeros. La susceptibilidad de los polímeros a la degradación hidrolítica, aún frente a pequeñísimas cantidades de agua hace que sea difícil realizar mediciones precisas de pesos moleculares en solución pero la evidencia a favor de los trimeros parece bastante concluyente. Los alcoxidos también pueden sufrir reacciones de adición. Especies poliméricas parcialmente hidrolizadas pueden tener puentes de OH o de oxígeno.

CIRCONIO - HAFNIO ($4d^25s^2$ y $5d^26s^2$)

El circonio se emplea como material de "encartuchamiento" para el combustible en los reactores nucleares, para este propósito se debe separar de sus congéneres hafnio, tantalio, que envenenan los reactores debido a la captura de neutrones, la mayor parte se obtiene mediante reducción de óxidos y cloruros por carbón o un metal.

Para estos elementos solamente es estable el estado de oxidación (IV) y no hay datos de potenciales para los estados infe-

rios. Los valores M/M^{IV} son semejantes para los dos elementos y difieren del titanio en un factor de aproximadamente dos, los elementos son agentes más reductores que el titanio, $Ti^{IV}/Ti = -0.89V$ $Zr^{IV}/Zr = -1.56V$ y $Hf^{IV}/Hf = -1.70V$. El estado IV se presenta en disolución y en una variedad de compuestos sólidos, pero los estados II y III se descomponen en agua y solamente se encuentran en productos sólidos.

Existen minas de circonio que incluyen al óxido y el circonio $ZrSiO_4$, pero no hay fuentes separadas de hafnio que siempre se halla como componente menor en los minerales de circonio. El circonio se conocía desde casi 150 años antes de que fuese descubierto el hafnio en sus minas y compuestos. Los elementos se extraen como tetrahaluros y se reducen con magnesio en proceso semejante al del titanio. También en este caso se ha utilizado el argón para crear una atmósfera inerte ya que el metal se combina con el nitrógeno.

Los radios covalentes de Zr y Hf 145 pm y 144 pm respectivamente y también los radios de los iones hipotéticos Zr^{4+} (74 pm) y Hf^{4+} (74 pm) son tan parecidos que la química de este par de elementos es virtualmente idéntica. Su separación es aún más difícil que la de los lantanidos pero ahora se dispone de procedimientos de intercambio iónico y de extracción con disolventes.

Un ejemplo lo constituye la separación de los tetracloruros en metanol en una columna de gel de sílice. La elución se hace con una disolución anhidra de HCl/metanol, siendo el circonio el que primero sale de la columna.

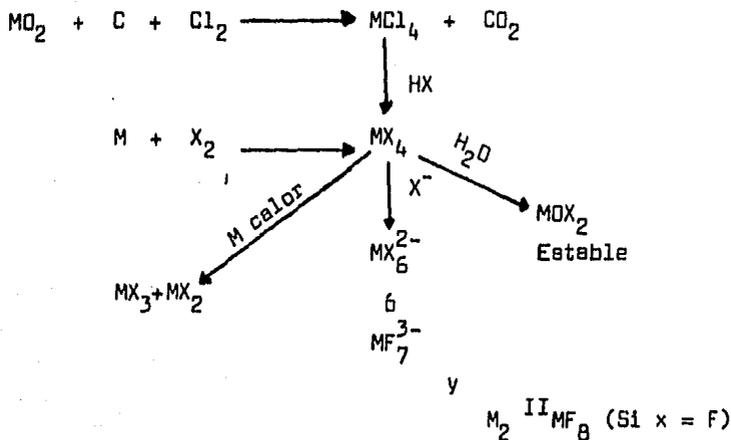
En el estado IV estos elementos muestran un parecido general con el titanio IV pero difieren en la acidez de los dióxidos y el comportamiento solvolítico del oxígeno. Los dióxidos son solubles en disolución ácida y la adición de una base precipita el óxido hidratado gelatinoso $ZrO_2 \cdot 7H_2O$. No -

existe un hidróxido verdadero. Por calentamiento el óxido - hidratado de ZrO_2 (o HfO_2) y estas son sustancias duras, blancas, insolubles e inertes, con puntos de fusión muy elevados (por encima de 2.500°C). El dióxido de circonio, más abundante se utiliza en equipos de alta temperatura como crisoles, - debido a estas propiedades.

El óxido hidratado es bastante insoluble en alcalis y por lo tanto, los óxidos no tienen propiedades ácidas. En disolución, el circonio (IV) y el hafnio (IV) se hidrolizan menos - que el titanio (IV). Las principales especies que se presentan en disolución se formulan frecuentemente como oxión ZrO^{2+} (circonilo) o HfO^{2+} (hafnilo) pero es dudoso que existan estas especies simples. Probablemente las especies en disolución - son $M(OH)_n^{(4-n)-}$ y las especies hidroxitrimeras y tetrameras.

Los experimentos con trazadores indican la presencia de - iones Zr^{4+} en una disolución muy diluida de ácido perclórico. Son frecuentes los compuestos que contienen el grupo MO; por - ejemplo el $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ o el $HfO(OOCCH_3)$ pero sus estructu-- ras no pueden ser sencillas. Así el $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ contiene el catión $[Zr^4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$ que presenta una coordinación dodecaédrica alrededor del átomo de circonio. También hay pruebas de la existencia en disolución del ión $Zr_2O_3^{2+}$ posiblemente poli-- mero.

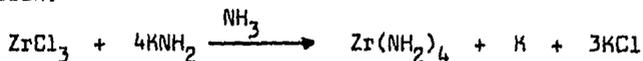
Los compuestos sencillos de circonio o de hafnio tales - como los tetrahaluros o el tetraacetato $Zr(OOCCH_3)_4$ son com-- puestos covalentes no salinos, los haluros se pueden preparar por los métodos clásicos y presentan las reacciones que eran - de esperar.



Los tetrahaluros excepto el fluoruro son sólidos volátiles. En fase vapor la estructura es monómera y tetraédrica, mientras que en el estado sólido los átomos de Zr ó Hf están en coordinación octaédrica. La estructura de una forma del ZrCl_4 es una cadena de octaédros unidos ($\text{ZrCl}_2\text{Cl}_{4/2}$).

Por ejemplo el ión octaédrico ZrF_6^{2-} se encuentra en el Li_2ZrF_6 . En el $\text{K}_2\text{F}_6\text{Zr}$ formalmente semejante, la estructura lleva puentes de fluor y coordinación ZrF_8 . Los estados de oxidación inferiores de circonio y hafnio son reductores muy fuertes. Por reducción con el elemento, o por reducción con H_2 , a 400 - 500°C, se forman mezclas de di- y trihaluros. Se puede observar que el tratamiento de una mezcla de ZrCl_4 y HfCl_4 con circonio metal da ZrCl_3 que no es volátil y el HfCl_4 queda sin reaccionar. Entonces, este último se puede sublimar separándolo de la mezcla de reacción, lo que constituye un método de separación de los elementos. En disolución no existen los estados II y III. Un ejemplo relevante del poder reductor del estado III lo suministra la formación de la dis-

lución azul de potasio en amoniaco líquido en la siguiente -
reacción.



Cuando se calienta el HfCl_4 con Hf metal se obtiene --
 HfCl_3 que es estable a 350°C en presencia de HfCl_4 . Se ha -
dicho que, cuando se calienta a 627°C el dicloruro de hafnio
desproporciona en HfCl y HfCl_4 . Por el contrario no hay nin-
gún ioduro de Hf inferior con un contenido de iodo menor que
el $\text{HfI}_{3.2}$.

Se conoce un compuesto de circonio con valencia cero.
Es un complejo violeta de dipiridilo, $\text{Zr}(\text{Dipi})_3$ formado igual
que el correspondiente compuesto de Ti por reducción del ZrCl_4
con Li, en éter, en presencia de dipiridilo.

Debido a la contracción lantanida los radios, iónico y -
atómico de estos dos elementos son similares y esto, es en -
parte responsable la de la gran semejanza de sus propiedades
químicas. El circonio es menos raro que el hafnio.

Los dos elementos no son los suficientemente básicos para
formar el ión acu simple M^{4+} (ac.) no obstante, estos son más
básicos que el titanio y por esta razón, los iones circonilo y
hafnilo (ZrO^{2+} y HfO^{2+}) tienen una química más extensa que la
del ión titanilo. Como en el ión titanilo, estos iones resul-
tan de la eliminación formal de dos protones del catión acu -
tetra positivo. Las soluciones de las sales de circonio se -
emplean en análisis cualitativo para precipitar a los fosfatos
en medio ácido.

El óxido hidratado de circonio (IV) $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ se obtiene
como un precipitado blanco al agregar un alcali a una solución
de una sal de circonilo. Este es soluble en un exceso de alca-
li, pero se calienta fuertemente con otros óxidos metálicos y
puede formar circonatos.

Una diferencia importante del comportamiento químico - entre el circonio y el hafnio es la debida a la mayor estabilidad de los complejos de circonio frente a los procesos de disociación.

b) Sobre los reactivos orgánicos

Los reactivos en general se pueden clasificar en:

- 1) Generales.- Se emplean para separaciones de grupos de sustancias o de iones, careciendo por lo tanto, de selectividad, son casi todos inorgánicos.
- 2) Especiales.- Actúan sobre muy pocos productos o iones y se utilizan para reacciones de identificación o reconocimiento directo. Pueden ser: selectivos ó específicos, según actúen sobre un grupo pequeño de iones o bien sobre uno solo.

Los reactivos especiales son generalmente de naturaleza orgánica y constituyen un número considerable.

Clasificación de los reactivos orgánicos.-

Los reactivos orgánicos se pueden clasificar de varias - maneras. Los siguientes tipos difieren en su modo de reaccionar con los iones que se investigan.

Tipo A.- El reactivo forma un quelato o complejo interno con la sustancia que se prueba, debido a la presencia y proximidad de grupos capaces de producir coordinación. La sustancia resultante es colorida, insoluble o ambas cosas.

Tipo B.- El reactivo y la sustancia que se analiza reaccionan por óxido-reducción y cambian las características del - reactivo orgánico, generalmente su color.

Tipo C.- El reactivo y la sustancia que se investiga - reaccionan formando un compuesto por síntesis directa, sin - óxido-reducción y sin quelación.

Tipo D.- El reactivo forma un complejo de absorción colorido con la sustancia inorgánica que se investiga.

Reactivos orgánicos en análisis.-

Todo ión positivo coordina con las moléculas o iones negativos para formar iones complejos. Los elementos que forman - un complejo son:

1. Atomo central o ión positivo.- Está enlazado covalentemente a las moléculas o iones negativos.
2. Ligandos.- Moléculas o iones unidos directamente al - ión metálico.
3. Atomo dador.- Atomo del ligando directamente unido al ión central.
4. Número de coordinación.- Número de átomos donadores - unidos al átomo central.

Los complejos internos o quelatos están formados por una molécula orgánica que se une a un catión mediante un enlace - iónico o de valencias principales, de transferencia de electrones y otro covalente coordinado o de valencia secundaria que - implica la donación de un par de electrones al ión metálico formando un ciclo de cuatro, cinco ó seis átomos.

Para que un reactivo orgánico pueda formar un complejo interno es necesario que:

1. Su molécula disponga de una cadena de cuatro, cinco ó seis eslabones.
2. En su molécula, exista un grupo capaz de ceder un par de electrones para originar un enlace coordinado y de un resto ácido que pueda desplazar protones y formar -

un enlace iónico.

3. Al reaccionar puede formar el ciclo.

La gran utilidad de los reactivos orgánicos estriba, en las brillantes coloraciones de los compuestos organometálicos que originan. La coloración es debida a los grupos cromóforos que absorben en la región del visible y, a la existencia de - centros de insaturación (dobles enlaces, estructuras quinoideas etc.), a su vez los grupos auxocromos aumentan la intensidad - del color.

Los grupos donadores de un par de electrones ($=CO$, $-N=O$, NO_2 , $=CS$, $-N=N$, etc.) son generalmente cromóforos, mientras - que los grupos que originan el enlace iónico ($-COOH$, SO_3H , $OH-$, etc) suelen ser auxocromos.

Desventajas de los reactivos orgánicos.-

1. La aplicación de los compuestos orgánicos al análisis es relativamente reciente y hay muchas estructuras y mecanismos de reacción desconocidos. Esto limita la discusión de las pruebas puesto que no se sabe cuales son los factores que hay que - controlar.

2. Muchas veces, los reactivos orgánicos son poco esta-- bles en presencia de ciertos solventes de agentes oxidantes y - reductores o se alteran por cambios de pH y de temperatura. Pueden ser destruidos debido a esa influencia o dar colores falsos o precipitarse.

3. Las complicadas moléculas orgánicas que se necesitan para formar quelatos son difíciles de preparar en forma muy pura y las impurezas causan a menudo reacciones indeseables.

4. Con frecuencia los compuestos precipitados se evaporan al secarse. La mayoría de ellos, no obstante, pueden secarse con seguridad a $110^{\circ}C$.

5. Los agentes precipitantes suelen ser insolubles en agua. Por consiguiente, es importante no agregar un exceso de reactivo, por lo que cualquier exceso que sea insoluble contribuirá a aumentar el peso del precipitado.

Ventajas de los reactivos orgánicos.-

Existen diversas razones por las cuales los precipitantes orgánicos son mejores que los agentes inorgánicos.

1. Selectividad.- Pueden ser más específicos que los reactivos ordinarios; debido a esta propiedad, pueden usarse con frecuencia para detectar un solo tipo de iones en una mezcla complicada. En otros casos, los ajustes de pH suelen producir la precipitación de un solo elemento. Modificando el pH y las condiciones del solvente, un elemento puede, a veces precipitarse rápidamente después de otro.

2. Sensibilidad.- Son capaces de detectar hasta menos de 0.01 mg de sustancia y en ciertos casos 10^{-6} mg, respecto a los límites de concentración, son menores de 1ppm. La gran sensibilidad de los métodos se debe a la formación de sustancias fuertemente coloridas, que se pueden ver a bajas concentraciones o a la formación de precipitados, cuyo peso molecular es varias veces mayor que el de la sustancia que se investiga, y esto se debe a que los reactivos orgánicos tienen moléculas de gran tamaño.

3. Facilidad de secado.- Los reactivos orgánicos producen compuestos con poca afinidad por el agua y que secan fácilmente a temperaturas bajas para evitar su descomposición.

4. Coprecipitación.- En la mayoría de los casos, la carencia de carácter iónico de la precipitación orgánica reduce grandemente la coprecipitación.

5. Compuestos coloreados.- Los quelatos suelen ser notablemente coloreados y generalmente, son solubles en disolven-

tes orgánicos, dichos compuestos se prestan, a los métodos -
analíticos calorimétricos o espectrofotométricos.

C A P I T U L O I I

INTRODUCCION SOBRE LAS TECNICAS DE ANALISIS

Determinación del titanio con 8 hidroxiquinoleína.-

El titanio es precipitado como $TiO(C_9H_6ON)_2 \cdot 2H_2O$ de color rojo naranja, con solución de 8 hidroxiquinoleína con tenido en ácido acético, acetato de sodio y tartrato o solución de tartrato amoniacal.

La precipitación es completa en el intervalo de pH -- 4.8 - 8.6 el precipitado es pesado como hidroxiquinolito - después de ser secado a 110°C como TiO_2 , después de calcinarse puede ser titulado bromométricamente por el método de - Berg.

Determinación del titanio con ácido gálico.-

Soluciones de titanio que contienen 1 mg de titanio por mililitro reaccionan con ácido gálico para dar una solución roja oscura. Pequeñas cantidades de titanio dan coloración amarilla o amarilla verdosa, el color depende de la adición de acetato de sodio. La reacción es muy usada para la determinación colorimétrica.

Determinación de titanio con 5,7 dicloro -8 hidroxiquinoleína, (Cloroxine).-

El cloroxine se obtiene por cristalización en forma de agujas, se funde a 180°C. Es soluble en benceno, bencina y acetona, es ligeramente soluble en alcohol frío y ácido acético, también se disuelve fácilmente en hidróxido de sodio e hidróxido de potasio así como en ácidos, formando soluciones amarillas.

El metal, es cuantitativamente precipitado por el reactivo y después es pesado seco.

Determinación colorimétrica de titanio con peróxido de hidrógeno.-

Consideraciones generales: El peróxido de hidrógeno produce con una solución ácida de sulfato de titanio una coloración amarilla debida al ácido pertitánico H_2TiO_4 . Con cantidades pequeñas de titanio la intensidad de la coloración es - proporcional a la concentración; y por esto, esta reacción se emplea para la determinación colorimétrica de titanio.

El método se aplica a soluciones que contengan hasta 0.1 mg de TiO_2 por mililitro. Para preparar los tipos empleados en la comparación colorimétrica, generalmente se emplean soluciones valoradas de sulfato titánico. La solución de peróxido de hidrógeno debe tener una concentración de 3% (10 volúmenes) y la solución en análisis debe contener por lo menos 5% en volumen de ácido sulfúrico, para evitar la hidrólisis a - sulfato básico y la concentración de ácido metatitánico. La intensidad de la coloración aumenta al elevar la temperatura por esto las soluciones que han de compararse deben tener la misma temperatura, por esto las soluciones frecuentemente tienen una temperatura de 20 - 25°C.

En esta determinación interfieren: A) hierro, níquel, - cromo, etc., debido al color de sus soluciones. B) vanadio, molibdeno y en ciertas condiciones también el cromo porque - forma compuestos coloreados con peróxido de hidrógeno y --- C) fluoruro (aún en cantidades pequeñas) y en cantidades grandes fosfatos, sulfatos y sales alcalinas (estas últimas inter - ferencias disminuyen mucho, aumentando la concentración de sulfato hasta el 10%). Se corrige el error debido a la interfe-- rencia de los iones del grupo A; si están en concentraciones pequeñas, igualando el color por adición el tipo, antes de - agregar peróxido de hidrógeno en cantidades semejantes a los iones coloreados.

Determinación de titanio con sal de disodio 1,2 hidroxibenceno 3,5 ácido disulfónico.-

La sal de disodio 1,2 hidroxibenceno 3,5 ácido disulfónico reacciona con sales de titanio dando un color amarillo limón brillante. La reacción es sensitiva a 1 ppm de titanio en 100.000.000 partes de solución, cuando se observa en cilindros nessler de 50 ml, la intensidad del color del complejo es independiente de la acidez a un pH de 4.3 a 10 y - obedece a la ley de Beer's sobre un rango de concentración de titanio.

Aluminio, calcio e iones de tungsteno reducen la intensidad del color, pero esa dificultad es eliminada por la adición de más reactivo. Hierro, vanadio y uranio interfieren por la formación de colores con el reactivo. Las interferencias por hierro son eliminadas amortiguando la solución -- (pH 4.7) con ácido acético, acetato de sodio y agregando 50 mg de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ por cada 100 ml de solución.

Determinación de titanio con 1,8 dihidroxinaftaleno 3,6 ácido disulfónico (ácido cromotrópico).-

El ácido cromotrópico es un sólido blanco cristalino - muy soluble en agua. La sal de disodio es la forma en el - cual el reactivo es generalmente usado, cristaliza en forma de agujas blancas o ojeles con dos moléculas de agua.

El ácido cromotrópico reacciona con soluciones de sales de titanio, hidróxido de titanio y ácido titanico, en ácido clorhídrico y soluciones de ácido sulfúrico, dando un color rojo pardo.

Una reacción similar no se obtiene en soluciones de ácido nítrico concentrado.

La composición del producto coloreado no es definitivamente conocida, pero se parece probable que debido a la semejanza de los grupos hidroxil el compuesto formado sea similar al obtenido con la reacción de pirocatecol.

Determinación de titanio con 5 metil 2 isopropinol (timol).-

El timol es una sustancia incolora con cristales trascucidos, el cual tiene un olor característico, picante y algo cáustico al tacto, el compuesto se funde a 51°C y hierve alrededor de los 233°C. Un gramo de sólido se disuelve aproximadamente en un litro de agua, 1 ml de alcohol en 0.7 ml de cloroformo, en 1.5 ml de éter. Es altamente soluble en ácido acético glacial y en los hidróxidos alcalinos.

Mientras se estudiaba el color de la reacción del titanio se encontró que ciertos compuestos orgánicos conteniendo uno o más grupos fenólicos dieron coloraciones altas con estos ácidos.

Las reacciones fueron llevadas a cabo en soluciones concentradas de ácido sulfúrico y se observó que con excepción del estaño, el color desapareció al agregar pequeñas cantidades de agua.

El titanio reacciona con timol en ácido sulfúrico concentrado para dar un color rojo intenso o un color rojo amarillento cuando estén presentes pequeñas cantidades del metal. El color es proporcional al contenido de titanio en la solución.

Determinación de titanio con ácido para hidroxifenil arsénico.-

El ácido p-hidroxifenil arsénico precipita el titanio en soluciones acuosas, las cuales no son mayores de 0.5 N en ácidos minerales. Esta reacción da un método conveniente para la

determinación de titanio en presencia de otros iones. Por ejemplo con este reactivo el titanio puede ser separado del hierro, aluminio, zinc, cobalto, níquel, berilio, cromo, molibdatos, cromatos, vanadatos, uranil y vanadil.

Determinación del titanio con tanino.-

Las reacciones de taninos con titanio trivalente dan un precipitado de color rojo brillante o un color rojo ladrillo y reacciona con titanio tetravalente produciendo un color rojo intenso. Por combinación, el tratamiento de tanino y 30% de peróxido de hidrógeno, la sensibilidad de una reacción para determinar titanio es extremadamente incrementada y es usada para determinar hasta 0.05 mg de titanio en 100 ml de solución. Se obtiene un precipitado rojo cuando se agrega tanino a una solución de ácido tartárico o ácido oxálico conteniendo titanio. La precipitación es cuantitativa cuando es agregado el reactivo a una solución amoniacal neutralizada por la sal de titanio.

Se ha determinado titanio por precipitación con una solución de tanino al 4% o 5% de una solución neutra de oxalato, la cual está saturada con cloruro de amonio.

El circonio permanece en menor solución a esas condiciones pero el titanio precipita.

Si no está presente el cloruro de amonio solo ocurre una precipitación parcial de titanio y el complejo de tanino-titanio es de color rojo brillante, mientras que el complejo circonio - tanino es de color blanco.

Determinación de titanio con 5,7 dibromo 8 hidroxiquinoleína (bromoxine).-

El bromoxine se obtiene como agujas por cristalización, se funde a 196°C. Es insoluble en agua fría, ligeramente soluble en éter y fácilmente soluble en cloroformo, alcohol, ácido acé

tico y benceno; es insoluble en ácidos diluidos.

La reacción de bromoxine con sales de titanio son usadas para la determinación de este metal, la reacción es sensitiva a 1 ppm de titanio. Una solución de bromoxine de pH 1.3 a 1.9 con titanio forma un precipitado de color amarillo oscuro. La determinación depende de la separación del hierro con 8-hidroxiquinoleína y por la precipitación de Al y Ti a diferente acidez con bromoxine, la cual es formada directamente en el filtrado por bromación de 8 hidroxiquinoleína.

Determinación del titanio con hidroxiantraquinona.-

El uso de los tintes de hidroxiantraquinona como reactivo analítico ha sido invariablemente incrementado desde que ATACT en 1915 descubrió que el rojo de alizarina S (sal sódica del ácido alizarín sulfónico) podía ser usado para detectar aluminio.

Se han propuesto métodos excelentes para la determinación y detección colorimétrica de circonio, magnesio, berilio, boro, aluminio, hafnio y otros metales por el uso de estos tintes.

El valor de los derivados de hidroxiquinoleína no obstante como reactivos analíticos han sido limitados por el hecho de que huellas similares son formadas con aproximadamente todos los cationes y estas huellas son tan fuertemente coloreadas que es difícil diferenciarla entre las pequeñas y grandes cantidades del tinte. Además estos tintes dan reacciones, por lo general menos sensitivas que aquellas con dithizone, que también reacciona con muchos otros iones. Por otro lado los tintes de hidroxiantraquinona tienen un grupo hidroxilo en la posición uno así como una agrupación atómica similar encontrada en la forma enólica de la 1,3 diacetona y por consiguiente tiene la capacidad de formar complejos internos con los metales y también con los ácidos.

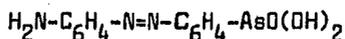
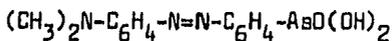
Los ácidos arsónicos.-

Los derivados orgánicos del ácido arsónico reaccionan con las sales de circonio en soluciones de ácido clorhídrico o ácido nítrico, para producir precipitados blancos amorfos de los arsenatos de circonio. La reacción de circonio con ácido bencen arsónico $C_6H_5 - AsO(OH)_2$ ya ha sido reportada.

Se han investigado las características de precipitación para un número de productos de sustitución del ácido bencenarsónico y se demostró que la facilidad de estos compuestos para precipitar circonio permanece sobre muchos compuestos orgánicos que contienen el grupo $- AsO(OH)_2$.

Las pruebas efectuadas se realizaron utilizando soluciones saturadas de ácido arsónico y 2 ml de una solución ácida de circonio. Los ácidos arsónicos utilizados y los límites de identificación alcanzados se encuentran en la tabla (3).

Es evidente que la sensibilidad de las soluciones no depende del peso molecular del compuesto, más bien parece que grupos tales como Cl y NO_2 , los cuales incrementan la solubilidad del ácido arsónico también tienden a incrementar la solubilidad de la correspondiente sal de circonio. Las sales de circonio de los compuestos enumerados en la tabla son todos de un color blanco o blanco amarillento. Se ha demostrado sin embargo que por medio de los azo compuestos, se obtiene precipitado de circonio coloreado, derivados del ácido bencearsónico, los cuales son más fáciles de identificar y por consecuencia son de mayor utilidad analítica, por ejemplo los dos ácidos azoarsónicos.



Que son solubles en ácidos minerales debido a los grupos -- amino que contiene, los cuales reaccionan con las trazas de circonio en solución de ácido clorhídrico para formar precipitado coloreado amorfo. Sin embargo los ácidos azoarzonicos son por si mismo coloreados por ello no pueden ser usados - para la determinación de circonio, ya que el color de las sales de circonio son diferentes que las del precipitado.

Los derivados de los ácidos arsónicos son más usados - como reactivos analíticos que el propio ácido arsónico, ya - que ellos son capaces de precipitar pequeñas cantidades de - circonio. Por ejemplo en una solución de ácido sulfúrico muchos reactivos faltan para precipitar circonio ya que en este medio la concentración de iones circonio disminuye debido a - la formación de aniones complejos como el sulfato de circonio pero aún bajo estas condiciones los ácidos arsónicos orgáni--cos precipitan circonio.

Determinación de hafnio con 2-hidroxi-5-metilazobenceno-4-áci do sulfónico.-

Este reactivo consiste de ojuelas verdes claras, tiene - una apariencia resplandeciente, es parcialmente soluble en - agua fría pero insoluble en alcohol frío, se descompone en - alcohol caliente. El hafnio y el circonio son cuantitativa--mente precipitados en solución ácida por la adición de 2 hidro xi-5-metil-azobenceno-4-ácido sulfónico. Esta reacción tam--bién sirve para determinar circonio y para separaciones de - estos metales de hierro y aluminio.

Determinación de hafnio con ácido orto arsónico.-

Se ha demostrado que un ortohidroxiazobenceno reacciona en me--dio ácido con muchos elementos para producir precipitados con

un cambio simultáneo de color. Los únicos iones que reaccionan en medio ácido para formar productos coloreados son torio, circonio, hafnio, titanio, tantalio y uranio pero haciendo un ajuste adecuado de la acidez de la solución y usando reactivos que forman complejos es posible incrementar la especificidad de la reacción de varios reactivos con el grupo de elementos mencionados arriba.

Determinación de circonio con ácido metil arsónico.-

El ácido metil arsónico es obtenido como hojuelas por cristalización, es fácilmente soluble en agua y alcohol, el ácido es fuertemente dibásico y es usado como un reactivo analítico en forma de sal dibásica.

Cuando una solución de cloruro de circonio es tratada con $\text{Na}_2\text{CH}_3\text{AsO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se forma un precipitado de $\text{Zr}(\text{CH}_3\text{AsO}_3)_2$. Esta reacción usada para determinar hasta 0.75% de circonio. Si el hierro está presente se puede extraer con éter.

El circonio es después cuantitativamente precipitado con ácido metil arsónico, este reactivo es usado para la determinación gravimétrica del metal, el compuesto de circonio es convertido a ZrO_2 por calentamiento, el circonio puede ser pesado en esta forma. El circonio también puede ser pesado como $\text{Zr}(\text{CH}_3\text{AsO}_3)_2$ después de ser secado a 50°C pero este método no es satisfactorio.

La precipitación de circonio es mejor haciéndola en solución no mayor que 0.75N en ácido clorhídrico. Para 0.05 g de circonio 1g del reactivo es agregado a la solución fría, esta es entonces calentada y el precipitado es filtrado y purificado con ácido clorhídrico diluido.

Determinación de circonio con ácido propil arsónico.-

El ácido propil arsónico se obtiene como cristales en forma de agujas, su punto de fusión es 125°C, el compuesto es totalmente soluble en agua y alcohol pero insoluble en éter. Cuando una solución al 5% de ácido propil arsónico se le agrega a una solución en ebullición de cloruro de circonio en -- ácido clorhídrico (HCl) 1.2N se obtiene un precipitado blanco el cual produce ZrO_2 .

Esta reacción es usada para la determinación de circonio en presencia de estaño, Th, Ti, Mn, Fe, Al, Ce, V, Cr, Cu, Mg, Zn, U, Mo, Co, Be, Cd. Se presenta interferencia con antimonio y bismuto.

Determinación de circonio con ácido M-nitrofenil arsónico.-

El ácido M-nitrofenil arsónico cristaliza al sacarlo del agua, se descompone por calentamiento sin fundirse.

Das partes de ácido se disuelven en 100 partes de agua, - el reactivo es ligeramente soluble en cloroformo y benceno pero insoluble en éter.

El ácido M-nitrofenil arsónico puede ser usado en lugar del ácido bencenarsónico para la precipitación de circonio, cuando una solución acuosa diluida del reactivo se agrega a - una solución ligeramente ácida, para ser probada aparece una fuerte turbidez cuando existe circonio.

Determinación de circonio con ácido alizarín sulfónico.-

El ácido alizarín sulfónico da una coloración violeta con circonio y también con aluminio, itrium, cerio, erbio, talio, columbio, tugsteno, titanio, torio, molibdeno y uranio.

La coloración producida por el circonio es estable en so

luciones ácidas, mientras que el color rojo de la reacción con todos los metales desaparece con la adición de ácido clorhídrico concentrado, hafnio y circonio reaccionan semejantes con ácido clorhídrico el color rojo oscuro de hafnio-alizarín palidece más rápido que el del circonio-alizarín. Se ha demostrado que el carácter de la reacción circonio-alizarín es influenciada por las cantidades relativas de circonio y ácido alizarín sulfónico usados.

REACCION DE CIRCONIO Y ACIDO ALIZARIN SULFONICO

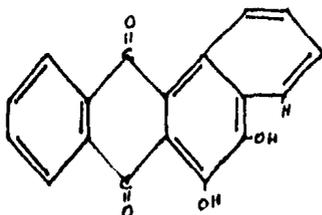
ATOMOS DE Zr.	MOLES DE ALIZARIN S	CARACTER DE REACCION
1	2	Solución amarillo - naranja.
2	1	Precipitación completa.
4	1	Solución rojo - violeta

Las diferencias en las reacciones son atribuidas a la formación de un complejo dicirconil-alizarín en combinación con un ácido alizarín sulfónico (solución amarilla) o con $ZrO(NO_3)_2$ solución rojo violeta. Las soluciones son estables a pH alcalino o neutro pero con adición de ácido produce la floculación del tinte, el cual se redisuelve cuando se adiciona más ácido. Los fluoruros intervienen seriamente con la reacción del circonio al formar un ión complejo.

Determinación de circonio con azul de alizarín S .-

El azul de alizarín S es usado como un reactivo para la determinación de circonio. Se asemeja en su comportamiento al ácido alizarín sulfónico, púrpurina y al ácido rufigalico, en

sus reacciones con metales, da colores característicos en soluciones acuosas de sus sales. El azul de alizarin S se prepara por la acción de sulfato de sodio sobre azul de alizarín cuya fórmula es:



El azul de alizarin S corresponde al producto formado por la adición de dos moléculas de bisulfito de sodio a una molécula de azul de alizarín ($C_{17}H_9O_4N + 2NaSO_3$).

El azul de alizarin S se presenta como cristales microscópicos café - rojizo y es muy soluble en agua pero ligeramente soluble en alcohol.

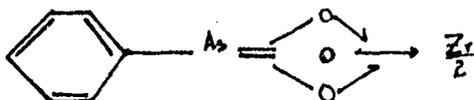
Determinación de circonio con α -nitroso β -naftol.-

Las sales de circonio reaccionan con α -nitroso β -naftol formando un precipitado amarillo verdoso amorfo de $C_{10}H_6(NO_2) ZrO$.

El compuesto es insoluble en agua y funde a $1000^\circ C$ sin descomposición. La formación de estos compuestos es usado para la determinación de circonio.

Determinación de circonio con ácido bencen arsónico.-

El ácido bencenarsónico reacciona con circonio en presencia de mucho ácido mineral para formar un compuesto insoluble que toma la siguiente estructura.



La precipitación de circonio con ácido bencenarsónico da un método preciso de determinación de circonio en acero.

Determinación de circonio con ácido arsonílico.-

El ácido arsonílico da un precipitado blanco con iones de circonio en soluciones 0.5 N de ácido sulfúrico o ácido clorhídrico, la precipitación es cuantitativa y es usada para la determinación gravimétrica de circonio.

Determinación de circonio con alizarina.-

Las sales de circonio en solución ácida dan un precipitado rojo pasando a violeta, con una solución alcoholica de alizarina. El compuesto de circonio alizarina se forma más rápido por calentamiento. Su composición es desconocida.

La presencia de aluminio o torio produce baja sensibilidad en la reacción. Los sulfatos pueden ser removidos por la adición de cloruro de bario.

Una gota de la solución que va a ser ensayada es colocada en papel filtro que ha sido empapada con solución alcoholica de alizarina y enfriada con vapores de amonio. Este llega a ser coloreado si existe Zr o Ti. Si es circonio el color es rojo careza y si es titanio rojo violeta. Las siguientes sensibilidades son reportadas.

Circonio 0.29% a una dilución 1: 103.000

Titanio 0.18% a una dilución 1: 166.000

El ácido tartárico y otras sustancias previenen la precipitación de los hidróxidos metálicos por interferencias de amonio.

Las sustancias que están formando el complejo tales como fluoruros, sulfatos, fosfatos y ácidos hidroxilorgánicos destruy

yen el color del compuesto de circonio. Los molibdatos y -- tungstatos tienen efectos similares. Los iones férricos, crómicos y cobalto causan errores positivos y cadmio, cobre, - plomo, aluminio causan errores negativos.

La coloración es más pronunciada en las soluciones de - ácido clorhídrico que en las soluciones de ácido perclórico. El titanio también forma color rojo con alizarina en soluciones fuertemente ácidas y esto produce resultados altos en la determinación de circonio.

Determinación de circonio con pirogalolaldehído.-

Una solución de circonio produce una coloración amarilla cuando es tratada con pirogalolaldehído. Ese color cambia - con el tiempo y con la temperatura ó con adición de peróxido de hidrógeno hacia un precipitado amarillo espeso y una solución incolora. Para una solución que contiene 0.1 mg de nitrato de sodio muestra el color mencionado.

Circonio con ácido picrico.-

El ácido picrico en polvo agregado a una solución de oxi cloruro de circonio forma un precipitado que puede ser examinado en el laboratorio para la determinación de circonio. Primero aparece un precipitado que consiste en un picrato básico $ZrO (C_6H_2O_7N_3)_2$ pero este es más tarde convertido por hidrólisis o hidróxido de circonio y el ácido picrico pasa a la solución. La precipitación es llevada en un medio debilmente - ácido. (ácido perclórico). La prueba no es satisfactoria en presencia de sulfatos o nitratos; en igual caso el circonio - es precipitado con $NaNH_2$ y el hidróxido resultante disuelto - en ácido clorhídrico en presencia de ácido picrico como tes- tigo.

La precipitación de circonio como picrato es cuantitativa y esta reacción es usada en la determinación de circonio. El precipitado de picrato de circonio es humedecido con ácido sulfúrico antes de la ignición para prevenir pérdidas por explosión del compuesto. La solubilidad del precipitado de circonio en ácidos minerales produce la imposible separación completa de circonio, hierro, aluminio.

TECNICAS DE ANALISIS

- (1) Determinaciones colorimétricas de titanio con tirón.
- (2) Determinación colorimétrica de titanio con tirón (modificación al método anterior).
- (3) Determinación colorimétrica de titanio con - tirón - EDTA (modificación al primer método)
- (4) Determinación espectrofluométrica de circonio.
- (5) Determinación fluorométrica de circonio.
- (6) Determinación de circonio y hafnio con naranja de xilenol y azul de metil timol.
- (6 bis) Determinación de hafnio en presencia de circonio, empleando naranja de xilenol y peróxido de hidrógeno enmascarante.
- (7) Determinación gravimétrica de circonio y hafnio.
- (8) Determinación espectrofotométrica de hafnio.

(1) Determinaciones colorimétricas de titanio con tirón.-

Se presentan dos modificaciones de este método, las cuales se describirán posteriormente.

El tirón (1,2 hidroxibenceno 3,5 disulfonato sódico) es usado como reactivo para determinar hierro férrico y titanio. Este es sensible a una parte de titanio en 100 millones de solución acuosa, cuando las soluciones se hacen en 50 ml. -- sobre un intervalo de pH de 4.3 a 9.6 el tinte y la intensidad del color permanece constante. El complejo de color amarillo obedece la ley de Beer's en el intervalo de concentraciones de 0.01 a 0.08 mg de titanio.

El efecto de diversos iones se estudió y las sustancias que interfieren se determinaron. La interferencia causada por el ión férrico se puede eliminar reduciéndolo al estado ferroso con solución buffer de ditionito de sodio a un pH de 4.7. La absorbancia causada por el complejo azul férrico de tres muestras fue medida espectrofotométricamente a 560 m μ se agregó ditionito de sodio y la absorbancia causada por el complejo de titanio ditionito de sodio color amarillo es medida a 410 m μ de tal manera que los dos constituyentes fueron determinados con el mismo reactivo.

Los compuestos fenólicos, los cuales han sido investigados como reactivos colorimétricos para titanio incluyen ácido salicílico, timol, pirocatecol, ácido gálico y ácido cromotrópico. La mayoría de estos compuestos son inestables en solución. El número de sustancias que interfieren es relativamente grande.

El reactivo forma un complejo amarillo limón estable de alta sensibilidad, la intensidad del color es independiente del pH en el intervalo de 4.3 a 9.6, la interferencia causada por el hierro férrico puede ser eliminada, reduciendo el hierro con una solución de ditionito de sodio a un pH de 4.7 de tal manera que el titanio pueda ser determinado.

Aparatos y Reactivos.-

Las medidas espectrofotométricas fueron hechas con un Beckman modelo D, usando celdas de transmisión corex de 10.00 mm. Las observaciones visuales se hicieron en cilindros nessler de 50 ml.; las medidas de pH son hechas con electrodos de vidrio - calomel.

Se preparó una solución que contiene 4 g. de tirón (1,2 hidroxibenceno 3,5 disulfonato sódico) en 100 ml de agua. Las soluciones que presentan una ligera coloración deben ser descartadas.

Solución estandar de titanio: Se preparó una solución estandar de titanio a partir de una solución de cloruro titanoso al 20%, diluyéndola con ácido sulfúrico 0.5 M y agregándole 3% de peróxido de hidrógeno hasta dar un color amarillo persistente. La solución se descompone lentamente.

El contenido de titanio fue determinado gravimétricamente como el óxido y ajustado a 100 ppm. Esta solución no mostró indicios de hidrólisis después de ocho meses.

Buffer: Una solución buffer de pH 4.7 fue preparada mezclando volúmenes iguales de una solución molar de ácido acético y una solución molar de acetato de sodio.

Estudios espectrofotométricos.-

La curva de transmitancia espectral para 1 ppm de titanio, 5 ppm de hierro y 500 ppm de ditonito de sodio son dadas en la figura (1). En cada caso la solución tiene la concentración recomendada de tirón (1,2 dihidroxibenceno 3,5 disulfonato sódico), 5 milimoles de acetato de sodio - ácido acético y 0.4 g. de reactivo por 100 ml. El pH de la

solución fue de 4.7, la curva para el ditionito es incluida debido a que esta sustancia es usada en el procedimiento para titanio. Esas curvas muestran que las trasmittancias de los complejos de hierro pueden ser medidas a una longitud de onda de 560 m μ sin interferencia con el titanio. Al agregar ditionito de sodio, el color del complejo de hierro se destruye. La trasmittancia del complejo de titanio puede ser entonces medida a longitud de onda de 410 m μ . La solución diluida de ditionito es menos colorida cuando es observada en cilindros nessler, sin embargo absorbe longitudes de onda más cortas que 410 m μ (ver figura 1). En la determinación espectrofotométrica de titanio todas las medidas de trasmittancia son hechas a 410 m μ diferente a la longitud de onda de máxima absorbancia (-log T) 380 m μ .

Aplicación de la ley de Beer's.-

Los experimentos muestran que la intensidad del color se incrementó con la relación reactivo - titanio rápidamente al principio y lentamente aún en la relación más alta. Como la intensidad del color depende de la concentración del reactivo, se requiere un gran exceso para tener conformidad a la ley de Beer's. Con la concentración recomendada del reactivo (400 mg/100 ml de solución) el sistema sigue la ley de Beer's por lo menos a 4 ppm de titanio.

Sensibilidad de la reacción.-

Se preparan soluciones de la siguiente manera:

0.40 g. de reactivo + 10 ml de buffer/100 ml de solución + 1/10 ppm de titanio.

0.40 g. de reactivo + 10 ml de buffer/100 ml de solución + 1/25 ppm de titanio.

0.40 g. de reactivo + 10 ml de buffer/100 ml de solución + 1/50 ppm de titanio.

0.40 g. de reactivo + 10 ml de buffer/100 ml de solución + 1/100 ppm de titanio.

0.40 g. de reactivo + 10 ml de buffer/100 ml de solución + 1/200 ppm de titanio y un blanco reactivo.

Los tubos (cilindros nessler) se arreglan en orden creciente de acuerdo a la concentración. La longitud de onda de máxima absorbancia está fuera del espectro visible. Una parte de titanio en 200 ppm de solución pueden ser detectadas de manera rápida espectrofotométricamente. El intervalo de concentración útil para hacer estudios de comparación de titanio es de 0.01 a 0.8 ppm de titanio. La región de mayor sensibilidad en la concentración es de 0.1 a 0.4 ppm de titanio. En este intervalo se pueden diferenciar soluciones que contengan 0.03 ppm de titanio.

La concentración más baja de solución de ensayo que da un color distinguible contiene 2 ppm de titanio; de tal manera que 0.1 Mg de ión metálico se puede detectar en un volumen de 0.05 ml. de solución acuosa por una mancha producida en el ensayo.

Estabilidad de estándares.-

La concentración del reactivo es un factor en la velocidad de desarrollo y la estabilidad del color.

Con una ppm de titanio y 20 mg. de reactivo por 100 ml. la decoloración empieza de 24 a 48 horas. Cuando la cantidad de reactivo se incrementa a 100 mg/100 ml de solución, la intensidad del color se incrementa aproximadamente 1% en dos semanas, 2% en cinco semanas y 5% en dieciocho semanas. El incremento en la absorción pudo haber sido el resultado de una leve oxidación del reactivo. La vida útil de los estan-

darea es por lo menos de dos semanas.

Efecto de diversos iones.-

Para medir el efecto de diversos iones en un complejo coloreado, se diluyeron en 100 ml. soluciones que contengan 0.03 mg de titanio y un volúmen conocido de la solución estandar del ión que puede interferir, reactivo (0.4 g) y buffer (10 ml). Esas soluciones se comparan espectrofotométricamente con estandares que contienen 0.027, 0.030, 0.033 mg de titanio por cada 100 ml. Si la presencia de diversos iones no causó coloración y la intensidad permaneció cerca del estandar intermedio, se dice que no interfiere. Los ensayos para la interferencia se repiten en soluciones que contienen al agregar el titanio, buffer y 50 mg de reactivo de dititionito de sodio por cada 100 ml. de solución.

Ninguna interferencia se observó cuando son agregados los siguientes iones a las concentraciones indicadas (ppm) As^{3+} (20), Be^{2+} (100), AsO_4^{3-} (20As), $B_4O_7^{2-}$ (100B), BO_3^{3-} (200B), Br^- (2500), Cd^{2+} (300), Cl^- (6000), I^- (1000), Mg^{2+} (100), Mn^{2+} (250), NO_3^- (1250), HPO_4^{2-} (1000P₂O₅), Zn^{2+} (500) a concentraciones altas no se obtuvieron datos.

Los iones que muestran interferencias con concentraciones límite y los cuales pueden ser toleradas se dan en la tabla (4).

Clasificación de sustancias que interfieren.-

Iones que dan reacciones coloridas: VO^{2+} forma un complejo púrpura y MoO_4^{2-} , OsO_4^{2-} , UO_2^{2+} forman complejos amarillos con el reactivo. El hierro da un color rojo con tixón (1,2 hidroxibenceno 3,5 disulfonato sódico) en solución alcalina y un color azul en solución ácida. El color azul es decolorado -

por reducción al estado ferroso con ditionito de sodio en soluciones con pH menores a 5. Como el color del titanio no desarrolla su máxima intensidad bajo pH 4.3, el pH de la solución buffer puede estar en el intervalo de 4.3 a 5.0

Las soluciones con pH 4.7 que contiene 50 mg/100 ml de agente reductor llegan a ser turbias aproximadamente en 20 minutos, la tendencia a precipitar sulfuro se incrementa con la acidez.

Los agentes oxidantes diferentes al ión férrico producen interferencias. Iones que consumen reactivo: Al^{3+} , Ca^{3+} , Ce^{3+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{4+} , Th^{4+} , ZrO_4^{2+} y WO_4^{2-} y causan una disminución en la intensidad del color del complejo de titanio. La tolerancia de estos iones se incrementa y la interferencia se prolonga usando más reactivo como se recomienda en el procedimiento. El tungsteno forma un complejo menos colorido, mostrando una fuerte absorción a una longitud de onda de 410 m μ , la medida espectrofotométrica también se comportó como un ión que da una reacción colorida.

Aniones que forman complejos de titanio.-

Ciertos aniones compiten con el tirón (1,2 hidroxibenceno 3,5 disulfonato sódico) en la determinación de titanio y previenen el buen desarrollo del color.

Procedimiento.-

Pesar la muestra y preparar alícuotas que contengan de 0.01 a 0.08 mg de titanio. Disolver la muestra con un solvente apropiado. Para la comparación visual transfiera una alícuota que contenga no más de 0.4 mg. de titanio a un cilindro nessler de 50 ml. y agregue 5 ml. de tirón (4 g/100 ml) y amoníaco hasta neutralizar la solución. Agregue 5 ml de -

buffer, diluye a la ^lmarca y agite vigorosamente. Agregue -
25 mg. de ditionito de sodio, disuelva con un mínimo de agi-
tación.

Compare con estandares libres de ditionito que han sido
previamente preparados y que están dentro del intervalo de -
concentraciones de 0.01 a 0.08 ppm de titanio. En estas so-
luciones el color es estable. Para la determinación de tita-
nio y hierro en la misma muestra mida espectrofotométricamen-
te a 560 m μ la absorbancia producida por el complejo de ---
hierro, agregue ditionito y mida a 410 m μ , la absorbancia -
producida por el complejo de titanio, figura (1).

(2) Modificación del método anterior con ácido oxálico.-

Se presenta un método espectrofotométrico para la determinación de titanio con tirón. La preparación de las muestras en ácido oxálico 0.3 M previene la precipitación de titanio y estas soluciones son estables por largo tiempo.

En los ensayos de las soluciones a un pH de 5.2 a 5.6 se forma un complejo titanio - tirón de color amarillo, el cual es estable y libre de turbidez. Las medidas de absorbancia del color desarrollado a 420 m μ permite la determinación de 2 a 100 μ g de titanio en 50 ml. de solución prueba. Los efectos de interferencia y los límites de tolerancia del hierro (III) son prevenidos por reducción con ditionito de sodio. El cobre es enmascarado con tiourea y el cromo es eliminado por volatilización. Más de 30 μ g de molibdeno y 25 mg de niobio o tantalio interfieren. El método es apropiado para la determinación de 0.004 a 10% de titanio en metales, mezclas, minerales metalíferos y metales cerámicos.

Las determinaciones de titanio por los métodos espectrofotométricos disponibles carecen tanto de sensibilidad o estabildades necesarias para investigaciones metalúrgicas. Los métodos convencionales con peróxido de hidrógeno poseen baja sensibilidad y los procedimientos que usan reactivos sensibles muestran menor estabilidad.

Reactivos.-

Citrato de amonio dibásico 1 M: disolver 226.2 g. de $(\text{NH}_4)_2 \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ en agua y diluir a un litro.

Disodio etilendiaminotetraacético 0.1 M: disolver 7.45 g de $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 150 ml. de agua destilada y diluir a 200 ml.

Ditionito de sodio $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ polvo. Agregado como reactivo seco.

Solución estandar de titanio: Preparar 100 ml. de solución stock que contenga 1 mg. de Ti/ml de solución. Esta solución se prepara por fusión de 0.1674 g. de TiO_2 con carbonato de sodio.

Solución que contiene 10 μ g. de Ti/ml: Se toma 1 ml. de solución stock y 50 ml. de una solución de ácido oxálico 0.6 M y se diluye con agua destilada hasta 100 ml.

Solución que contiene 100 μ g de Ti/ml: Se toma 10 ml. de solución stock y 50 ml. de una solución de ácido oxálico 0.6 M y se diluye con agua destilada hasta 100 ml., la tiorrea se agrega como reactivo seco. El tirón es agregado al 4%.

Preparación de las soluciones muestra.-

Las muestras solubles se descomponen por digestión ácida. Los materiales refractarios se solubilizan por fusión; hierro y acero son tratados por el siguiente procedimiento de digestión en solución.

Transferir 0.100 g. de material a un matríz de 100 ml., agregar 10 ml. de una solución de ácido clorhídrico 1:1 y calentar a 85°C por una hora, agregar 5 ml. de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 30% y reposar 1 hora a temperatura ambiente.

Calentar a temperatura baja por 10 minutos hasta completar desaparición de burbujas, evaporar a sequedad. Agregar 25 ml. de una solución de ácido oxálico 0.3 M hasta completa disolución del residuo a temperatura ambiente por 30 minutos. Agregar 5 ml. de ácido clorhídrico concentrado y agitar levemente para remover la sílica y el carbón.

Filtrar al vacío con filtros millipore de 25 mm, lavar el residuo con ácido oxálico 0.3 M y diluir el filtrado a 100 ml., transferir la solución a un matríz. Se usó fusión

pirosulfatada de materiales cerámicos.

Se mezclan 0.50 g. de muestra con 4 g. de carbonato de sodio NaCO_3 en un crisol de platino de 40 ml., la mezcla se funde por 30 minutos incrementando la flama durante los primeros 10 minutos.

Enfriar y agregar 10 ml. de agua, calentar y desprender la pasta y transferirla a un matraz, agregar 10 ml. de ácido clorhídrico concentrado, calentar y remover el ácido clorhídrico. Repetir este tratamiento con ácido clorhídrico. Lavar con agua el residuo y evaporar a sequedad. Agregar 5 ml. de ácido clorhídrico concentrado, agregar 25 ml. de ácido oxálico 0.3 M. Calentar en una parrilla hasta disolver el residuo; mientras calienta, filtrar al vacío en un filtro millipore de 25 mm. Agregar ácido oxálico 0.3 M para lavar el residuo, diluir a 100 ml. Las soluciones que contienen hierro serán tratadas con CO_2 .

Procedimiento espectrofotométrico.-

Pipetear 10 ml. de solución que contenga de 0 a 100 μg de titanio en un matraz de 50 ml. (si la muestra es pequeña agregar ácido oxálico 0.3 M y llevarla a 10 ml.). Agregue 5 ml. de una solución disodio EDTA 0.1 M y 10 ml. de una solución de citrato de amonio 1 M. Agregar hidróxido de amonio concentrado hasta que el papel pH cambie a un color rojo intenso, entonces agregar una gota más de NH_4OH , la nueva solución tiene un pH de 5.2 a 5.6 y es verificada por un potenciómetro.

Transferir 200 mg. de ditionito de sodio en polvo dentro del matrás, agitar fuerte y dejar reposar por 10 minutos. Agregar 1 g. de tiourea y agitar hasta disolver, reposar 10 minutos, agregar 5 ml. de solución de tirón al 4%, agitar y dejar reposar por 10 minutos. Transferir la solución coloreada a un frasco volumétrico de 50 ml., diluir con agua y -

dejar reposar 20 minutos.

Medir la absorbancia a una longitud de onda de 420 m μ usando agua como líquido de referencia. Determinar la concentración de titanio con una curva de calibración preparada a partir de una serie de soluciones que contienen de 0 a 100 μ g de titanio estandar.

Procedimiento espectrofotométrico.-

Algunos procedimientos con tirón fueron enmascarados por precipitación hidrolítica del ácido metatitánico. Para eliminar disturbios de hidrólisis, la reacción de tirón en soluciones de ácidos minerales fuertes es desfavorable. En este método el ácido oxálico previene la hidrólisis del titanio y desarrolla un color en soluciones claras bajo condiciones de pH óptimas. En soluciones de ácido oxálico diluido, 10 mg. de hierro (II) produjo oxalato ferroso amarillo, el cual cristalizó en reposo.

El oxalato amarillo también se desarrolla en soluciones de ácido oxálico que contiene 10 mg. de hierro (III) después de agregar ditionito de sodio. Al agregar 5 ml. de EDTA - disodio 0.1 M antes del ditionito de sodio previene la formación del oxalato ferroso amarillo.

En este procedimiento el disodio - EDTA no produce un complejo EDTA férrico coloreado. En las pruebas de 10 ml. - buffer de acetato de sodio 1 M fue ensayado en 50 ml. de una solución que contiene 100 μ g. de titanio estandar y 10 mg. de hierro (III). La absorbancia del complejo titanio - tirón permaneció constante por dos horas.

Fosfato ácido de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ fue entonces examinado como una combinación de buffer y el estabilizador de hierro iónico. Cuando la solución de titanio estandar y 10 mg. de

hierro (III) fueron preparados como soluciones buffer a pH entre 4.7 y 5.2 con 10 ml. de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 1 M y NH_4OH , los colores de tironato de titanio permanecieron incambiables al menos por un día, sin embargo las soluciones bufferadas con $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ sufrieron interferencias de cantidades pequeñas de calcio, molibdeno y tungsteno.

El tartrato de amonio mostró menor solubilidad y dió absorbancias menores que las absorbancias de los buffers ensayados. El citrato de amonio funcionó como buffer y agente enmascarante.

Su solubilidad y capacidad de buffer facilitó el desarrollo del color y la formación del complejo tiron inhibió interferencias por cantidades significantes de diversos iones metálicos. El citrato de amonio también decreció la absorbancia del blanco. El pH de las soluciones ensayadas afectó fuertemente el desarrollo del color, tabla(5). A un pH entre 4 y 4.8 el ditionito de sodio produjo turbidez; a pH 5 y más alto las soluciones permanecen claras. El máximo color se desarrolló entre un pH de 5.2 a 5.6. Soluciones con pH arriba de 5.6 retardan el desarrollo del color de los complejos titanio - tiron.

La reducción con ditionito de sodio en espacio confinado en un frasco de 50 ml. suprimió el desarrollo del color del tironato de titanio. Sin embargo el máximo color se desarrolló cuando el ditionito de sodio fue agrupado a la solución de ensayo agitada vigorosamente y dejando en reposo por 10 minutos. Probablemente el titanio (IV) es temporalmente reducido por el ditionito de sodio a titanio (III), el cual es entonces oxidado a titanio reactivo (IV) en exposición al aire para producir color.

El ditionito de sodio produce interferencias y estas se deben a la turbidez del sulfuro en soluciones. Se recomienda que la absorbancia sea leída 15 minutos después de agre-

gar el agente reductor. En el método el ditonito de sodio no produjo turbidez o precipitación de sulfuro. La tiourea funcionó principalmente como agente enmascarante para cobre. Adicionalmente decreció la absorbancia del blanco aproximadamente a la mitad refinando la selectividad del procedimiento espectrofotométrico.

Los procedimientos que preceden la estabilidad permiten la adición del tirón en secuencia bajo condiciones de reacción óptima. El color máximo se desarrolló dentro de los 30 minutos después de agregar la solución de tirón frío. Las intensidades del color fueron medidas a una longitud de onda de 420 m μ , mostrando un pico de absorbancia bajo a 380 m μ . A 420 m μ las curvas espectrales, figura (2), muestran una baja absorbancia para el blanco y altas absorbancias para las soluciones que contienen 10 y 50 μ g. de titanio estandar.

Las estabildades del color de tres soluciones de 50 ml. que contienen 0, 10 y 50 μ g. de titanio estandar fueron determinadas en celdillas a diferentes longitudes de onda. A 400 y 410 m μ la absorbancia de cada solución decreció durante un día.

A 420 - 430 m μ la absorbancia de esas mismas soluciones permanecieron constantes durante 16 días.

Sobre el rango de 0 - 100 μ g de titanio en 50 ml. la absorbancia contra la concentración obedeció la ley de Lambert y Beer's. En la curva de calibración 10 μ g. de titanio en 50 ml. mostró una absorbancia de 0.041 unidades.

Efecto de diversos iones.-

Los metales comunmente asociados con titanio fueron seleccionados para ensayos de interferencia, tabla(6), inicialmente 1000 μ g de cada ión metálico (esto corresponde al 10% del contenido de la muestra) fueron sujetos a los procedimientos espectrofotométricos recomendados. Si la absorbancia

resultante exceden a la absorbancia del blanco las cantidades decrecidas del ión serán ensayadas hasta alcanzar un límite de tolerancia. Para cada metal excepto el cromo y el hierro, 1000 Mg del ión fue la mayor cantidad ensayada.

Ninguna interferencia en la absorbancia fue producida por 1000 Mg de aluminio (III), calcio (II), cobalto (II), cobre (II), magnesio (II), manganeso (II), níquel (II), silicio (IV), estaño (II), zinc (II) o circonio (IV) ninguna absorbancia fue producida por 10 000 Mg de hierro (III) ninguna absorbancia fue mostrada por 250 Mg de cromo (III), 400 Mg de tungsteno (VI) o 400 Mg de bario (V) solamente 30 Mg de molibdeno (VI), 25 Mg de niobio (V) o 25 Mg de tantalio (V) fueron tolerados sin interferencia. El calcio en ausencia de citrato de amonio desarrolló turbidez incipiente a un nivel de 600 Mg. Sin embargo cuando el citrato estuvo presente 1000 Mg de calcio no produjeron turbidez o ninguna otra interferencia.

En cantidades de 250 Mg (2.5% de muestra) no mostró interferencia. Sin embargo 300 Mg de cromo en soluciones de ensayo produjeron una interferencia en la absorbancia.

La interferencia por más de 2.5% de cromo fue eliminada por la volatilización de cromo antes de la determinación de titanio. El procedimiento usado para la volatilización de cromo como cloruro de cromil está basado en el estudio de Smith que fue desarrollado y recomendado por D. R. Gates como sigue:

Transferir una alícuota de la muestra que contenga 0 - 10 mg. de cromo a un recipiente de 50 ml., agregar 5 ml. de ácido nítrico concentrado y 3 ml. de ácido perclórico 70%. Tapar y calentar a ebullición por 15 minutos, pipetear 5 ml. de ácido clorhídrico concentrado por las paredes del recipiente. Humos copiosos de cloruro de cromil serán desprendidos. Caliente otra vez y repita el tratamiento con 5 ml. de ácido

clorhídrico después de 3 volatilizaciones, lave con pocos ml. de agua y evapore a sequedad y disuelva el residuo con HCL 1:1

Para la determinación de titanio agregar 10 ml. de una solución a ácido oxálico 0.3 M.

La volatilización de 10 mg. de cromo de las soluciones - ensayadas que contienen 10 μ g de titanio estandar no muestran efectos de interferencia en la absorbancia del tironato de titanio. Cuando una muestra de 0.1000 g. es tomada el trata--- miento de volatilización permite la determinación de cantidades micrográficas de titanio en materiales que contengan -- arriba del 100% de cromo.

El cobre (I) o cobre (II) intervienen seriamente en los experimentos iniciales. La adición de 10 mg. de cobre produjo una absorbancia de 0.005 y 1000 μ g de cobre y formaron un precipitado turbio oscuro con ditonito de sodio. La tiourea mencionada por Sandell como un complejo de cobre fue introducida en forma líquida y sólida. Los ensayos mostraron que un gramo de tiourea granular agregada después del ditonito de - sodio elimina toda la interferencia producida por 1000 μ g de cobre. Con tiourea presente 1000 μ g de cobre no mostraron - efecto en la absorbancia de 10 μ g de titanio estandar.

El hierro como cloruro férrico formó un complejo púrpura intenso con tirón como fue descrito por Joe y Jones. Un estu--- dio posterior mostró que el ditonito de sodio decoloró el - complejo coloreado por la reducción del ión férrico al estado ferroso no reactivo. Sin embargo las soluciones reducidas de las muestras reportadas, las cuales contienen menos del 2% de hierro permanecieron estables solamente por 15 minutos.

En el método la reducción con ditonito de sodio antes - de agregar tirón previno la formación del complejo férrico - coloreado. En 50 ml. de soluciones ensayadas 200 μ g de --- ditonito de sodio que contiene 10 mg. de hierro (III) (mues--- tra de 100% de hierro (III)) son reducidas y el tironato ---

férrico queda libre al menos por un día y usualmente un poco más. Cuando se reduce por este tratamiento modificado con - ditionito 10 mg. de hierro (III) no muestra efecto de inter-ferencia en el color del tironato de 10 Mg de titanio estandar.

El molibdeno produjo un compuesto amarillo con tirón - como fue reportado por Joe y Jones. En soluciones bufferadas con fosfato de amonio, pequeñas cantidades como 10 Mg. de - molibdeno causó interferencia en la absorbancia por 30 Mg. de molibdeno más de 0.3% de molibdeno se separaría de la muestra antes de la determinación del titanio.

También se usó ácido cítrico y la sal sódica del ácido - glicólico como agentes combinados enmascarantes y buffer (el ácido glicólico debe ser notado y esté fuertemente relacio-- nado al ácido oxálico en estructura y reacciones). El niobio y tantalio forman complejos amarillos similares con tirón a - pH 5.2 a 5.6 solamente 25 Mg. de niobio o tantalio serían tolerados sin interferencia y 30 Mg de cualquier elemento producen insipiente en la absorbancia.

El tungsteno en cantidades de 10 - 100 Mg no produce -- color detectable visualmente con tirón. Medidas espectrofotométricas, sin embargo muestran absorbancia ligeramente positiva con 500 y 1000 Mg del metal. El citrato de amonio actuó más efectivamente que el fosfato de amonio, tartrato de amonio ó ácido tartárico para controlar la interferencia por -- tungsteno.

El bencidio a un nivel de 400 Mg no causa interferencia - en la absorbancia sin embargo 1000 Mg de bencidio produce una absorbancia igual a la desarrollada por aproximadamente 1 Mg de titanio.

El fluoruro interfiere en la reacción titanio - tirón, el método excluye al fluoruro como un reactivo y así evita - una fuente contaminante de interferencia.

Estabilidad.-

Las soluciones muestras preparadas en ácido oxálico -- diluido han permanecido claras y libres de precipitado por tres años con estabilidad aparentemente indefinida.

Los ensayos de las soluciones de tironato de titanio estándar muestran absorbancia constante durante dos semanas, - los ensayos de soluciones de titanio que contienen diversos iones metálicos tuvieron color constante al menos por un día después del desarrollo con tirón.

De dos a 100 μg de titanio pueden ser determinados en 50 ml. de solución ensayo dependiendo de la alícuota tomada. La sensibilidad y rango permiten la determinación de 0.02-10% de titanio en 0.1000 g. de muestra y de 0.004 a 2% de titanio en 0.5000 g. de muestra.

La precisión del procedimiento espectrofotométrico solamente fue determinada de la absorbancia de una serie de soluciones ensayadas que contenían 50 μg de titanio. La desviación estándar entre medidas fueron calculadas ± 0 a 0.3 μg de titanio igual a una desviación relativa de $\pm 0.6\%$. La exactitud del método se muestra por resultados comparativos en la tabla (7), en once materiales de referencia estándar.

Resultados.-

La digestión en ácido clorhídrico 1:1, disolvió solo - cantidades parciales de titanio en cantidades de hierro fundido y acero, sin embargo una digestión 1:1 de ácido clorhídrico seguida por la adición de H_2O_2 al 30% y una segunda digestión disolvió todo el titanio en esos materiales.

Las soluciones de ácido oxálico, hierro fundido y acero desarrollaron precipitados cristalinos amarillos, una pocas semanas después de su preparación. Esos precipitados probablemente oxalato ferroso pudieron haberse formado por reducción fotoquímica del ión férrico, sin embargo las soluciones de ácido oxálico, hierro fundido y acero, los cuales fueron gaseificados con dióxido de carbono permanecieron claras y libres de precipitado por largo tiempo.

En los experimentos de fusión primarios, la fusión de - 0.1 g. de muestra con 4 g. de piro sulfato de potasio se disolvieron en ácido oxálico 0.3 M.

Los precipitados fueron identificados como tetraoxalato de potasio $KH_3(CO_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ por métodos de rayos X.

La fusión de los metales con bisulfato de sodio formado no corresponden a los cristales en ácido oxálico diluido. No obstante las fusiones con bisulfato de sodio solubilizó cantidades parciales del titanio en muestras estandares de bausita, hierro magnético, alumina refractaria y magnesita quemada. Las cantidades totales de titanio en esos materiales fueron - obtenidas por la fusión recomendada con carbonato de sodio.

(3) Modificación del método con EDTA.-

Las determinaciones de titanio son incluidas rutinariamente en análisis meteoricos. La precisión y exactitud de estas determinaciones no son tan satisfactorias, probablemente por la baja sensibilidad de la reacción que se usa en general. La sensibilidad más alta exhibida por el tirón con respecto al titanio puede rendir mejor exactitud si la interferencia del hierro pudiera ser separada. La reducción de el hierro a hierro (II) con ácido ascórbico o clorhidrato de hidroxilamina antes de la adición de tirón o con ditionito de sodio después de su adición permite la determinación de titanio con tirón en presencia de cantidades menores que el hierro.

Trabajo preliminar con EDTA.-

5 ml. de una solución 0.05 M de EDTA se agrega después de la adición de tirón para que se forme el complejo fierro-EDTA. La misma cantidad de EDTA se agrega a una solución similar sin la adición de tirón, la cantidad de buffer existente es la misma en cada alícuota. La absorbancia de la solución posterior se resta de la primera. Se obtuvieron resultados elevados, cuando este método fue aplicado a cantidades pequeñas (0.02 - 0.10 mg.) de dióxido de titanio en presencia de 10 mg. de hierro tabla(8) por otra parte se considera indeseable tener una corrección igual a la absorbancia dada por el complejo titanio - tiron.

Se encontró que el complejo fierro - EDTA era reducido por la adición de 50 mg. de ditionito de sodio a un complejo ferroso incoloro que contribuía a la no absorbancia aún cuando 10 mg. de hierro estuvieron presentes. Un nuevo trabajo mostró que la adición de ditionito de sodio antes de la adición

ción del buffer causó grandes reducciones en la absorbancia - del complejo titanio - tirón. La reducción del complejo hierro - EDTA por el ditonito de sodio fue por lo tanto hecha - antes de la adición del buffer. El pH de la alícuota cuando el tirón es agregado debe ser menor que 5, para evitar una - posible precipitación de ácido metatitánico. En consecuencia la alta absorbancia del complejo titanio - tirón ocurre arriba de pH 5 y por lo tanto se requiere de una disolución para obtener el pH solicitado. Se observó que después de que el - EDTA había sido agregado a una solución conteniendo titanio y tirón, la adición de una solución buffer de acetato causó -- cambio de color en la solución. Como el pH de la solución se incrementó de 3.5 a 5.6 el color cambio de rosa a amarillento y de amarillento a rosa aunque el complejo titanio - EDTA sea incoloro y el complejo titanio - tirón sea amarillo. Posiblemente un complejo triple conteniendo titanio - tirón y EDTA se forme inicialmente e incrementando el pH se descomponga en el complejo titanio - tirón requerido. Se recomienda un buffer de ácido acético - acetato de amonio para dar un pH final de 5.0, mientras que otras recomendaciones podrían ser del -- buffer de acetato de sodio (1 M) para dar un pH final de 5.6

La aplicación a soluciones conteniendo 10 mg. de hierro y variando las cantidades de dióxido de titanio se muestran en la tabla (9).

Reactivos.-

Solución de tirón al 2%: Solución acuosa de ácido catecol 3,5 disulfónico (ácido 1,2 dihidroxibenceno 3,5 disulfónico).

Solución estandar de titanio 1 ml = 0.01 mg de dióxido de titanio: Disolver 0.01 g. de dióxido de titanio puro con - bisulfato de potasio (reactivo analítico) en un crisol de plati

no de 50 ml. enfriar y disolver la "masa" en ácido sulfúrico al 3% calentando hasta que se obtenga una solución clara. - Ajustar el volúmen a un litro.

Procedimiento.-

Colocar una alícuota conteniendo de 0.02 a 0.10 mg. de TiO_2 en matraces volumétricos de 50 ml. Agregar 10 ml. de solución 1 M de acetato de sodio amortiguador, ajustar el volúmen a 50 ml. y mezclar bien. Antes de la medición agregar 50 mg de ditonito de sodio y agitar.

Medir la absorbancia después de 15 minutos a una longitud de onda de 430 m μ comparar la absorbancia obtenida con una curva de calibración construida de alícuotas de la solución estandar de titanio tratado de manera similar. La absorbancia deberá ser medida después de 15 minutos porque la descomposición del ditonito de sodio puede llevar a un enturbiamiento.

El método propuesto de EDTA - tirón da valores en concordancia con los resultados del método de peróxido de hidrógeno, como es improbable que ambos métodos estuvieran sujetos a el mismo grado de interferencia por otros constituyentes de la muestra; puede concluirse que el método sugerido es satisfactorio para la determinación directa de titanio con tirón.

Aunque la determinación de titanio en presencia de pequeñas cantidades de hierro usando tirón es relativamente un procedimiento simple, la adición de EDTA para desvanecer grandes cantidades de hierro requiere el procedimiento recomendado anteriormente para asegurar mejores resultados.

(4) Determinación espectrofluorométrica de circonio.

Diversos reactivos han sido mostrados para suministrar métodos sensibles para la determinación espectrofluorométrica de circonio, flavanol, quercetina y morina, donde grupos vecinales hidróxilos, en un núcleo aromático son responsables de la formación de quelatos de circonio. El método descrito por Geiger y Sandell por ejemplo, permite determinaciones pequeñas de 0.025 μ g. de circonio en un volumen muestra de 25 ml. Durante el curso de un estudio extenso para la determinación espectrofotométrica y espectrofluorométrica de circonio, diversos reactivos en los cuales el núcleo aromático de la molécula es sustituido por un grupo hidroxil adyacente o un grupo metil-iminodiacético (azul de metil timol y naranja de xilenol) fueron examinados. Estos reactivos forman complejos coloreados con circonio, azul de calceína, (ácido 3 amino metil - 4 - metilumbelliferona - N-N diacético) el cual sostiene un grupo funcional similar, también reacciona con circonio para formar un complejo fluorescente.

El azul de calceína ha sido usado como un indicador metalofluorescente para la titulación complejométrica de diversos iones metálicos con EDTA. El indicador es fluorescente por sí mismo en un intervalo de PH 4 - 10, no obstante forma complejos no fluorescentes con varios iones metálicos. A pH arriba de 12 el reactivo por sí mismo no fluoresce pero forma complejos fluorescentes con calcio, estroncio y bario.

Cuando se emplean soluciones diluidas o un exceso de azul de calceína se presenta un complejo fluorescente de circonio - azul de calceína de diferentes características espectrales, a aquellos que se forman cuando el reactivo se encuentra solo.

Reactivos.-

Solución de circonio: Una solución 10^{-3} M de circonio fue preparada por disolución de 0.1611 g. de cloruro de circonil ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) en ácido clorhídrico 0.3 M y diluida a 500 ml. usando el mismo ácido.

Solución de azul de calceína: Se prepara una solución 5×10^{-4} M de azul de calceína por disolución de 0.0161 g. de calceína en gotas de hidróxido de potasio 0.1 M y se diluye a 100 ml. con agua destilada fría.

Solución de pH 5.5: 30 ml. de ácido acético glacial fueron diluidos hasta aproximadamente 800 ml. con agua destilada y se agregó solución concentrada de amoniaco con densidad de 0.88 - hasta que el pH fuera de 5.5; entonces la solución fue diluida a un litro con agua destilada.

Preparación de la curva de calibración.-

Transferir de 0.1, 0.2, 0.3, etc. hasta 1 ml. de solución de circonio 10^{-6} M a una serie de matraces de 100 ml. conteniendo 10 ml. de solución de azul de calceína 10^{-6} M. Reposar durante 5 minutos y agregar 5 ml. de solución a pH 5.5 y diluir el volumen con agua destilada. Medir la intensidad de la fluorescencia a 405 m μ con una longitud de onda de 350 m μ de excitación. Después de obtener del blanco su fluorescencia, simultáneamente obtener la gráfica de operación que es más lineal de 10 a 100 ng de circonio (0.0001 - 0.001 ppm).

Todas las intensidades de fluorescencia obtenidas fueron comparadas con la producida por una solución estándar de bisulfato de quinina 10^{-3} M en ácido sulfúrico 0.1 M medidas inmediatamente después de observada.

Características espectrales.-

En la figura (3) se muestra la excitación y el espectro de emisión para el reactivo y su complejo de circonio en solución acuosa a pH 5.5, estos espectros son incorrectos -- por variaciones en las características de emisión de la lámpara y las características resultantes del detector. La fluorescencia del azul de calceína exhibe su máxima excitación a 332 m μ y una fluorescencia máxima de emisión a 442 m μ . El complejo de circonio muestra su excitación máxima a 342 m μ y su fluorescencia de emisión máxima a 406 m μ .

Efecto de pH .-

La intensidad de la fluorescencia del reactivo solo y del complejo de circonio fue medida a un intervalo mayor de valores de pH obtenidos por ajuste de la cantidad de amoníaco o ácido acético agregado a la solución.

Las intensidades de fluorescencia fueron medidas a -- 405 m μ con excitación a 350 m μ durante 15 minutos después de mezcladas las soluciones. La figura (4) muestra que la -- fluorescencia del reactivo crece lentamente con el incremento de pH hasta arriba de pH 6, sobre la cual se observa un valor mayor debido al aumento de la intensidad. El complejo de circonio muestra su fluorescencia máxima a pH.7, la -- máxima diferencia en intensidad de fluorescencia se debe a que el complejo de circonio es observado cuando las soluciones se ajustan entre pH 5.5 y 6.0 En el estudio inicial se usó una solución buffer de acetato de sodio - ácido acético de pH 5.8 y se obtuvieron buenos resultados de sensibilidad y reproducibilidad.

Efecto de la concentración de reactivo.-

El efecto de variación de la concentración del azul de

calceína se estudió usando 1 ml. de solución de circonio $10^{-3}M$ y varias cantidades de solución reactivo $10^{-6}M$ a pH 5.5. La figura (5) muestra el efecto del exceso de reactivo en la emisión fluorescente del complejo de circonio a 405 m μ después de restar la fluorescencia del blanco. Se requiere una concentración de reactivo equimolar con el circonio, mientras es claro que el uso de grandes cantidades de azul de calceína producen alguna disminución en la intensidad de fluorescencia neta, - debido al complejo de circonio.

Influencia del tiempo .-

Se notó con el tiempo una variación en la intensidad de la fluorescencia a 405 m μ , para soluciones diluidas del complejo de circonio, desarrollado bajo condiciones óptimas. Se observó una reducción en intensidad del 10% cuando la solución fue detenida por dos horas en condiciones normales de laboratorio con luz fluorescente.

Todas las medidas de fluorescencia en este estudio fueron hechas cada 15 minutos, después de mezclar la solución y así fueron obtenidos los resultados reproducibles.

Efectos de Temperatura.-

En todos los experimentos la temperatura de las soluciones fue de 21°C a 30°C, no hubo variación significativa de la intensidad de fluorescencia a 405 m μ con la temperatura conocida.

Precisión.-

El procedimiento recomendado fue aplicado para la determinación repetitiva de 100 ng de circonio durante varios días.

Efecto de iones extraños.-

Se investigó el efecto de muchos iones sobre la determinación de 50 ng. de circonio. Se empleo 500 veces la molaridad del ión extraño. Se consideró un ión para interferir a este nivel cuando produjo un error en la intensidad de la fluorescencia comparada con la intensidad que producen los 50 ng. de circonio.

El efecto de estos iones que interfieren fueron investigados a concentraciones más bajas, se uso un exceso de estos iones 50 y 5 veces más que en los 50 ng. Los resultados se dan en la tabla (10), torio, aluminio, fluor causan interferencia positiva a un exceso molar de 5 veces mayor, mientras que el hierro (III) y el tungsteno apaga completamente la fluorescencia del complejo de circonio a este nivel. También el fosfato causa una interferencia negativa a una molaridad de 5 veces mayor. La interferencia más inesperada fue del fluor. En muchos otros métodos para determinar circonio, el fluor y el fosfato causan serias interferencias por la formación de complejos estables amonicos con el circonio. En este método el fosfato blanquea la reacción de la manera esperada, pero el fluor ocasiona una interferencia positiva. La separación de iones que interfieren en la determinación de trazas o pequeñas cantidades de circonio ha recibido considerable atención.

(5) Determinación fluorométrica de circonio.-

Los métodos fluorométricos para la determinación del circonio han sido desarrollados usando flavanol, morina, quercetina, datiscina y azul de calceína como reactivos. Todos los métodos muestran buena sensibilidad para la detección de cantidades submicrográmicas de circonio. Todos los métodos también consideran interferencia debido a complejos fluorescentes, formados por el reactivo con iones extraños. Sin embargo el procedimiento de flavanol requiere una electrólisis de -- tiempo de consumo en una celda melaven para eliminar indicios de cantidades de hierro y otros metales pesados, los cuales -- son una serie de interferencias negativas. La morina forma -- complejos fluorescentes con aluminio, galio, cerio, uranio, -- estaño y antimonio además del circonio. En consecuencia, el circonio debe ser determinado por diferencia en la presencia de esta interferencia, repitiendo la medición después de la -- adición del reactivo enmascarante del circonio, el cual no -- afecta a los otros.

El método con quercetina requiere una extracción con 2 - fenoltrifluoroacetona para evitar cantidades miligrámicas de común interferencia, como el hierro, titanio y vanadio.

En el método de datiscina cantidades micrográmicas de -- hierro, molibdeno, titanio y torio producen varias interferen -- cias.

El método de azul de calceína es más sensitivo que nin -- gún otro procedimiento de circonio pero padece de una falta -- de selectividad y elementos comunes tales como plata, alumi -- nio, bismuto, cadmio, cobre, hierro, molibdeno, manganeso, ni -- quel, plomo, torio y arsénico interfieren seriamente.

El método usado 3,4,7 trihidroxiflavona como reactivo -- fluorométrico no es más sensitivo al circonio que las otras -- mezclas, pero la fluorescencia es medida en una solución de -- ácido sulfúrico que permite el uso de fusión piroulfatada --

como el método de disolución de muestra. Sin embargo, la mayor ventaja de este procedimiento es que muchos de los elementos comunes asociados con aleaciones de circonio y minerales no interfieren en cantidades micrográficas por lo tanto hacen posible la determinación directa.

Aparatos.-

Espectrofotómetro Beckman DU con un accesorio fluorescente modificado como se describe. Una combinación de filtros corning con especificación de colores Nos. 0-51 y 7-51 teniendo arriba de 1% de transmisión entre 360 y 435 m μ con un máximo de 40% fue usado para la muestra primaria.

Una fuente de tungsteno fue usada en el método pero una lámpara de mercurio de presión media puede ser usada con las mismas combinaciones de filtros con resultados similares.

Reactivos.-

Solución estandar de circonio: Fundir 1.3508 g. de dióxido de circonio altamente puro con 5 g. de sulfato de sodio anhidro y después agregar 3 ml. de ácido sulfúrico concentrado en un matraz erlenmeyer de 250 ml. Enfriar la mezcla y agregar 10 ml. de ácido sulfúrico concentrado y aforar a 1 Lt. Las soluciones contienen 1 mg/ml y 5 μ g/ml de circonio respectivamente.

Sulfato de sodio en ácido sulfúrico 10%: Disolver 10 g. de sulfato de sodio anhidro en 100 ml. de ácido sulfúrico concentrado con calentamiento según se requiera. Enfriar y guardar la solución.

Solución de ácido sulfúrico 0.5 M: Disolver 5 g. de ácido sulfámico y 14 ml. de ácido sulfúrico concentrado en agua para hacer una solución de 500 ml. Enfriar y guardar la solución.

Solución de 3,4,7 trihidroxiflavona $6.75 \times 10^{-3}\%$. Se ha descrito la preparación de la flavona: Transferir 6.75 mg. a un matríz volumétrico de 10 ml. y diluir el volúmen con 95% de etanol.

Procedimiento.-

El procedimiento dado para la preparación y medida de la fluorescencia es el usado en el desarrollo del procedimiento usando soluciones de circonio puro. Este procedimiento también es empleado cuando el circonio ha sido separado, y puede ser obtenido en ácido sulfúrico concentrado, libre de elementos de interferencia, sin embargo muchas aplicaciones de este procedimiento pueden ser hechas sin separaciones, dado que el tamaño de la muestra es escogida de tal manera que el contenido de metal pesado no exceda los niveles permitidos.

Colocar el estandar de circonio o la solución de circonio en un matríz de 100 ml, agregar dos gotas de ácido perclórico al 72%. 1 ml. de sulfato de sodio al 10% en ácido sulfúrico, evaporar la solución cuidadosamente.

Enfriar el residuo del sulfato de sodio ácido, agregar 2 ml. de agua y 3 gotas de sulfato de hidroxilamonio al 25%, cubrir el matríz y calentar la solución hasta que el volúmen se haya reducido a 0.5 ml. Lavar con gotas de agua, agregar 15 ml. de ácido sulfúrico y cambiar la solución a un matríz volumétrico de 25 ml., añadir 1 ml. de solución 3,4,7 trihidroxiflavona, mezclar y diluir a volúmen, agitar fuerte y poner la solución a baño maría a una temperatura constante de 25°C durante 20 minutos y medir la fluorescencia. Poner 1 ml. de agua para un blanco y 1 ml. de la solución 5 Mg/ml estandar de circonio en matraces separados de 100 ml., agregar una gota de ácido perclórico al 72% y 1 ml. de una solución de ácido sulfúrico - sulfato de sodio. Evaporar cuida-

dosamente hasta que la evaporación del ácido sulfúrico haya parado. Restar el blanco del estandar y expresar la sensibilidad como microgramos de circonio.

Preparación de la muestra.-

A causa de la naturaleza refractaria de los componentes del circonio, los elementos asociados y la incapacidad para disolverlos completamente aún en ácidos concentrados en ebullición, la fusión del piro sulfato es siempre empleada para asegurar su completa disolución y su conversión a una forma iónica soluble. Se ha descrito un procedimiento para la decomposición de los silicatos refractarios, los cuales envuelven una fusión de fluoruro de potasio y una transposición - para la mezcla de fusión de piro sulfato alcalino. En casos donde los silicatos se sabe que están ausentes, la fusión del fluoruro de potasio puede ser omitida y la muestra inicialmente tratada con el ácido mineral apropiado, seguida de la fusión de piro sulfato. La solución obtenida puede ser diluida en cualquier volúmen deseado y se puede tomar una alícuota apropiada para el análisis, y tratada como se ha descrito previamente.

Muchas muestras pueden analizarse directamente siguiendo la disolución, sin embargo otras requerirán la separación del circonio de otros elementos. Esto es cierto cuando únicamente pequeñas trazas de circonio están presentes en exceso de algunos elementos interferentes. El circonio puede ser - extraído cuantitativamente del berilio, aluminio, lantano, - torio, cobalto, níquel, manganeso, plomo, zinc, bismuto, galio, escandio, indio, talio e itrio, por cloroformo en la presencia de cupferrón 0.005 M a valores de pH menores a cero. También se ha demostrado que el circonio puede ser extraído de grandes cantidades de hierro utilizando el mismo sistema con ácido - ascórbico y tiocinato de potasio.

Efecto de Acidez.-

Se estudió el efecto del cambio de pH sobre la fluorescencia del complejo circonio - 3,4,7 trihidroxiflavona. La eficiencia y la gran capacidad de amortiguación del sistema se muestra en la figura (7). Las flechas marcan los puntos en las curvas amortiguadoras que resultan bajo las condiciones recomendadas.

Características espectrales.-

La figura (8) muestra la excitación y la emisión espectral para el reactivo y su complejo de circonio en ácido perclórico 1 M. La fluorescencia del 3,4,7 trihidroxiflavona muestra su excitación máxima a 377 m μ y una emisión fluorescente máxima a 485 m μ .

El complejo de circonio muestra una excitación máxima a 417 m μ y una fluorescencia máxima de emisión a 475 m μ .

Efecto de otras sustancias.-

Como adelanto a la aplicación del procedimiento a una amplia variedad de tipos de muestras sin separaciones, una investigación detallada fue hecha para el efecto de muchas otras sustancias en ambos blancos y 5 μ g de estandar de circonio. El elemento o compuesto investigado se agregó antes del ácido sulfúrico fumante o perclórico para determinar su efecto bajo las condiciones recomendadas. Ningún error pudo ser detectado en los blancos y menos del 1% sobre 5 μ g del estandar de circonio en la presencia de 5 μ g de litio, potasio, berilio, cerio, magnesio, zinc, gadolinio, lutecio y hierro. Errores producidos por otras sustancias se muestran en la tabla (11).

Hafnio, antimonio, estaño producen una fluorescencia con el reactivo de sensibilidad tal que, no más de 0.02 μ g de cualquiera de estos puede estar presente sin producir error -

detectable. La fluorescencia debida al hafnio en la muestra será reportada como circonio.

Aluminio y galio producen fluorescencia con el reactivo de sensibilidad tal que no más de 100 Mg de aluminio o 0.5 - Mg de galio pueden estar presentes sin producir error detectable. Ambas interferencias pueden ser eliminadas por una extracción con cloroformo en la presencia de cupferrón.

Otros complejos fluorescentes.-

Indio, talio, boro como también torio muestran alguna interferencia al nivel de 1 mg. debido a sus fluorescencias con el reactivo. Parte de la fluorescencia observada puede ser debido a rastros de circonio.

Cromo, niobio, tantalio producen particularmente interferencias serias debido a su fuerte absorción de ambos, la fluorescencia emitida del circonio 3,4,7 trihidroxiflavona, - la radiación excitada a causa de la insolubilidad del sulfato crómico anhidro, el ácido niobico y el ácido tantálico. La presencia del cromo puede ser detectada con mucha sensibilidad por la evaporación de la solución a gases de ácido sulfúrico en la presencia de ácido perclórico. Un color amarillo brillante se desarrollará con menos de 0.1 mg. de cromo pero desaparecerá rápidamente debido a la descomposición del dicromato caliente en ácido sulfúrico fumante. Niobio y tantalio también pueden ser detectados por la aparición de un color amarilloso cuando la flavona se agrega. El cromo puede ser eliminado fácilmente de los ácidos sulfúrico, perclórico por la volatilización con gas cloruro de hidrógeno como cromil cloruro. Niobio y tantalio no se pueden fácilmente separar del circonio y la presencia de pequeñas cantidades interferirán seriamente con este procedimiento.

Otros complejos coloreados.-

El tungsteno, molibdeno, bismuto, germanio, escandio - forman complejos amarillos con el reactivo. Las interferencias de bismuto y escandio pueden ser eliminadas por la extracción con cupferrón. El tungsteno y molibdeno son extraídos incompletamente por el cloroformo en la presencia del cupferrón y por lo tanto son serias interferencias.

El titanio produce muy poca interferencia al nivel de 0.1 mg. Si hay más titanio se encontrará turbulencia, debido a sus extremas tendencias hidrolíticas. No obstante si la medida de la muestra está limitada a 1 mg. el circonio puede ser determinado en concentraciones mayores de $5 \times 10^{-3}\%$ sin interferencia detectable. La presencia de fluoruros y fosfatos en la solución final usada para la determinación fluorométrica produce serias interferencias negativas, 1 mg. de cualquiera es suficiente para el complejo de circonio y eliminar completamente la fluorescencia. Afortunadamente el fluoruro será eliminado de la muestra original por la fusión piro-sulfatada.

En ausencia de ácido sulfámico y sulfato de hidroxilamina el hierro produce serias interferencias negativas, 1 mg. de hierro es suficiente para eliminar completamente la fluorescencia. Esto es debido a la fuerte absorción de ambos, de la fluorescencia del circonio 3,4,7 torihidroxi-flavona y la excitación de la radiación por el ión férrico. Sin embargo, la reducción a sulfamato ferroso elimina virtualmente esta interferencia.

Resultados.-

Los resultados obtenidos cuando varias concentraciones de 3,4,7 trihidroxiflavona fueron usadas, son dadas en la figura (6), la curva 2 muestra que la intensidad de la fluorescencia de 5 Mg de circonio aumenta con un incremento de la concentración de flavona. Si se desea una precisión más alta, la concentración de flavona debe ser mayor, ya que la máxima señal fluorescente es producida en este nivel y el instrumento puede ser operado en la posición que tenga máxima estabilidad. También en la concentración más alta de flavona pocos cambios en la concentración no producen variaciones significantes en las lecturas de la fluorescencia. No obstante la concentración de flavona puede ser controlada adecuadamente de forma que no sea un factor importante en la precisión invariable de la porción saturada de la curva 2.

Si la sensibilidad instrumental pudiera ser aumentada de tal forma que la fluorescencia débil obtenida en concentraciones menores de flavona pudiera ser ampliada al nivel completo del instrumento sin pérdidas significantes de precisión de medidas a través de la inestabilidad de los instrumentos, se pueden detectar menores cantidades de circonio. La mínima cantidad de circonio detectable y la concentración adecuada de flavona que puede ser usada depende del valor del blanco y de la sensibilidad y estabilidad de los instrumentos. Las flechas muestran que la concentración de flavona recomendada ocurre a los $3 \times 10^{-4}\%$. Menores concentraciones resultan en blancos más pequeños pero la inestabilidad de los instrumentos en estos niveles causa una baja significativa en precisión.

(6) Determinación de circonio y hafnio con naranja de xilenol y azul de metil timol.-

Naranja de xilenol [3,3'-bis-N-N-di (carboximetil) amino metil] - O - cresol sulfanoftaleina, así como azul de metil timol [3,3'-bis-N-N di (carboximetil) amino metil] - timol - sulfanoftaleina, fueron introducidas como indicadores metálicos para titular el ácido etilen - diamino tetraacético (EDTA). El naranja de xilenol ha sido usado como agente cromogénico para la determinación de rastros de iones metálicos altamente cargados como circonio (IV) hafnio (IV), bismuto (III) e hierro (III) en un medio fuertemente ácido y muestra reacciones altamente selectivas con esos cationes.

El azul de metil timol no ha sido reportado previamente como un agente cromogénico para la determinación de metales; puesto que los dos reactivos son similares en estructura, es interesante comparar sus propiedades químicas y sus reacciones con iones metálicos altamente cargados en un medio ácido.

Tanto naranja de xilenol como azul de metil timol son ácidos aminopolicarboxílicos, como el EDTA con dos centros coordinados pero ellos forman complejos más débiles con cationes que el EDTA, sin embargo, forman complejos relativamente fuertes con cationes altamente cargados en un medio fuertemente ácido, tabla (12).

La constante de formación del complejo de circonio con azul de metil timol ha sido determinada. El circonio forma un complejo intensamente colorido con naranja de xilenol ó azul de metil timol en un medio fuertemente ácido (0.8 - 1.0 N).

En contraste, el hafnio requiere de un pH 3 con el azul de metil timol y un pH de 0.7 a 1 con ácido perclórico para el naranja de xilenol que dará el máximo desarrollo del color. El peróxido de hidrógeno actúa como enmascarante en el desarrollo del color de los complejos de naranja de xilenol con hafnio y circonio. Los descubrimientos adicionales en este

enmascaramiento con peróxido y el uso de sulfato en la determinación de hafnio en presencia de circonio se dan ahora. En el pasado no había un método químico directo para la determinación de circonio o hafnio en presencia uno del otro, o sea, sin separación anterior. El método demuestra tal posibilidad mediante el proceso de enmascaramiento y desenmascaramiento.

Las estructuras y las constantes de disociación ácida de los dos colores ya han sido reportadas.

Reactivos.-

Solución estandar de circonio ($1 \times 10^{-3} M$) preparada a partir de circonio puro que ha sido disuelto en ácido nítrico - 1:1 y agregando la mínima cantidad de ácido fluorhídrico fumante seguido con ácido perclórico y diluido con agua hasta un valor conocido tal que su solución sea 1.0 N en ácido perclórico.

Las soluciones diluidas fueron preparadas a partir de la primera solución stock mediante apropiadas disoluciones con agua.

Solución estandar de hafnio ($1 \times 10^{-3} M$) preparada de la misma manera que la solución estandar de circonio a partir de óxido de hafnio puro conteniendo 60 ppm de circonio. Se notó que en la disolución de óxido de hafnio precipita perclorato de hafnio cristalizado, lo que sugiere que el perclorato de hafnio es muy poco soluble y que el perclorato de circonio es muy soluble en ácido perclórico concentrado.

Solución de naranja de xilenol: Se preparan soluciones $1.0 \times 10^{-3} M$ y $5.0 \times 10^{-4} M$.

Solución de azul de metil timol: Se preparan soluciones $1.0 \times 10^{-3} M$ y $5.0 \times 10^{-4} M$.

Acido fórmico, preparado al diluir 90% de ácido fórmico con un volumen igual de agua.

Espectro de absorción.-

Tanto naranja de xilenol como azul de metil timol son indicadores ácido-base sufriendo una transición de color que va de amarillo a morado o rojo a un pH de 6 a 7. Sus soluciones son rosas o rojas en ácido sulfúrico 1:1 o ácido perclórico concentrado.

Las soluciones amarillas de los tintes muestran una absorción máxima a 440 m μ aproximadamente; los complejos rojos de naranja de xilenol, circonio y hafnio muestran una absorción máxima a 535 m μ y 530 m μ respectivamente y los complejos rojos de azul de metil timol, circonio y hafnio cuando no están en exceso se forma un complejo violeta, mostrando una absorción máxima a 595 - 600 m μ . El espectro de absorción de los tintes y sus complejos de circonio y hafnio se muestran en la figura (9).

Curvas de calibración.-

Circonio con azul de metil timol: Pipetear alícuotas de 1 a 5 ml. de una solución 1.0×10^{-4} M de solución de circonio dentro de un matríz aforado de 25 ml., adicionar 5.0 ml. de ácido perclórico 5.0 N y 1.0 ml. de solución 1.0×10^{-3} M de azul de metil timol. Diluir a la marca con agua y mezclar. Después de 45 minutos medir la absorbancia a 580 m μ contra un blanco. (La ley de Lambert y Beer's es seguida en este intervalo de concentración).

Hafnio con azul de metil timol: Pipetear alícuotas de 1.0 a 5.0 ml. de una solución 1.0×10^{-4} M de hafnio dentro de un vaso de precipitado de 100 ml., adicionar 1 ml. de ácido fórmico 1:1 y 1.0 ml. de solución de azul de metil timol 1.0×10^{-1} M, diluir a aproximadamente 15 ml. con agua y ajustar a pH de 3.0 ± 0.2 con ácido clorhídrico diluido o hidróxido de amonio. Trasladar a un matríz aforado de 25 ml. y diluir a

la marca con agua, después de 5 minutos medir la absorbancia a 570 m μ contra un blanco. Se obtiene una línea recta que sigue la ley de Lambert y Beer's en este intervalo de concentración y que algunas veces no pasa por el origen.

Circonio y hafnio con naranja de xilenol: Los procedimientos para establecer esta curva de calibración han sido descrita previamente. Todas las curvas de calibración han sido mostradas en la figura (10 y 11).

Efecto del ácido.-

Los efectos de diferentes ácidos y sus cantidades en el desarrollo del color de los complejos de naranja de xilenol con circonio y hafnio han sido previamente comprobados. La acidez óptima para el máximo desarrollo del color con ácido perclórico están en la tabla (12).

El color del complejo de circonio con azul de metil timol puede ser desarrollado sobre un amplio intervalo de acidez con ácido perclórico 0.8 - 1.0 N como óptimo. Como lo es también el caso del complejo de circonio con naranja de xilenol. El complejo de hafnio - azul de metil timol -- muestra su máximo desarrollo de color a un pH 3 en contraste con el complejo de hafnio - naranja de xilenol que muestra su máximo desarrollo del color cerca de (0.7 - 0.5) pH de ácido perclórico, ver figura (12 y 13).

Otros ácidos como el sulfúrico y el clorhídrico han sido estudiados en el desarrollo del color de complejos con naranja de xilenol.

Estabilidad.-

Los complejos de circonio y hafnio con los dos tintes son estables por lo menos 24 horas. Las soluciones acuosas de los dos tintes son estables al menos unos días, pero demuegan

tran descomposición después de unos meses, se encontró que la solución de azul de metil timol se decolora de la noche a la mañana cuando el peróxido de hidrógeno está presente.

Efecto del tiempo en el desarrollo del color.-

El color de la reacción de naranja de xilenol con circonio y hafnio son casi instantáneos, pero para desarrollar un máximo de color en el complejo de circonio con azul de metil timol se requieren de 45 minutos, ver figura (14).

Sensibilidad.-

Tanto azul de metil timol como naranja de xilenol son reactivos sensibles para el circonio y el hafnio.

La absorptividad molar y la sensibilidad de los tintes complejos se enlistan en la tabla(13).Se observa que los dos tintes son levemente más sensibles al circonio que al hafnio y que el azul de metil timol es más sensible al hafnio que el naranja de xilenol pero el máximo desarrollo del color ocurre a diferentes grados de acidez, el color del complejo de hafnio con azul de metil timol se desarrolla en ácido perclórico (0.7 a 0.5 de pH), su sensibilidad es mucho menor que la de naranja de xilenol a esta acidez.

Selectividad.-

Como se muestra en la tabla(12) los dos tintes en un medio algo ácido reaccionan solo con los iones metálicos altamente cargados. La selectividad del naranja de xilenol para el circonio es parecida a la del azul de metil timol y los dos forman complejos coloridos con el circonio a una acidez de 0.8 a 1.0 N (ácido perclórico). La selectividad del azul de metil timol para el hafnio no es tan alta como la del naranja de --

xilenol en tanto que la formación de un complejo colorido de hafnio con azul de metil timol requiere de muy baja acidez a la cual muchos iones metálicos reaccionan con el tinte.

El uso de ciertos agentes enmascarantes como el ácido -ascorbico para hierro (III) y el cloruro para el bismuto, - pueden además incrementar la selectividad de los tintes para circonio y hafnio. El uso de peróxido de hidrógeno como un agente enmascarante en la determinación de hafnio en presencia de circonio se discutirá más adelante.

Efecto de la concentración de reactivo.-

Para 0.5 micromoles de circonio en 0.8 N de ácido per--clórico de 0.5 a 1.0 micromoles de naranja de xilenol es sufi--ciente para desarrollar un color máximo, la absorbancia de--crece con grandes cantidades del tinte, como lo muestra la - figura (15).

Para 0.5 micromoles de circonio 1 a 3 micromoles de -- azul de metil timol dan absorbancia constante. Para 0.5 mi--cromoles de hafnio y de 0.7 a 1.5 micromoles de naranja de - xilenol es suficiente; no ocurre un descenso significativo en la absorbancia cuando hay grandes cantidades de tinte. Para 0.5 micromoles de hafnio (a pH 3.0) el máximo desarrollo del color ocurre en 1.0 micromoles de azul de metil timol y la - absorbancia decrece con cantidades más grandes del tinte como lo muestra la figura (16). Tal decrecimiento puede ser debi--do a la formación de otras especies cuando el tinte está en - gran exceso. El efecto diferente en la absorbancia de un -- exceso de los dos tintes en circonio y hafnio debería ser no--tado y comparado figura (15 y 16). Debería también notarse que cuando el circonio y el hafnio están presentes en exceso un color violeta antes que el rojo se desarrolla con azul de metil timol pero no así con naranja de xilenol.

Efecto de los aniones.-

EDTA, citrato, fosfato, fluoruro decoloran los complejos de circonio y hafnio con los dos tintes. Más de dos micro moles de sulfato empiezan a hacer decrecer la absorbancia de 35 Mg de circonio en el procedimiento de naranja de xilenol. Con hafnio más sulfato puede ser tolerado. Perclorato, clorato y nitrato no muestran interferencia.

Formación del complejo.-

El naranja de xilenol forma predominantemente un complejo 1:1 con circonio o hafnio cuando el tinte no está en gran exceso, ver figura (15). El azul de metil timol forma dos -- complejos de color rojo y violeta con cualquiera de los dos, - circonio o hafnio dependiendo de si el tinte o el ión metal - está presente en exceso, como se mencionó antes. Los experimentos fueron concluidos para determinar la relación molar de los complejos, mediante la adición de unas cantidades de azul de metil timol a una cantidad constante de circonio.

Los resultados se muestran en las figuras (17 y 18) e indican que cuando el tinte está en exceso, un complejo 1:1 es formado y que cuando el circonio está en exceso se forma un - complejo 2:1 de circonio tinte, figura (19).

Azul de metil timol forma un complejo 1:2 con hafnio a un pH 3. Incrementando la acidez, se encuentra un complejo 1:1 como lo muestra la figura (20).

El hecho de que el azul de metil timol puede formar complejos violetas 2:1 con circonio y hafnio, y no así naranja de xilenol puede atribuirse al hecho de que uno de los dos hidrógenos fenólicos en el azul de metil timol es más inestable que en el naranja de xilenol, (ver las fórmulas I y II).

Los grupos isopropil en la estructura del azul de metil timol como contraste con los grupos metil en el naranja de xile

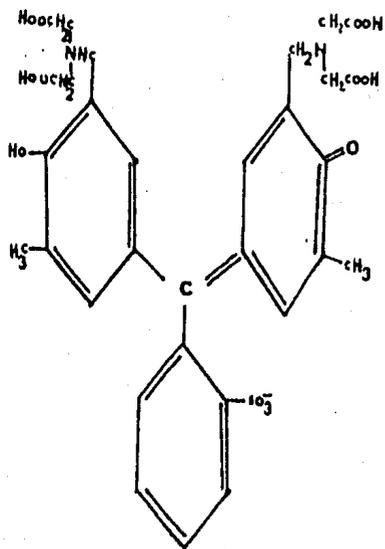
noí con los consiguientes efectos estéricos puede explicarse porque el anterior tinte no forma un complejo muy fuerte con el hafnio en un medio algo ácido.

La relación lineal mostrada en la figura (17) en medio de las concentraciones de circonio y azul de metil timol cuando éste último esté en exceso (relación molar 1) permiten el cálculo de la constante de formación del complejo 1:1 azul de metil timol - circonio por la representación de datos por el lado izquierdo de las curvas en la figura (19) se encontró 1.0×10^5 en ácido perclórico 1 N. Este valor indica también que el azul de metil timol forma un complejo más débil con el circonio que el naranja de xilenol, con el cual se ha encontrado la constante de formación de 4×10^7 a esa acidez. En general lo que hace más fuerte a un complejo es la alta acidez a la cual puede mantenerse así mismo. La relación entre la constante de formación de los complejos de metal polivalente con el naranja de xilenol y la más baja acidez a la que ocurre el máximo desarrollo del color se muestra en la figura (21).

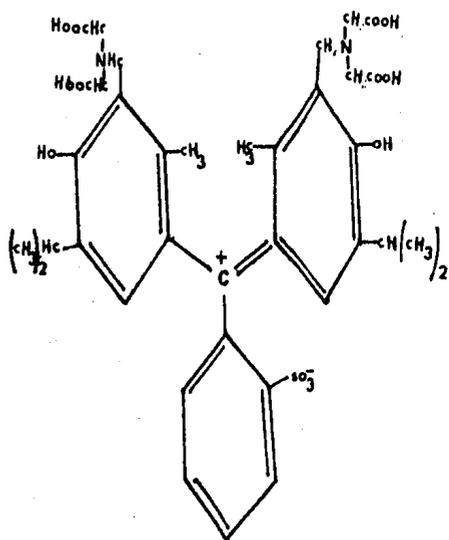
(6. Bis) Determinación de hafnio en presencia de circonio (empleando naranja de xilenol y peróxido de hidrógeno enmascarante.-

El peróxido de hidrógeno también enmascara levemente al complejo de hafnio con naranja de xilenol en un medio de -- (0.7 a 0.5 de pH) de ácido perclórico, ver figura (22). Será visto que para 0.5 micromoles de hafnio, el efecto de la concentración del peróxido es lineal abajo de 5 ml. de peróxido de hidrógeno; la adición de más peróxido no muestra un efecto significativo.

Además aunque la curva de calibración para el hafnio - con adición de peróxido de hidrógeno es menos sensible que - la obtenida sin el peróxido. La ley de Lambert y Beer's es - seguida en este intervalo de concentración, figura (11). La curva más baja en la figura (23) muestra que la presencia de circonio con peróxido de hidrógeno decrece la absorbancia - del complejo de hafnio con naranja de xilenol y sugiere la - formación de un complejo mezclado de peróxido con hafnio o - circonio que pudiera estar involucrado. La curva más arriba muestra un incremento en la absorbancia en ausencia de peróxido de hidrógeno cuando el circonio es agregado. Esto puede ser explicado como un efecto aditivo causado por la formación del complejo rojo de circonio - naranja de xilenol, -- puesto que el sulfato forma complejos también con circonio y hafnio, se hizo el intento de eliminar la formación del complejo mezclado con peróxido. A 0.5 micromoles de hafnio, - 1 ml. de ácido perclórico 5N y varias cantidades de circonio fueron agregadas, seguidas de 5 ml. de peróxido de hidrógeno, 1 milimole de sulfato de sodio y 2 ml. de una solución --- $1.0 \times 10^{-3} M$ de naranja de xilenol. El volumen total fue llevado a 25 ml. con agua. Los resultados se muestran en la - curva media de la figura (23) he indica que el hafnio puede ser determinado en presencia de circonio. Aquí podríamos - considerar que el peróxido enmascara a la interferencia del



NARANJA DE XILENDOL



AZUL DE METIL TIMOL

circonio y el sulfato actua en el sentido desenmascarador al eliminar el efecto del peróxido de hidrógeno en el hafnio - cuando el circonio está bien preuente. Para el análisis de la mezcla de circonio y hafnio la absorbancia total de los complejos de naranja de xilenol tanto con circonio como con hafnio es determinada sin la adición de peróxido de hidróge no o sulfato, entonces la absorbancia del hafnio solo es de terminada en una segunda alícuota mediante la adición de - ambos, peróxido y sulfato. La diferencia representa la ab sorbancia para el circonio. La determinación de circonio y hafnio en presencia uno del otro es un problema clásico del análisis. Parece que el uso de acciones de enmascaramiento y desenmascaramiento representan una más efectiva vía de en trada que la síntesis de un reactivo orgánico altamente se lectivo para el circonio o para el hafnio alternativamente.

Estudios fotométricos (uso de azul de metil timol a alta acidez)

Los resultados en la figura(12) indican una posibilidad de determinar circonio en presencia de hafnio en un medio > 0.8 N de ácido perclórico, donde el hafnio es mucho menos sensible al azul de metil timol.pero los resultados mostrados en la figura (25) indican que trazas de hafnio tienen un efecto aparentemente decolorante en el complejo de circonio-azul de metil timol en un medio de ácido perclórico 2.4 N en otras palabras el hafnio reacciona tanto con un ión circonio o con el complejo circonio - azul de metil timol existente a tal acidez. Debe enfatizarse que el hafnio solo no da color con este tinte a tal acidez. La adición de sulfato o calentamiento no eliminan el efecto decolorante del hafnio. La adición de más de una micromole de azul de metil timol para 0.5 micromole de criconio incrementan la intensidad del color. La extrapolación de las curvas A y B indican que 0.5 micromo-

les de hafnio son usadas en una reacción blanqueadora o decoloradora con 0,5 micromoles de circonio. La curva de extrapolación muestra la intersección a 0.25 micromoles de hafnio sugiriendo que una cantidad insuficiente de azul de metil timol está presente. Apareció que dos micromoles de azul de metil timol se requieren para 0.5 micromoles de circonio eso es una relación molar 4:1. Cuando la solución contiene 0.5 micromoles del complejo circonio - azul de metil timol y 1.0 micromole de azul de metil timol, solo se formaron 0.25 micromoles del complejo circonio - azul de metil timol, por lo tanto también 0.25 micromoles de hafnio fueron requeridas para reaccionar con el complejo circonio - azul de metil timol como lo muestra la curva C. Así que la relación de circonio - hafnio fue 1:1 en este caso una reacción blanqueadora o decoloradora similar fue también observada cuando el circonio fue agregado al complejo hafnio - azul de metil timol a un pH de 3 a 2, esto puede ser considerado como el efecto blanqueador o decolorador del circonio. Esta reacción decoloradora de hafnio es muy aplicada y requiere de nuevos estudios. Desde el punto de vista analítico una relación cuantitativa se ve entre el circonio, hafnio y el tinte y esa relación puede ser utilizada para desarrollar métodos de determinación de los dos metales y el tinte.

Puede recalarse que la decoloración de un complejo de circonio que tenga color con fluoruro ha sido muy usada para la microdeterminación de fluoruro y circonio.

La reacción de hafnio puede ser comparada con la del fluoruro pero con la ventaja de ser una reacción 1:1.

El circonio en presencia de exceso de azul de metil timol puede ser también titulado fotométricamente con una solución de hafnio o tinte.

Las siguientes observaciones pueden ayudar a entender la naturaleza de la reacción decolorante del hafnio. Se notó que

es indiferente el orden en el cual el hafnio o el azul de metil timol sean agregados al circonio en solución y aún así la reacción decoloradora del hafnio es la misma. También se notó que el mismo efecto blanqueador se llevó a cabo en un medio ácido 2.4 N de ácido clorhídrico sugiriendo que el anión del ácido no es incoloro, principalmente en la reacción decoloradora. Al agregar un exceso de hafnio al complejo circonio - azul de metil timol no hizo decrecer la absorbancia del tinte (440m μ) sugiriendo que el hafnio no parece tener reacción con el tinte a esta acidez y aunque el naranja de xilénol no forma un complejo con mucho color ni con hafnio ni con circonio en un medio 2.4 N de ácido perclórico, el hafnio con su reacción decoloradora o blanqueadora se observó también con ese tinte.

Basados en esta información tres interpretaciones deben ser consideradas:

- 1o. Una reacción de desplazamiento en el cual el hafnio desplaza al circonio del complejo con el tinte formado un complejo con menos color de sí mismo con el tinte.
- 2o. La formación de un complejo mezclado con menos color o con menos intensidad en el color de ambos metales y el tinte.
- 3o. La formación de complicados oxocomplejos mixtos de circonio y hafnio, los cuales pueden tener estabilidad al igual que el complejo de azul de metil timol.

La última interpretación parece más aceptable que las dos primeras pero se requiere su confirmación.

Resultados.-

Tanto naranja de xilenol como azul de metil timol son reactivos selectivos y sensitivos para circonio y hafnio, solo interfieren cargas altas de los iones metálicos, Tabla (12).

En trabajos prácticos, tanto circonio como hafnio son convenientemente coprecipitados con aluminio, titanio y - otros metales, los cuales no reaccionan con naranja de xilenol o azul de metil timol, en medio fuertemente ácido, semejante separación y determinación con naranja de xilenol subsecuentemente han sido aplicados a la determinación de cualqquiera de las dos trazas de circonio o hafnio en aleación a altas temperaturas. Juntos, circonio y hafnio en pequeñas cantidades pueden ser determinadas sin separación física. Es posible que la aproximación pueda ser aplicada a otros - reactivos cromogénicos de circonio y hafnio. Colores des--critos para naranja de xilenol y azul de metil timol juntos con calceína forman un complejo amarillo verdoso con circonio y hafnio en medio ácido fuerte.

(7) Determinación gravimétrica de circonio y hafnio.-

El ácido 1,3,5 bencentricarboxílico (trimésico), ácido 1,2,4, bencentricarboxílico (trimelítico) y el ácido 1,2,4, 5 bencentetracarboxílico (piromelítico) fueron propuestos - como nuevos reactivos para la determinación gravimétrica de circonio y hafnio. El bismuto (III) y el cerio (IV) son las únicas interferencias. Para diez determinaciones de circonio a un intervalo de 95% de confianza, los intervalos límites de confianza son de 0.30 a 0.33 mg. para 19.7 mg. de muestra para los tres reactivos. Para hafnio, los límites mínimos de confianza son de 0.28 mg. a 0.30 mg. para 17.1 mg de muestra.

Los precipitados contienen el reactivo molecular e iones circonil y hafnil en proporciones de uno a uno. Los datos de la descomposición térmica de los precipitados son - presentados en la figura (26).

Reactivo.-

Se prepara una solución stock de nitrato de circonio con ácido nítrico 1 N para prevenir la hidrólisis. El circonio fue determinado por precipitación con ácido mandélico.

Solución de nitrato de hafnio: En un crisol de níquel de 50 ml. se coloca una mezcla de 2 g. de óxido de hafnio, - 1 g. de carbón en polvo y 15 g. de peróxido de sodio.

El contenido fue calcinado y el crisol es inmediatamente cubierto, después de la fusión el crisol es colocado en un - recipiente de un litro y cubierto con 300 ml. de agua destilada. Se calentó y agregó aproximadamente de 20 a 25 ml. de ácido nítrico 12 N. La solución se filtró y la concentración total del ácido se mantuvo aproximadamente a 1 N, previniendo la hidrólisis. El contenido de hafnio es determinado por precipitación con ácido mandélico.

Solución del reactivo: Los ácidos 1,3,5 bencentricarboxílico (trimésico TMS), 1,2,4 bencentricarboxílico (trime_lítico TML) anhidro y el ácido 1,2,4,5 bencentetrecarboxíli_lco (piramelfítico PYM) son disueltos en agua destilada para preparar una solución al 2%.

Procedimiento.-

Fue tomada una alícuota de circonio o una solución de nitrato de hafnio, conteniendo de 10 a 50 mg. y suficiente ácido fue agregado para mantener una acidez total de 0.5 N a 0.8 N en un volúmen total de 100 ml. a la solución calien_{te} se le agrega lentamente de 10 a 30 ml. de solución reactiva al 2% revolviendo constantemente. El sistema fue subsecuentemente calentado a 80°C ó 90°C durante 20 minutos. Con PYM aparece inmediatamente una copiosa precipitación en frío, mientras que con TMS y TML el precipitado se separa lentamente y calentando. El precipitado blanco formado se mantuvo por casi media hora y filtrado en papel. Se lavó con solución de ácido nítrico al 1% y subsecuentemente dos veces con agua destilada, después se enjuagó, se seco y se pesó como ZrO_2 ó HfO_2 .

Los resultados representativos se muestran en las -- tablas (14) y (15). La tabla (16) presenta la interferencia de diversos iones.

Resultados.-

Los resultados del estudio de interferencia de los sistemas circonio - TMS, circonio - TML y el sistema PYM como -- también hafnio son iguales. Por lo menos las pruebas cualitativas mantienen la deducción mencionada. Como es evidente en la tabla (16), la mayoría de los cationes comunes no interfieren en el análisis cuando son agregados como iones cloruro o nitrato.

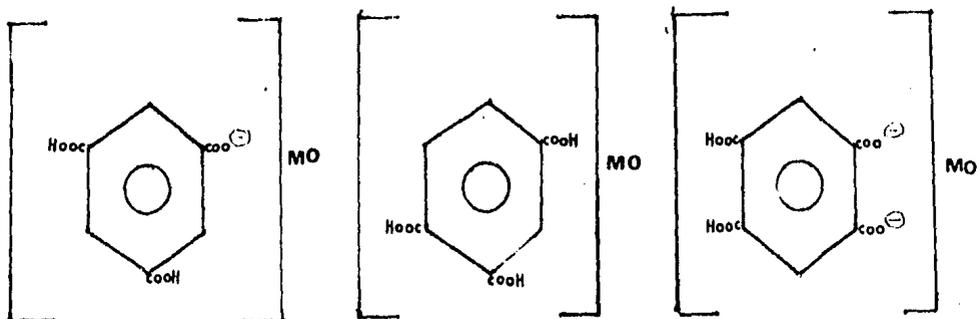
Los resultados representados aquí con 100 mg. dan la interferencia de un solo ión, sin embargo agregando un exceso del ión que interfiere no cambia los resultados. El bismuto (III) como tal no precipita con ninguno de los tres reactivos, pero cooprecipita a grandes cantidades en la presencia de circonio y hafnio. En la presencia de bismuto, una separación preliminar de sulfuro es necesaria. El cromo (IV) también precipita con circonio y hafnio. Estas pueden ser fácilmente evitadas por reducción a la forma iónica trivalente, el cual no interfiere en el análisis. Otros iones cuadrivalentes parecidos al titanio y torio no interfieren bajo estas condiciones, pero a valores altos de pH el torio es cuantitativamente precipitado por los reactivos. Grandes cantidades de cloruros, nitratos y acetatos no tienen ningún efecto ad--verso.

La tabla(17)presenta los resultados del efecto de las concentraciones del ácido clorhídrico, nítrico y sulfúrico en la precipitación de circonio - TMS, el efecto de acidez en los otros sistemas es casi idéntico.

El ácido clorhídrico y nítrico no daña el efecto cuando se presenta en concentraciones de 0.5 N ó 0.8 N. El ácido sulfúrico sin embargo no puede ser tolerado. Los resultados en su presencia son siempre bajos probablemente por causa de la formación de complejos del tipo $H_2[MO(SO_4)_2]$, los cuales -

experimentan descomposición hidrolítica dependiendo de las condiciones experimentales.

La figura (26) muestra las curvas de descomposiciones térmicas de los reactivos. TMS comienza a descomponerse lentamente alrededor de 300°C mientras que TML anhidro es justamente estable arriba de 325°C, el PYM es menos estable térmicamente y comienza a descomponerse a 165°C, sin embargo los tres se descomponen completamente entre 430°C y 515°C. Ningún exceso de reactivo interfiere en el análisis, si la ignición es llevada a cabo sobre esa temperatura, la primera pérdida de peso con los precipitados de circonio y hafnio empiezan entre 110 y 180°C como lo muestra la figura (27) y (28). En el caso de los precipitados de hafnio - TMS y hafnio - TML se forman componentes anhidros entre 400°C y 525°C y pierden un nivel de peso de 14%. Para los precipitados de circonio-TML y hafnio - PYM hay un tope similar entre 410°C y 500°C. Los precipitados de circonio - TMS y circonio - PYM no muestran evidencia de ninguna formación de tal compuesto intermedio. Las temperaturas de descomposición necesarias logran el nivel óxido de diferentes carboxilatos de circonio y hafnio que son comparados en la tabla (14) Un aumento en el número de grupos carboxilatos en el anillo bencénico tienen alguna interferencia en la temperatura de descomposición de los precipitados. Las composiciones de los precipitados de circonio y hafnio varían probablemente por la presencia de varios productos hidrolíticos y de absorción. Los experimentos indicaron que aún en las condiciones de cambio, tales como acidez y digestión, el precipitado no es puesto en una forma directamente pesable, pero en apropiado secado los precipitados corresponden a la composición siguiente, excluyendo las moléculas de agua asociada.



donde MO = H₂O Zr

De las tablas (14) y (15) es evidente que la precisión de los tres reactivos es casi la misma. Con el aumento de grupos de carboxilato parece generalmente incrementar el mínimo de temperatura requerido para obtener el nivel óxido de los precipitados. El incremento en las posiciones orto de los grupos carboxilatos tiene una influencia marcada en la velocidad de operación de los precipitados.

(A) Determinación espectrofotométrica de hafnio.-

Varios reactivos cromogénicos han sido utilizados en de terminaciones espectrofotométricas de hafnio.

Algunos métodos propuestos para el circonio indicaron la posibilidad de formación de un sulfato heteropolimérico y algunas especies envolviendo hafnio.

El método tiene dos partes como propósito: Suministrar existencia cualitativa de una ácido simple molibdohafnico - heteropolimérico o especies relativas y desarrollar un método espectrofotométrico cuantitativo para la determinación de hafnio basado en algún mecanismo de formación de su molibdato heteropolimérico.

Aparatos y reactivos.-

Todas las medidas espectrofotométricas están hechas, - ueando un Beckman - Zeromatic o Beckman con escala expandida con lectura directa de pH. La temperatura es controlada con un baño maría en conjunción con su termoregulador unitario.

Solución común de heptamolibdato de amonio al 5% (P/V) Na_2SO_4 al 10% (P/V) y ácido clorostanoso 0.025 M. Se prepara una solución común de hafnio (IV) de $\text{HfO}(\text{NO}_3)_2$ y se estandariza por precipitación del hidróxido con combustión a H_2O_2 .

Procedimiento recomendado.-

Preparación de la curva de calibración. Transferir 0, 0.5, 1.0, 3.0 y 5.0 ml. de una solución estandar conteniendo aproximadamente 1.0 mg/ml de hafnio a un recipiente de 150 ml adicionar 4.0 ml. de solución de Na_2SO_4 , ajustar el volumen a aproximadamente 35 ml. con agua y agregar 10 ml de solución de heptamolibdato de amonio. Ajustar el pH en cada recipiente

a 1.3, llevar la solución a un matraz volumétrico de 100 ml. y colocar el matraz a baño maría (45°C ± 0.5) por 90 minutos. Agregar por medio de jeringas hipodérmicas 5 ml. de ácido sulfúrico 1:1 y exactamente 10 segundos más tarde agregar 3 ml. de ácido cloroestanoico 0.025 M a la solución mientras -- está caliente. Diluir hasta la marca de la mezcla y leer la absorbancia a 725 m μ 20 minutos después de la adición del - reductor usando agua destilada como referencia. Construir - una curva de calibración de absorbancia contra concentración.

Procedimiento general.-

Disolver la muestra que va a ser analizada para hafnio y tratar la solución resultante para eliminar interferencias iónicas. Concentrar la solución resultante a aproximadamente 30 ml. Ajustar la cantidad de sulfato presente entre 225 mg. y 475 mg. agregando solución de sulfato de sodio. Agregar 10 ml. de solución de heptamolibdato de sodio al 5% (P/V) y proceder de acuerdo a la curva de calibración empezando - con el ajuste del pH.

Efectos de variables experimentales.-

Estudios preliminares indicaron que la reducción de especies heteropoliméricas serán necesarias si el método tuviera suficiente sensibilidad. El espectro de absorción de la especie reducida exhibe un máximo a 725 m μ y todas las medidas están hechas a esta longitud de onda.

Temperatura.-

Soluciones muestras que contienen hafnio y blancos son tratadas idénticamente. A los recipientes de 150 ml. se les agregan 2 ml. de solución estándar de hafnio, 5 ml. de solu-

ción de sulfato de sodio al 10%, 25 ml. de agua y 10 ml. de solución de heptamolibdato de amonio al 4%. El pH es ajustado a 1.3 con ácido sulfúrico 1:1 y la solución es transferida a un matraz volumétrico de 100 ml. y colocada en baño maría a diferentes temperaturas indicadas en la figura (29).

La absorbancia fue leída después de un lapso de cinco minutos.

El interés en la sensibilidad y precisión requiere elevación de la temperatura del baño a 45°C por lo menos 1 hora.

- p H - .-

El pH óptimo será seleccionado como aquel que muestre un máximo en diferencia de absorbancia entre una serie de muestras que contienen hafnio y una serie de blancos no conteniendo hafnio. Los datos muestran que el intermediario reductible es mejor formado en el intervalo de pH de 1.25 a 1.40

Concentración de molibdato: Se encontró que 10 ml. de una solución de heptamolibdato al 5% fue óptima para las determinaciones figura (30).

Estabilidad de complejos no reducidos.-

Es necesario averiguar la estabilidad de los complejos heteropolímeros no reducidos en presencia de ácido sulfúrico concentrado. Para este estudio las diferencias en absorbancia fueron observadas como una función del tiempo entre la adición del ácido sulfúrico y el reductor. 10 segundos fueron escogidos como tiempo óptimo entre la adición del reactivo y el paso de reducción.

Estabilidad de complejos reducidos.-

La absorbancia de una solución reducida que contiene hafnio fue estudiada como una función del tiempo después de la reducción a 725 m μ . El matiz azul final muestra ser estable por una hora con una ligera sensibilidad máxima entre 5 y 30 minutos. Un tiempo intermedio de 20 minutos fue escogido para hacer subsecuentes lecturas de absorbancia final.

Concentración de ácido sulfúrico.-

Si la reducción de la solución con ácido clorostanoso es hecha inmediatamente después de que el complejo es formado - bajo las condiciones apropiadas, la mayoría de la absorbancia 725 m μ será debida al exceso de molibdato isopolímero reducido presente. La adición de suficiente ácido sulfúrico prevendrá la reducción de este exceso a un azul, pero también destruirá el complejo heteropolímero reducido que contiene hafnio. La velocidad de destrucción del último sin embargo, es mucho menor que la velocidad de conversión del exceso de especies isopolímeras a sustancias no reducibles. Un volúmen de 5 ml. de ácido sulfúrico 1:1 fue seleccionado.

Naturaleza y concentración de reductores.-

Varios agentes reductores leves fueron sustituidos por ácido clorostanoso, en el procedimiento establecido el (sulfito de sodio del ácido 1-amino-2-naftol-4-sulfónico) y el ácido L-ascórbico dan productos de reducción de color azul pálido. El hierro (II) actúa más rápidamente, pero el color fue ligeramente más intenso. El ácido hipofosfórico se comportó similar al ácido 1-amino-2-naftol-4-sulfónico y el ácido ascórbico. El clorhidrato de hidroxilamina falla para reducir una -

solución que contiene hafnio. Clorhidrato de hidrazina y ácido clorostanoso dan los mejores resultados, sin embargo el color azul en la solución de hidrazina llega a ser verde oscuro después de 8 a 10 minutos; y el blanco correspondiente -- cambió de color azul pálido a amarillo naranja aproximadamente al mismo tiempo.

Sobre estas bases, el ácido clorostanoso fue escogido -- como el reductor más satisfactorio y 3 ml. de una solución 0.025 M fue seleccionada para el uso final.

Procedimiento según la ley de Lamber y Beer's.-

El sistema sigue a la ley de Lamber y Beer's sobre el intervalo aproximado de 8 a 50 ppm de hafnio. La diferencia en las concentraciones bajo los límites más bajos es causada probablemente por la conversión incompleta del ión metálico a las especies absorbantea. El límite más alto se acerca al límite de absorbancia de nuestro instrumento. La absorbancia molar del complejo fue calculada para ser de 6.7×10^3 l/mol/cm.

Efecto de diversos iones.-

Los resultados de este estudio son mostrados en la tabla (19). Los iones investigados fueron considerados tolerables en el nivel de concentración si la absorbancia de una solución estandar de hafnio fuera afectada no más del 2%. Los precipitados insolubles fueron formados con Ag^+ , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} , bajo condiciones usadas o por reducción prevenida o por formación reducida de los mismos complejos: HSO_4^- , PO_4^{3-} , VO_3^- , citrato, NO_2^- y tartratos interfieren seriamente.

ESTADOS DE OXIDACION Y ESTEREO-QUIMICA DEL TITANIO

ESTADO DE OXIDACION	NUMERO DE COORDINACION	GEOMETRIA	EJEMPLOS
Ti ⁻¹	6	octaédrica	Ti(dipy) ₃ ⁻
Ti ⁰	6	octaédrica	Ti(dipy) ₃ ⁻
Ti ^{III} , d ²		complejo	(η -C ₅ H ₅) ₂ Ti (η -C ₅ H ₅) ₂ Ti(CO) ₂
	6	octaédrica	TiCl ₂
	6	octaédrica	TiF ₆ ³⁻ , [Ti(H ₂ O) ₆] ³⁺ TiCl ₃ ·3THF
Ti ^{III} d ¹	4 ^a	tetraédrica	TiCl ₄
Ti ^{IV} d ⁰		complejo	(η -C ₅ H ₅) ₂ TiCl ₂
	5	TBP distorsionada	K ₂ Ti ₂ O ₅
		Pirámide cuadrada	TiO(ACAC) ₂ (?)
		?	TiX ₄ NMe ₃
	6 ^a	octaédrica	TiF ₆ ²⁻ , Ti(acac) ₂ Cl ₂ [(Cl ₃ PO)TiCl ₄] ₂ , [Ti(OC ₂ H ₅) ₄] ₄ , TiO ₂
	7	Tipo ZrF ₇ ³⁻	[Ti(O ₂)F ₅] ³⁻
	8	dodecaédrica	TiCl ₄ (dimetilarsina) ₂

^a = estados más comunes

TABLA 2

ESTADO ESPECTROSCOPICO BASAL



ESTADO DE OXIDACION	CONFIGURACION	ION LIBRE	EN Oh	EN Td	
Ti (IV)	d^0	$1S$	$1a_{1g}$	$1A_1$	Principalmente - ácido, forma compuestos covalentes, aniones complejos y el ión - titanilo.
Ti (III)	d^1	$2D$	$2e_g$	$2E$	Básico, su química en solución y sus sales corresponden al ión -- $(TiH_2O_6)^{3+}$, el cual es colorido y paramagnético.
Ti (II)	d^2	$3F$	$3e_g$	$3A_2$	Solamente se encuentra en ausencia de agua.

Estados inferiores: Ti(0) en el Ti (Dipi)₃

Ti (-1) en el Ti (Dipi)₃

	FORMULA MOLECULAR	LIMITE DE IDENTIFICACION	mg
ACIDO ARSONICO.-			
ACIDO ACETARSONILICO	$\text{CH}_3\text{-COHN} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{AsO}(\text{OH})_2$	257.02	0.016
ACIDO ARSONILICO	$\text{H}_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{AsO}(\text{OH})_2$	217.03	0.06
ACIDO M. BENZOARZONICO	$\text{HO}_2\text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{AsO}(\text{OH})_2$	246.01	0.016
ACIDO BIFENIL ARZONICO	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{AsO}(\text{OH})_2$	278.04	0.032
ACIDO 3 CLOROARSONILICO	$\text{Cl}(\text{NH}_2) - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{AsO}(\text{OH})_2$	251.47	0.024
ACIDO 3.5 DICLOROARSONILICO	$\text{Cl}_2(\text{NH}_2) \text{C}_6\text{H}_2 - \text{AsO}(\text{OH})_2$	285.92	0.024
ACIDO 3.5 DINITRO 4 HIDROXI-BENZOARZONICO	$\text{OH}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_2 - \text{AsO}(\text{OH})_2$	308.00	0.024
ACIDO 4 METIL BENZOARZONICO	$\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{AsO}(\text{OH})_2$	216.03	0.024
ACIDO 3 METIL 4 HIDROXIBENCEN ARZONICO	$\text{CH}_3(\text{OH}) - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{AsO}(\text{OH})_2$	232.03	0.024
ACIDO 3 NITROARSONILICO	$\text{NH}_2(\text{NO}_2) \text{C}_6\text{H}_3 - \text{AsO}(\text{OH})_2$	262.03	0.024
ACIDO FENIL GLICIN ARSONICO	$\text{HO}_2\text{C} - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{AsO}(\text{OH})_2$	275.04	0.024
ACIDO SALICIL ARSONICO	$\text{HO}_2\text{C}(\text{OH}) \text{C}_6\text{H}_3 - \text{AsO}(\text{OH})_2$	262.01	0.016
ACIDO 3 NITRO 4 HIDROXIBENCEN ARSONICO	$\text{NO}_2(\text{OH}) \text{C}_6\text{H}_3 - \text{AsO}(\text{OH})_2$	263.01	0.016

=====

TABLA No. 3

TOLERANCIA DE IONES QUE INTERFEREN

TABLA 4

I O N	AGREGADO COMO	LIMITE DE CONCENTRACION PPM	
		Na ₂ S ₂ O ₄ Ausente	Na ₂ S ₂ O ₄ Presente
Al ³⁺	Al(NO ₃) ₃	350	350
Ag ⁺	AgNO ₃	0	0
Ba ³⁺	Bi(NO ₃) ₃	2	0
Ca ²⁺	Ca(NO ₃) ₂	20	20
Ce ³⁺	Ce(NO ₃) ₃	20	20
Co ²⁺	Co(NO ₃) ₂	25	25
Cr ³⁺	Cr(NO ₃) ₃	0.1	0.1
Cu ²⁺	Cu(NO ₃) ₂	5	0
F ⁻	KF	10	10
Fe ³⁺	Fe ₂ (SO ₄) ₃	0	250
Hg ²⁺	HgCl ₂	10	0
MoO ₄ ²⁻	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	0.1	0.1
Ni ²⁺	Ni(NO ₃) ₂	25	25
Pb ²⁺	Pb(NO ₃) ₂	10	10
Sb ³⁺	SbCl ₃	100	0
SeO ₃ ²⁻	Na ₂ SeO ₃	20	0.1
SiO ₃ ²⁻	Na ₂ SiO ₃	500	500
Sn ⁴⁺	SnCl ₄	1	1
Th ⁴⁺	Th(NO ₃) ₄	20	20
UO ₂ ²⁺	UO ₂ (OAc) ₂	1	1
VO ₂ ²⁺	VOCl ₂	0.1	0.1
WO ₄ ²⁻	Na ₂ WO ₄	0.1	0.1
ZrO ²⁺	ZrOCl ₂	400	400
Citrato	Acido Citrico	2500	2500
Oxalato	Acido Oxálico	500	500
Tartrato	Acido Tartárico	500	500

=====

EFFECTO DE pH EN COLOR

DESARROLLO DEL COMPLEJO TITANIO - TIRON

pH	ABSORBANCIA A 420 nm	E F E C T O
4.0	- 0 -	Turbidez y precipitación después $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$
4.5	- 0 -	Turbidez por 120 minutos después $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$
4.8	- 0 -	Turbidez por 70 minutos después $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$
5.0	0.186	
5.1	0.194	
5.2	0.204	
5.3	0.204	
5.4	0.206	
5.5	0.206	
5.6	0.204	Máximo color permanente después de 30 minutos.
6.0	- 0 -	No se desarrolló color máximo en 60 minutos.

Cada 50 ml. de solución prueba contiene 50 mg. de titanio - estandar.

=====

TABLA 6

ABSORBANCIA DE DIVERSOS IONES CON TIRON
EN SOLUCION DE ACIDO OXALICO

ION	ORIGEN	CANTIDAD		ABSORBANCIA A 420 nm	EQUIVALENTE A TITANIO mg
Aluminio (III)	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	1000	10.0	0.000	0.0
Calcio (II)	$CaCO_3$	1000	10.0	0.000	0.0
Cromo (III)	$CrCl_3 \cdot 6H_2O$	250	2.5	0.000	0.0
		300	3.0	0.004	1.0
		400	4.0	0.005	1.2
		1000	10.0	0.014	3.4
		3000	30.0	0.000	0.0
		10000	100	0.000	0.0
Cobalto (II)	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	1000	10	0.000	0.0
Cobre (II)	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	1000	10	0.000	0.0
Hierro (III)	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	1000	1000	0.000	0.0
Magnesio (II)	MgO	1000	10	0.000	0.0
Manganeso (II)	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	1000	10	0.000	0.0
Molibdeno (VI)	MoO_3	30	3.0	0.000	0.0
		40	4.0	0.004	1.0
		100	1.0	0.009	2.2
		1000	10	0.098	23.9
Nikel (II)	NiO	1000	10	0.000	0.0
Niobio (V)	Nb metal	25	2.5	0.000	0.0
		30	3.0	0.002	0.5
		100	1.0	0.016	3.9
		1000	10	0.119	29.0
Silicio (IV)	$Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$	1000	10	0.000	0.0
Tantalo (V)	Ta_2O_5	25	2.5	0.000	0.0
		30	3.0	0.002	0.5
		100	1.0	0.008	1.9
		1000	10	0.071	17.3
Estaño (II)	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	1000	10	0.000	0.0
Tungsteno (VI)	$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	400	4.0	0.000	0.0
		500	5.0	0.003	0.7
		1000	10	0.013	3.2
Vanadio (V)	NH_4VO_3	400	4.0	0.000	0.0
		500	5.0	0.002	0.5
		1000	10	0.005	1.2
Zinc (II)	Zn metal	1000	10	0.000	0.0
Circonio (IV)	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	1000	10	0.000	0.0

TABLA 7

DETERMINACION DE TITANIO EN MATERIALES ESTANDAR
DE REFERENCIA NBS

SRM No	Material	Muestra peso en gramo	NBS Certificado	% de titanio por método de tirón	Diferencia
4i	Hierro molde	0.1	0.026	0.027	+0.001
7g	Hierro molde	0.1	0.044	0.044	0.000
19g	Acero A.QH	0.1	0.027	0.027	0.000
170a	Acero B.O.H.	0.1	0.281	0.0279	-0.002
69a	Bausita	0.5	1.68	1.72	+0.04
29a	Mineral, Magnetita, Hierro	0.1	0.09	0.09	0.00
76	Alumina refractoria	0.1	1.32	1.31	-0.01
104	Burned magnesita	0.5	0.018	0.020	+0.002
99	Feldspar	0.5	0.010	0.010	0.00
97	Flintclay	0.5	1.43	1.45	+0.02
81	Arena de cristal	0.5	0.057	0.057	0.000

TABLA 8

USO DEL COMPLEJO FERRICO - EDTA
(Absorbancia a 430 m μ)

TiO ₂ mg/250ml	Fe Ausente	10mg Fe Presente	Absorbancia esperada pa ra Hierro - EDTA	Absorbancia des pués de la co-- rrección para - Hierro - EDTA
0.02	0.050	0.124	0.062	0.062
0.04	0.093	0.175	0.063	0.113
0.06	0.139	0.215	-	0.153
0.10	0.220	0.308	0.060	0.246

=====

TABLA 9

DETERMINACION DE TITANIO EN PRESENCIA DE HIERRO
Absorbancia a 430 m μ .

TiO ₂ (mg/50ml)	Fe Ausente	10 mg de Fe presente Hierro - EDTA
0.02	0.050	0.050
0.04	0.093	0.095
0.06	0.139	0.140
0.10	0.220	0.220

=====

EFFECTO DE DIVERSOS IONES EN LA DETERMINACION DE CIRCONIO

I O N	EXCESO MOLAR	INTERFERENCIA %	I O N	EXCESO MOLAR	INTERFERENCIA %
Ag	500	+ 128	NO_3^-	500	- 0 -
	50	+ 5.8	PO_4^{3-}	500	opaco
	5	- 0 -	- 0 -	50	opaco
Al	500	+ 100	- 0 -	5	- 62
	50	+ 82	SO_4^{2-}	500	+ 2.5
	5	+ 22	Mg	600	- 9.0
Be	500	- 0 -	- 0 -	50	- 1.0
Be	500	- 9.2	Mn	500	- 55
	50	- 2.5	- 0 -	50	+ 1.0
	5	- 0 -	Na	500	- 0 -
Bi	500	apagar	NH_4^+	500	- 2.0
	50	apagar	Ni	500	- 19
	5	- 5.0	- 0 -	50	- 5
Ca	500	- 0 -	Pb	500	+ 16
Cd	500	+ 25	- 0 -	50	+ 3
	50	+ 12	Sn (IV)	500	- 13
	5	- 0 -	- 0 -	50	- 4
Ce (III)	500	apagado	Sr	500	+ 85
	50	apagado	- 0 -	50	- 4.2
	5	+ 5.0	Te (IV)	500	- 56
Co (II)	500	- 5.0	- 0 -	50	- 14
Cr (III)	500	opaco	- 0 -	5	- 5
	50	- 41	Th	500	+ 112
	5	- 4	- 0 -	50	+ 83
Cu (II)	500	opaco	- 0 -	5	+ 7.5
	50	opaco	Tl	500	- 16
	5	- 20	- 0 -	50	- 45
Fe (III)	500	opaco	Tl	500	+ 47
	50	opaco	- 0 -	50	+ 11
	5	opaco	- 0 -	5	+ 4.5
Hg (I)	500	+ 5	UO_2^{2+}	500	+ 6.5
K	500	+ 2	- 0 -	50	+ 1.0
La	500	- 3	Zn	500	- 4.0
MoO_4^{2-}	500	- 78	AsO_4^{3-}	500	- 41.6
	50	- 25	- 0 -	50	- 4.0
	5	- 5			...

EFFECTO DE OTRAS SUSTANCIAS

ELEMENTO	CANTIDAD	BLANCO	5g. Zr	OBSERVACIONES
Hf	0.005	+ 40.0	+ 10	Fluorescente 0.125 g/SC div.
Sb	0.001	+ 8.6	+ 4.9	" 0.12 " "
Sn	0.001	+ 9.0	+ 10.2	" 0.11 " "
Al	1.0	+ 25.4	+ 10	" 39 " "
Ga	0.01	+ 5.6	+ 3.3	" 18 " "
In	1.00	+ 2.2	+ 1.6	" 450 " "
Tl	1.00	+ 3.7	+ 2.0	" 270 " "
B	1.00	+ 1.8	+ 3.3	" 560 " "
Th	1.00	+ 1.9	0.0	" 530 " "
W	0.01	- 2.2	- 11	Color amarillo cuando se - agrega flavona
Mo	0.1	- 1.1	- 2.1	" " " "
Nb	0.01	- 12.1	- 62.3	" " " "
Ta	0.01	- 0.3	- 5.6	" " " "
Bi	0.1	- 4.1	- 15.2	" " " "
Ge	1.00	+ 8.9	- 50.8	" " " "
Co	1.00	0.0	- 3.9	Color rosado tenue
Ni	1.00	- 1.3	- 0.5	Color verde tenue
Cu	1.00	- 1.9	- 2.0	Color azul tenue
U	1.00	+ 3.9	- 4.4	Color amarillo tenue
Ce	0.01	+ 3.0	- 35.9	Muy turbio a causa de Cr ₂ (SO ₄) ₂
Si	1.00	+ 3.1	- 2.1	
Ba	1.00	+ 2.1	- 11.0	Turbio
Sr	1.00	+ 3.0	- 3.7	Ligera turbidez
Au	1.00	+ 32.5	- 6.0	Precipita oro elemental
Ag	1.00	+ 6.2	+ 3.6	
Tl	0.01	+ 0.7	- 2.6	
Sc	1.00	+ 4.8	- 8.2	Color amarillo cuando se agrega flavona
La	1.00	- 1.9	- 0.1	
Y	1.00	0.0	- 4.3	
V (+S)	1.00	0.0	- 6.2	Amarillo brillante en H ₂ SO ₄ concentrado
Se	1.00	+ 1.2	- 2.2	
P	1.00	+ 0.5	- 81.4	
F	1.00	+ 2.2	- 0.8	

=====

TABLA 12

METALES QUE PRESENTAN COLOR AL REACCIONAR CON NARANJA DE XILENOL Y
AZUL DE METIL TIMOL EN MEDIO ACIDO (1.0 - 0.7 pH ; HClO₄)

	NARANJA DE XILENOL	AZUL METIL TIMOL	ENMASCARADO POR
BISMUTO	ROJO	ROJO VIOLETA	CLORURO
HIERRO (III)	ROJO MORADO	AZUL	ACIDO ASCORBICO
ESTAÑO (IV)	ROJO (CALIENTE)	ROJO (CALIENTE)	FLUORURO
CIRCONIO	ROJO	ROJO	FLUORURO H ₂ O ₂
HAFNIO	ROJO	ROJO	FLUORURO
TORIO	ROJO	ROJO	FLUORURO
NIOBIO	ROJO (CALIENTE)	ROJISO (CAL)	FLUORURO
MOLIBDENO	ROJISO (CALIENTE)	ROJISO (CAL)	H ₂ O ₂
VANADIO	ROJISO	ROJISO	
TANTALO	ROJO	AZUL VIOLETA	FLUORURO

=====

ALGUNAS PROPIEDADES DE LOS COMPLEJOS DE CIRCONIO Y HAFNIO CON NARANJA DE XILENOL Y AZUL DE METIL TIMOL

	Naranja de Xilenol		Azul de Metil Timol	
	$pK_1 = 2.6$	$pK_2 = 3.2$	$pK_{1-3} = 4.5$	$pK_4 = 7.2$
	$pK_3 = 6.4$	$pK_4 = 10.5$	$pK_5 = 11.2$	$pK_6 = 13.4$
	$pK_5 = 12.3$			
	CIRCONIO	HAFNIO	CIRCONIO	HAFNIO
λ máxima m μ	535	530	580 600	570 590
Color óptimo Desarrollado	HClO ₄ 0.5 - 1.0 N	HClO ₄ 0.2 - 0.4 N	HClO ₄ 0.3 - 1.2 N	0.001 N pH3
Constante forma ción K Complejo 1:1	4.0×10^7 en HClO ₄ 0.8 N	3.2×10^6 en HClO ₄ 0.3 N	10×10^5 en HClO ₄ 1.0 N	
Absortividad Molar	24,200 en HClO ₄ 0.8 N	15,700 en HClO ₄ 0.2 N	21,700 en HClO ₄ 1.0 N	18,700 pH3
Sensibilidad log I ₀ /I = 0.001 μ g/cm ²	0.004	0.011	0.004	0.010
Color del Complejo	Rojos	Rojos	Rojos (1:1) Violeta (2:1)	Rojos (1:1) Violeta (2:1)
Enmascarado por	EDTA, F ⁻ ₂ O ₂ Citrate, Fosfato	EDTA, F ⁻ Citrate Fosfato	EDTA, F ⁻ , H ₂ O ₂ Citrate, Fosfato	EDTA, F ⁻ , Ci- trate, Fosfa- to.

TABLA 13

TABLA 14

DETERMINACION DE CIRCONIO.-

g. de Circonio fundido ZrO_2	g. presentes de ZrO_2	Diferencia g.
-----------------------------------	----------------------------	------------------

PRECIPITACION CON ACIDO TRIMESICO

0.0060	0.0062	0.0002
0.0124	0.0124	0.0000
0.0195	0.0197	0.0002
0.0400	0.0394	0.0006
0.0790	0.0788	0.0006

PRECIPITACION CON ACIDO TRIMELITICO

0.0196	0.0197	0.0001
0.0396	0.0394	0.0002
0.0591	0.0591	0.0000
0.0790	0.0788	0.0002
0.0985	0.0986	0.0001

PRECIPITACION CON ACIDO PIROMELITICO

0.0024	0.0024	0.0000
0.0038	0.0036	0.0002
0.0049	0.0049	0.0001
0.0070	0.0072	0.0002
0.0093	0.0096	0.0003

Para 10 determinaciones el límite de confianza es 95%

Acido Trimésico \pm 0.33 mg. para 19.7 mg.

Acido Trimélico \pm 0.30 mg. para 19.7 mg.

Acido Pyromelítico \pm 0.15 mg. para 9.6 mg.

TABLA 15

DETERMINACION DE HAFNIO.-

g. de HFO ₂ fundido	g. de HFO ₂ presente	Diferencia g.
-----------------------------------	------------------------------------	------------------

PRECIPITACION CON ACIDO TRIMESICO

0.0173	0.0171	0.0002
0.0343	0.0342	0.0001
0.0509	0.0513	0.0006
0.0692	0.0684	0.0008
0.1372	0.1368	0.0004

PRECIPITACION CON ACIDO TRIMELICO

0.0170	0.0171	0.0001
0.0344	0.0342	0.0002
0.0510	0.0513	0.0003
0.0680	0.0684	0.0004
0.1375	0.1368	0.0007

PRECIPITACION CON ACIDO PIROMELITICO

0.0169	0.0171	0.0002
0.0345	0.0342	0.0003
0.0508	0.0513	0.0005
0.0688	0.0684	0.0004
0.1372	0.1368	0.0004

Para 10 determinaciones límite de confianza a 95% de intervalo de confianza para 17.1 mg.

Acido Trimésico \pm 0.30 mg.

Acido Triméltico \pm 0.78 mg.

Acido Piromelitico \pm 0.20 mg.

TABLA 16

DETERMINACION DE CIRCONIO CON ACIDO TRIMESICO EN PRESENCIA DE DIVERSOS IONES.

ION AGREGADO	g. ZrO ₂ OBTENIDO	DIFERENCIA g.
Cu ⁺²	0.0392	0.0002
Ba ⁺²	0.0396	0.0002
Ca ⁺²	0.0397	0.0003
Mg ⁺²	0.0391	0.0003
Be ²⁺	0.0392	0.0002
Zn ⁺²	0.0391	0.0003
Cd ²⁺	0.0395	0.0001
Hg ⁺¹	0.0390	0.0004
Hg ⁺²	0.0393	0.0001
Pb ⁺²	0.0396	0.0002
Bi ⁺³	0.0504	0.0110
Mn ⁺²	0.0393	0.0001
Co ⁺²	0.0393	0.0002
Ni ⁺²	0.0392	0.0001
Fe ⁺³	0.0395	0.0000
Al ⁺²	0.0394	0.0002
Cr ⁺³	0.0396	0.0003
Ce ⁺³	0.0391	0.0059
Ce ⁺⁴	0.0453	0.0003
Th ⁺⁴	0.0397	0.0004
VO ⁺²	0.0390	0.0002
UO ₂ ⁺	0.0396	

=====

TABLA 17

EFFECTO DE LA CONCENTRACION DE ACIDO EN LA PRECIPITACION DE
CIRCONIO POR TRIMESICO

HCL N	HNO ₃ N	H ₂ SO ₄ N	ZrO ₂ g
0.2			0.0444
0.6			0.0445
0.8			0.0442
2.0			0.0440
	0.2		0.0441
	0.6		0.0444
	0.8		0.0443
	2.0		0.0440
		0.2	0.0435
		0.6	0.0430
		0.8	0.0385
		2.0	0.0368

TABLA 18

TEMPERATURA DE DESCOMPOSICION DE CARBOXILATO DE CIRCONIO
PRECIPITADO POR CONVERSION A OXIDO

<u>Precipitados</u>	<u>Temperatura °C alcanzada óxido rojo</u>
Benzoato de Circonio	500
Pytalato de Circonio	550
Trimesitato de Circonio	730
Trimelitato de Circonio	670
Pyromelitato de Circonio	700
Trimesitato de Hafnio	655
Trimelitato de Hafnio	645
Pyromelitato de Hafnio	645

ELECTRO DE DIVERSOS IONES
 ++++++

ION	AGREGADO COMO	CONCENTRACION AGREGADA PPM	CONCENTRACION PERMITIDA PPM
Al ³⁺	Al ₂ (SO ₄) ₃	100	100
NH ₄ ⁺	NH ₄ Cl	100	100
BO ₃ ³⁻	H ₃ BO ₃	100	100
Br ⁻	NaBr	100	100
ClO ₃ ⁻	KClO ₃	100	100
ClO ₄ ⁻	KClO ₄	100	100
Cl ⁻	NaCl	100	100
Ca ²⁺	CaCl ₂	100	75
Cr ³⁺	Cr(NO ₃) ₃	100	25
Cu ²⁺	Cu(SO ₄)	100	0
Cn ⁻	KCN	100	0
Fe ²⁺	Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂	100	0
Fe ³⁺	FeCl ₃ (+HCl)	100	0
F ⁻	NaF	100	0
I ⁻	KI	100	50
IO ₄ ⁻	KIO ₄	100	0
C ₂ O ₄ ²⁻	H ₂ C ₂ O ₄	100	0
Mn ²⁺	MnSO ₄	100	25
Ni ²⁺	Ni(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂	100	50
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	100	100
Pa ⁵⁺	KH ₂ PO ₄	100	0
SCN ⁻	KSCN	100	75
Th ⁴⁺	Th(NO ₃) ₄	100	100
W ⁶⁺	Na ₂ WO ₄	100	0
Zn ²⁺	ZnSO ₄	100	100
Zr ⁴⁺	ZrOCl ₂	100	0

=====

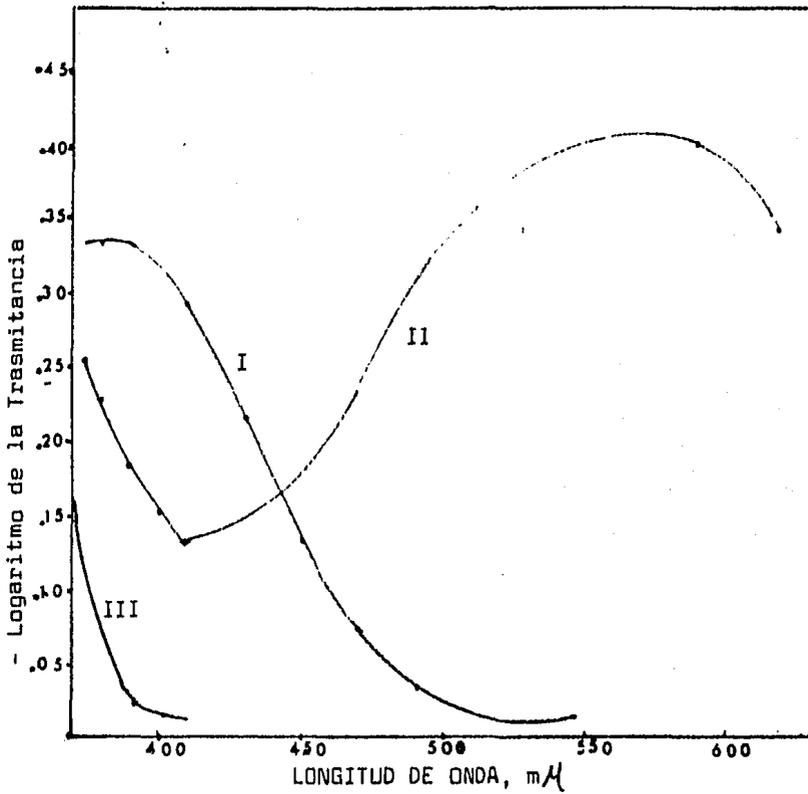


Fig.1 Espectro de Transmancia
 Reactivo Disodio-1,2-dihidroxibenceno-3,5 disulfonato
 I. 1 ppm Ti^{4+} + reactivo II. 5 ppm Fe^{3+} + reactivo.
 III. 500 ppm ditionito de sodio

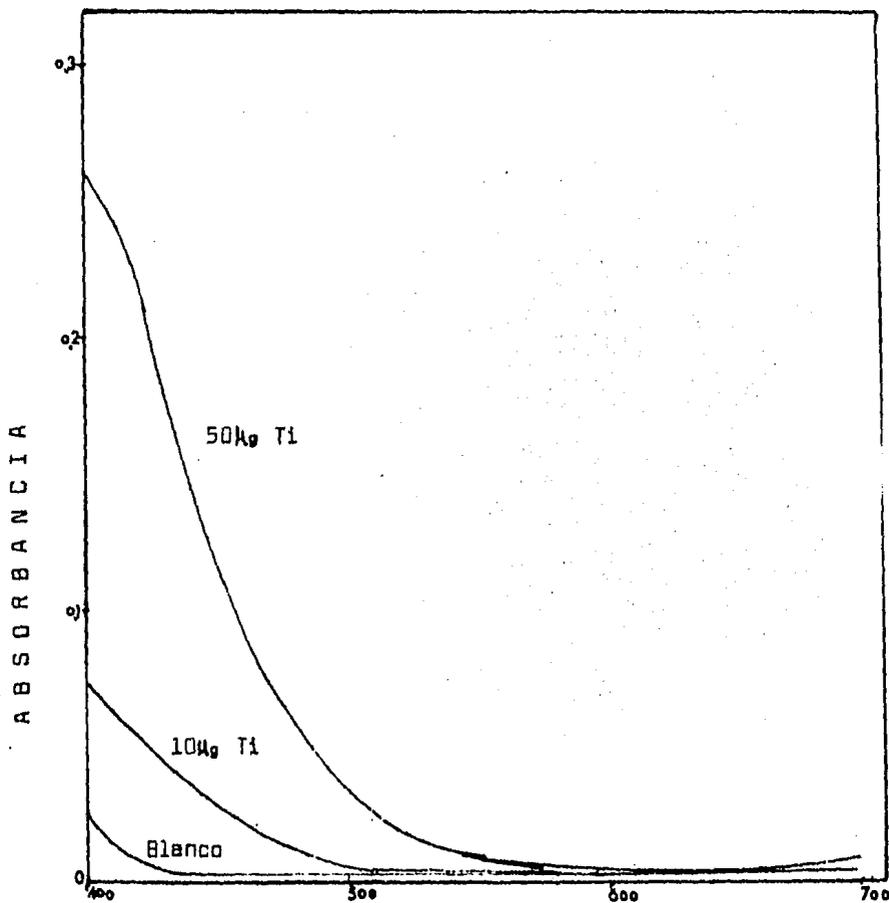


Fig. 2 LONGITUD DE ONDA mμ
Absorbancia espectral del complejo titanio - tirón en
solución de ácido oxálico

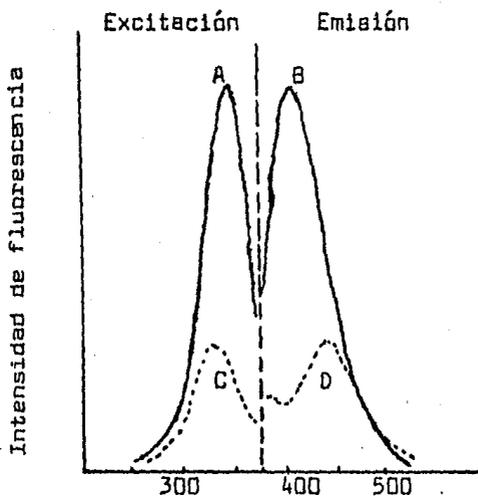


Fig. 3 LONGITUD DE ONDA m μ

Espectro de emisión y excitación
del reactivo y complejo de Cir-
conio a pH 5.5.

- A Zr + reactivo. Excitación medida a 342 m μ
- B Zr + reactivo. Emisión medida a 406
- C Reactivo solo. Excitación medida a 332
- D Reactivo solo. Emisión medida a 442

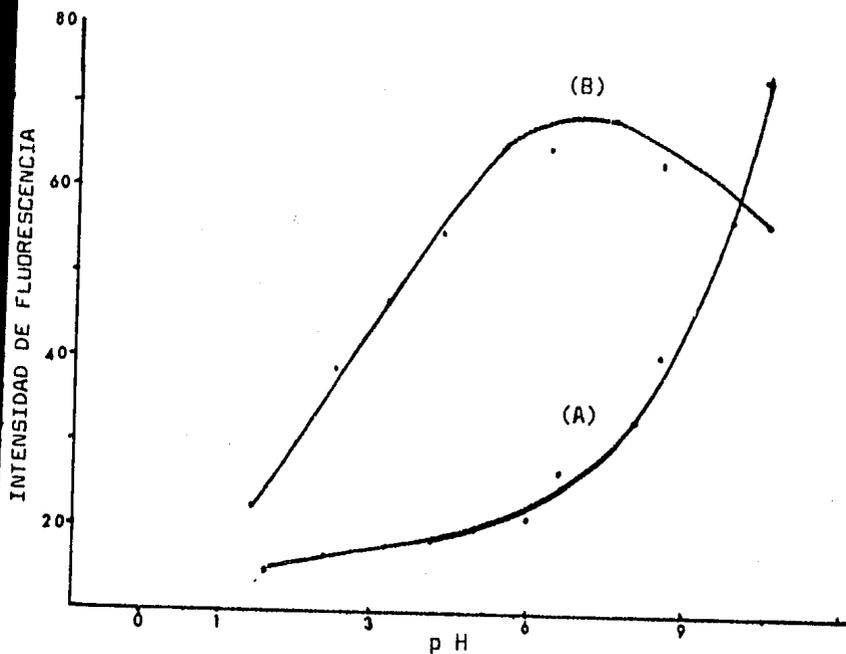


Fig. 4 Efecto del pH en la intensidad de fluorescencia (350/405 m μ)
(A) un solo reactivo y (B) complejo de Circonio

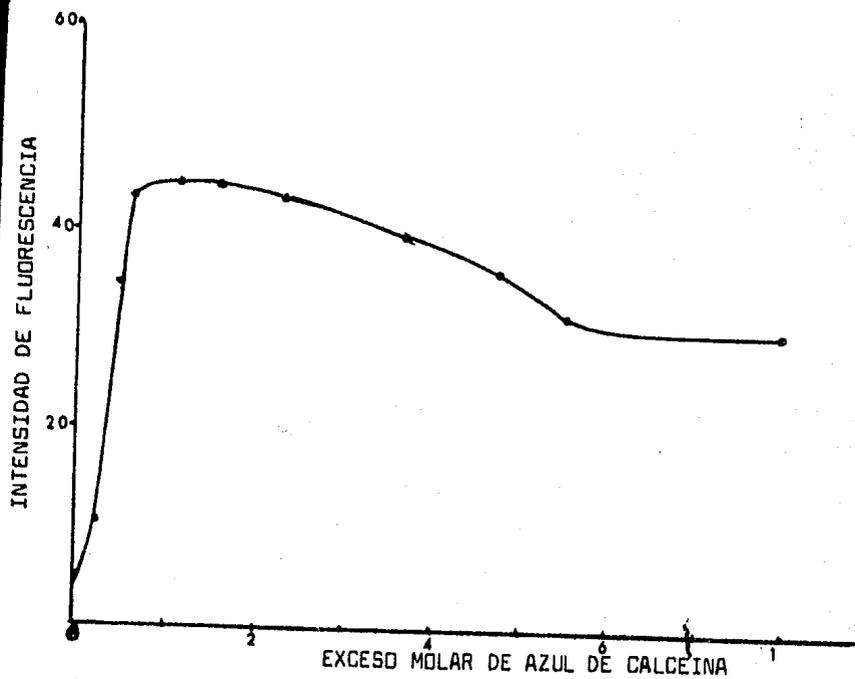


Fig. 5 Efecto en la intensidad de fluorescencia (350/405 m μ) del exceso de la variante molar del reactivo (corregido por la fluorescencia del reactivo)

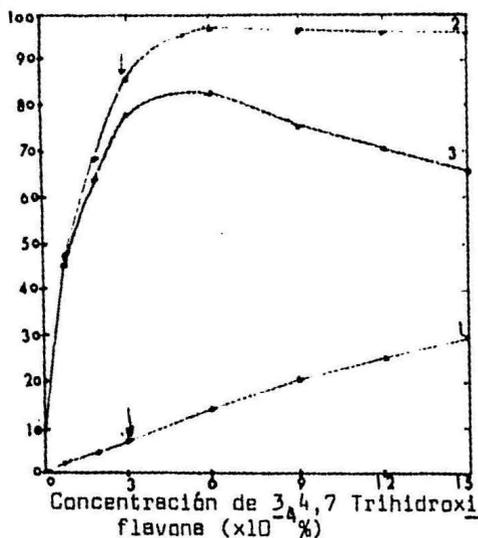


Fig. 6 Efecto de la concentración de 3,4,7 Trihidroxiflavona

1. Blanco
2. 5 g de Zr estándar
3. 5 g de Zr estándar corregido por el blanco

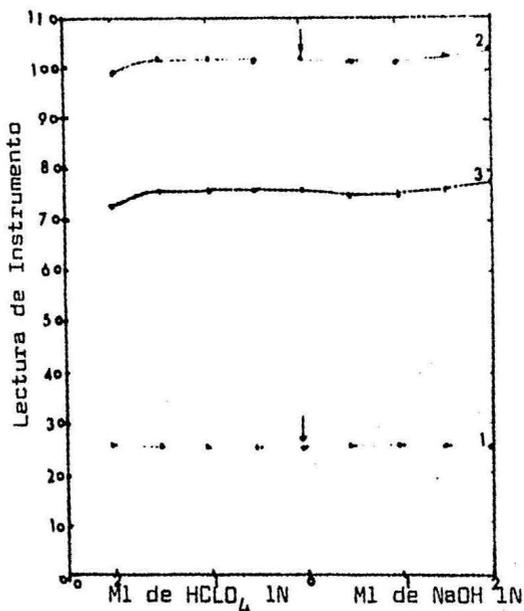


Fig. 7 Efecto de acidez

1. Blanco
2. 5 g de Zr estándar
3. 5 g de Zr corregido por el blanco.

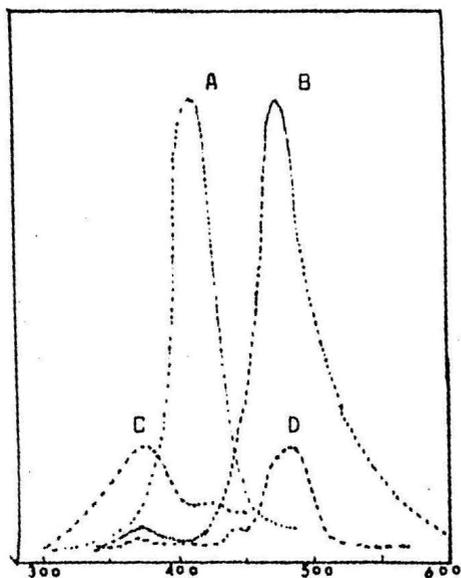


Fig. 8

Fig. Espectro de emisión y excitación del reactivo y del complejo de Zr en ácido perclórico 1 N

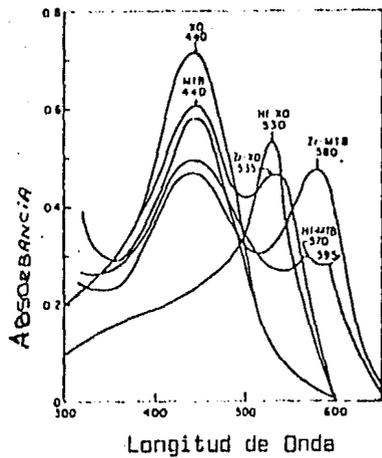


Fig. 9 Espectro de Absorción

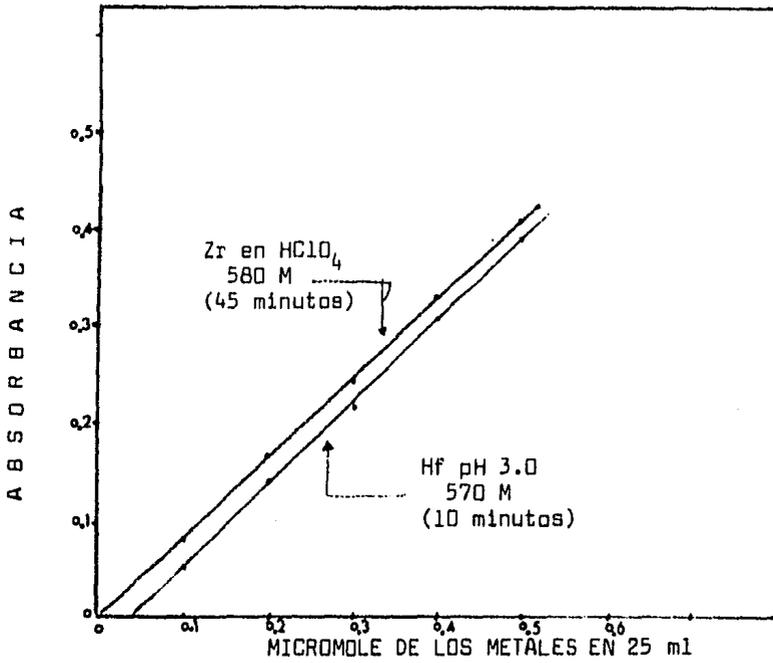


Fig.10 Curvas de calibración con Azul de Metil Timol

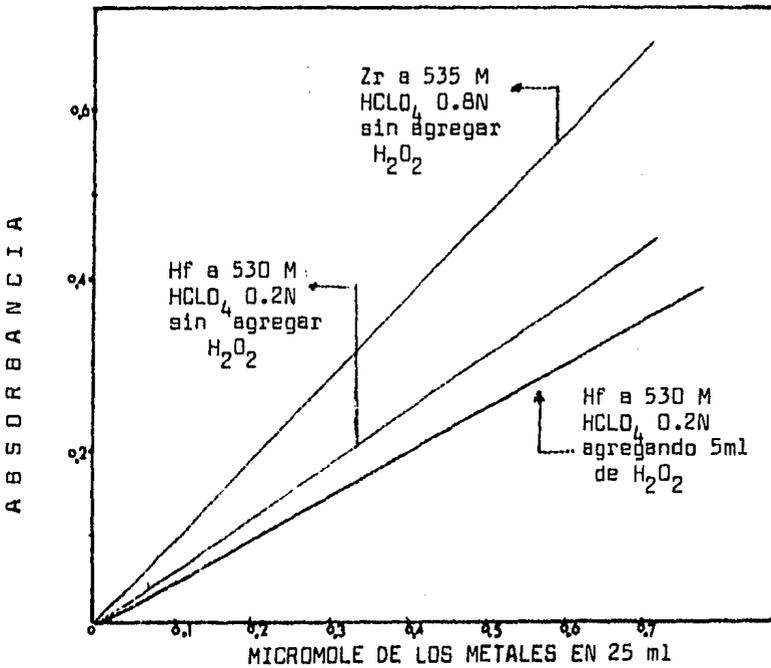


Fig.11 Curvas de calibración con Naranja de Xilenol

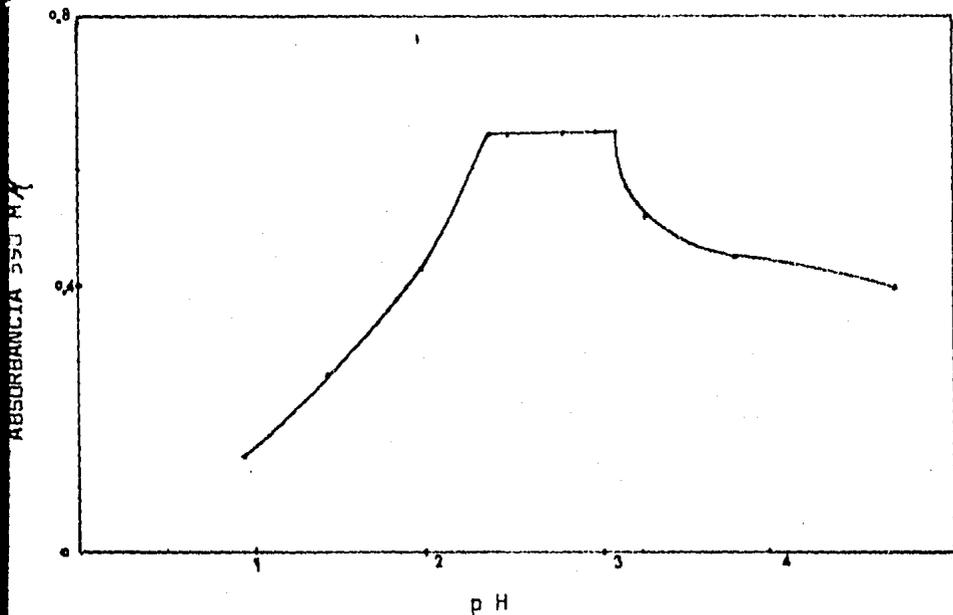


Fig. 13 Efectos del pH en el desarrollo del color del complejo de Hafnio - Azul de Metil Timol.

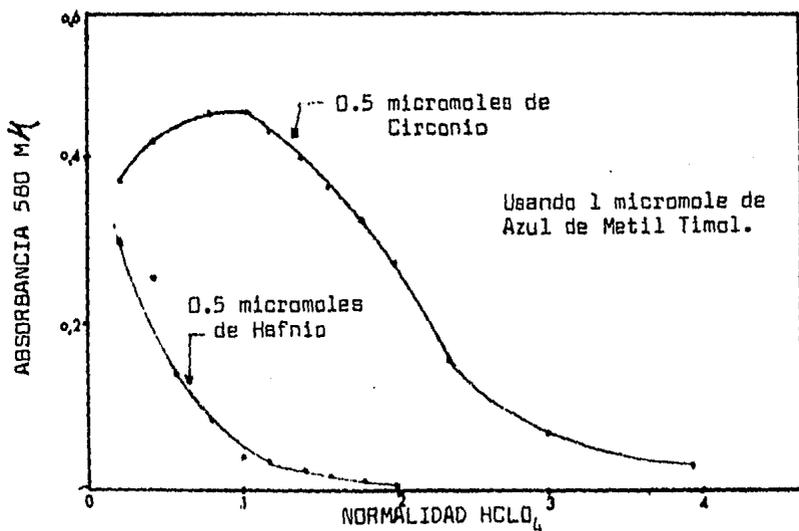


Fig. 12 Efectos de acidez en los complejos de Azul de Metil Timol de Circonio y Hafnio.

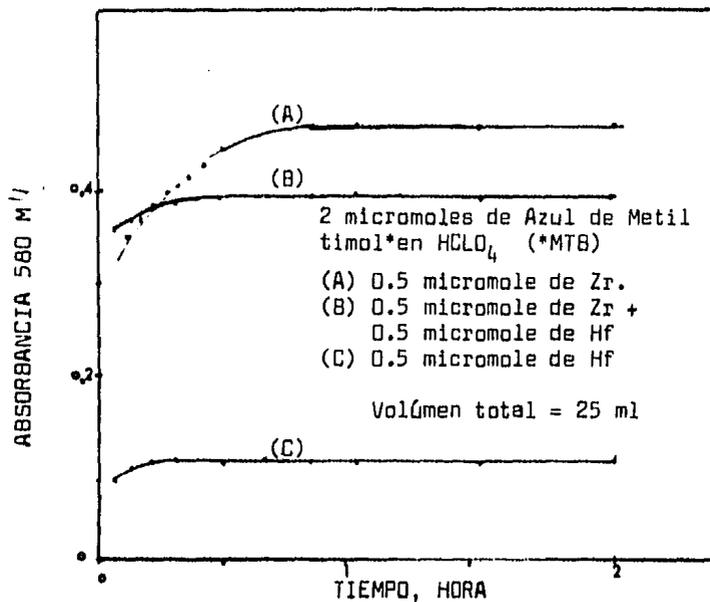


Fig.14 Efectos del tiempo

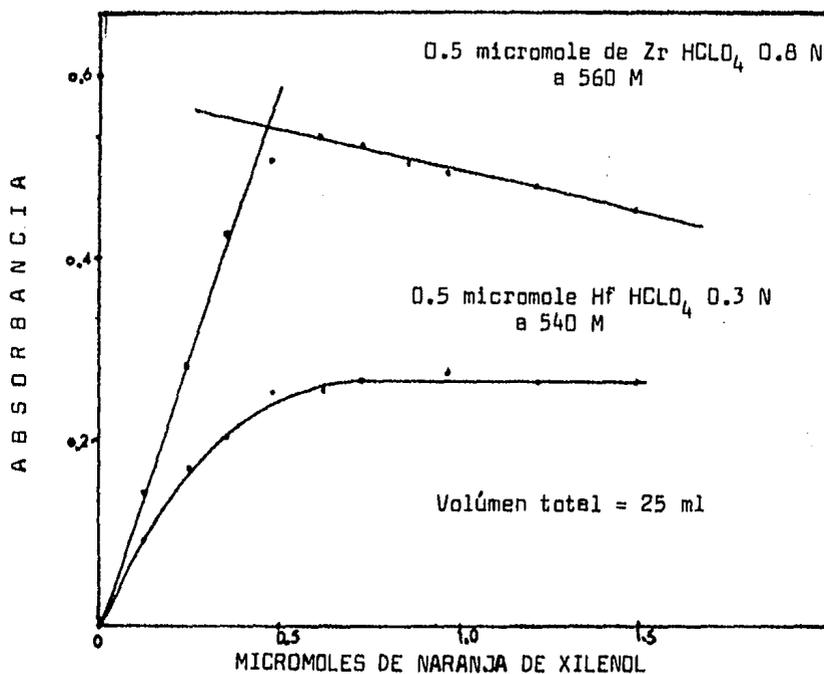


Fig. 15 Efectos del Naranja de Xilenol

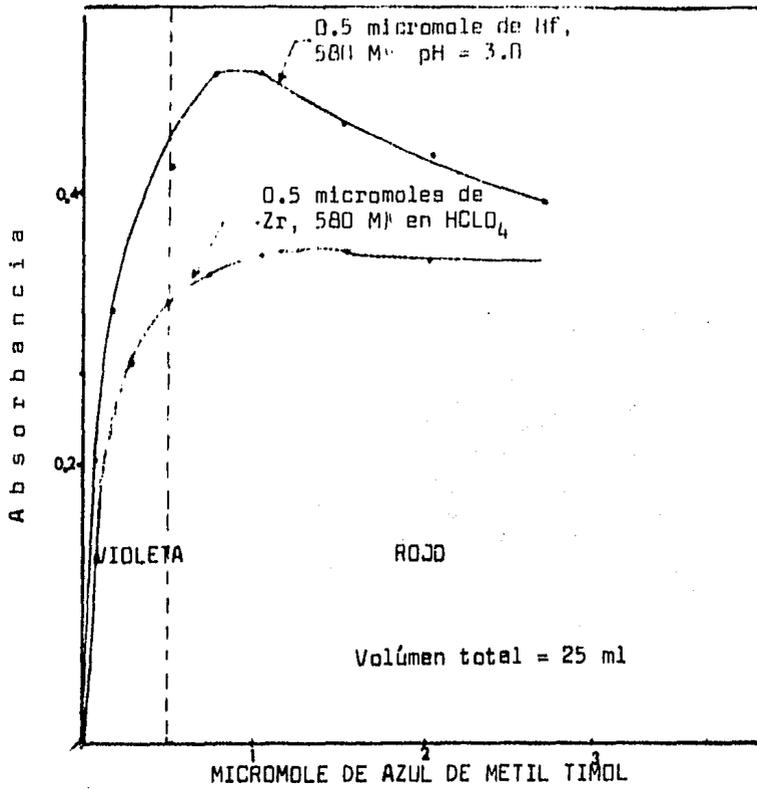


Fig.16 Efecto de Azul de Metil Timol

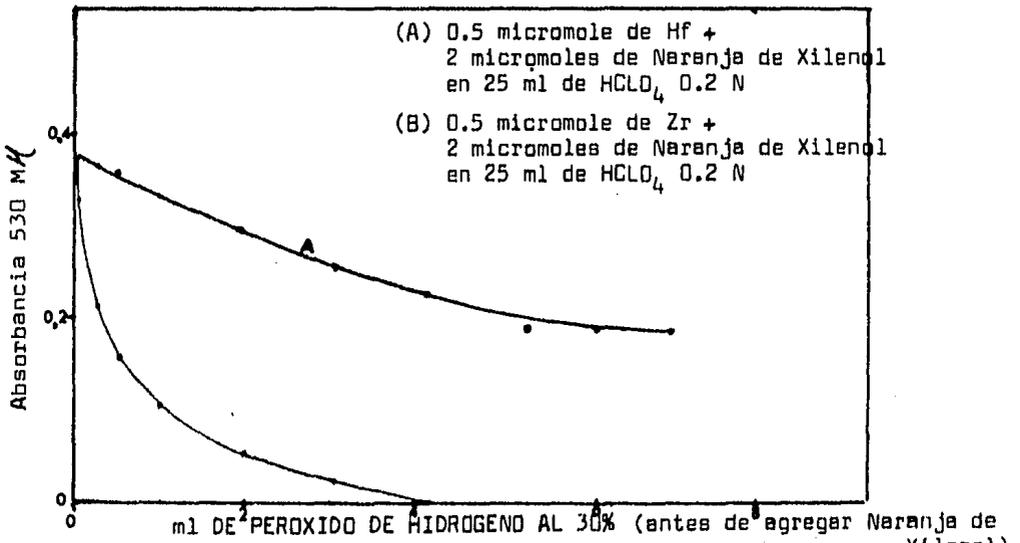


Fig.22 Efecto del peróxido de hidrogeno en el desarrollo del color de los complejos de naranja de xilenol, circonio y hafnio

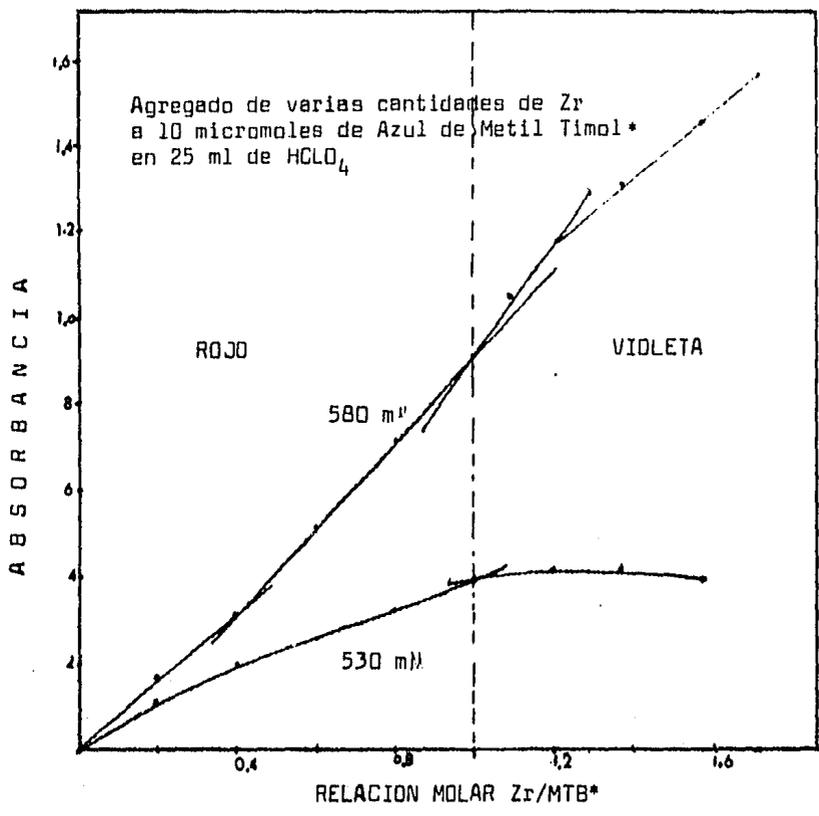


Fig.17 Relación molar

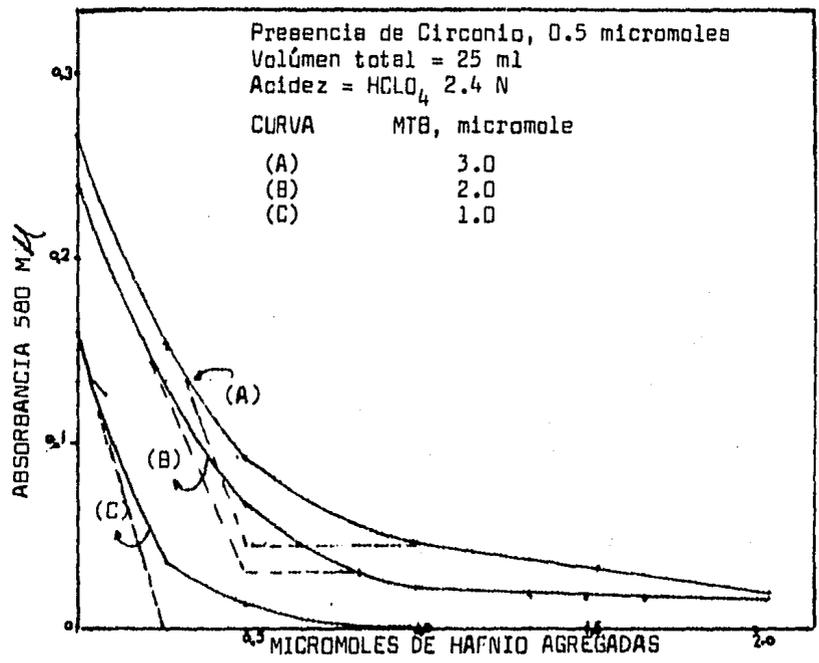


Fig.25. Efecto del Hafnio en el color del complejo de Circonio - Azul de Metil timol en medio de ácido perclórico 2.4N

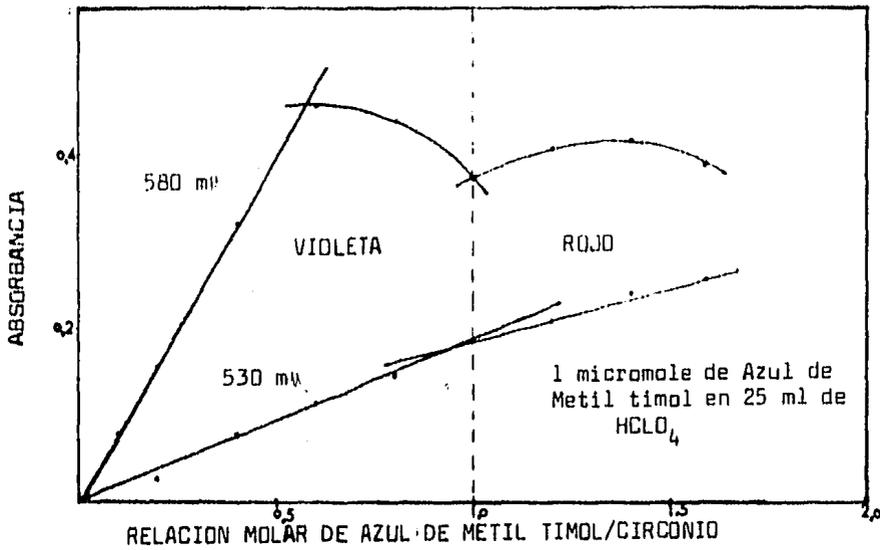


Fig.18 Relación molar

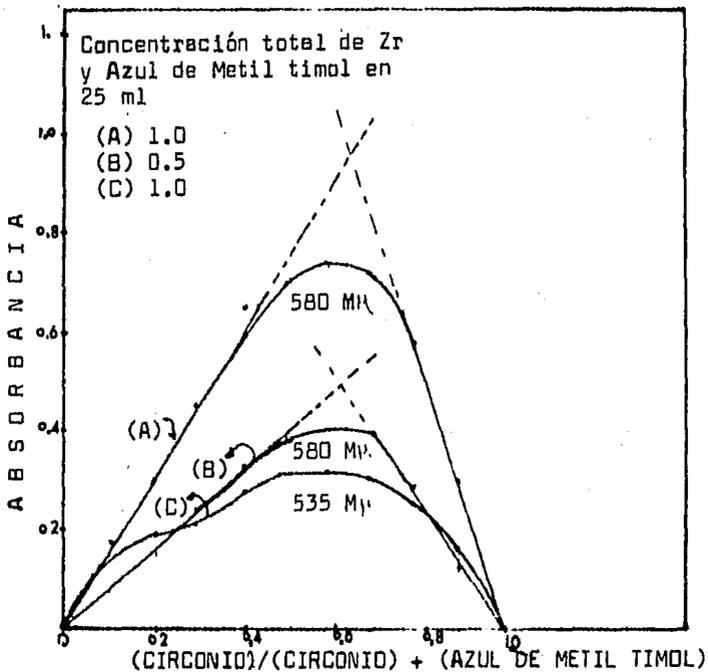


Fig. 19 Curva de trabajo para el complejo de Circonio - Azul de Metil Timol* (MTB)*

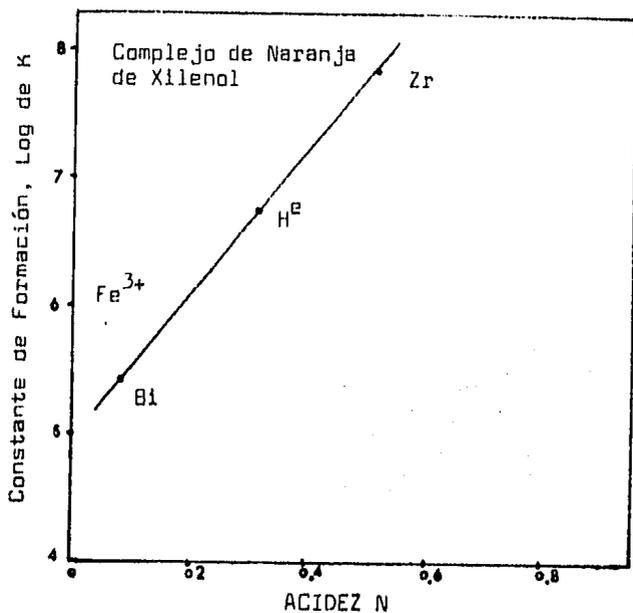


Fig.21 Correlación de mínima acidez requerida para la formación del complejo optimo y la constante de formación.

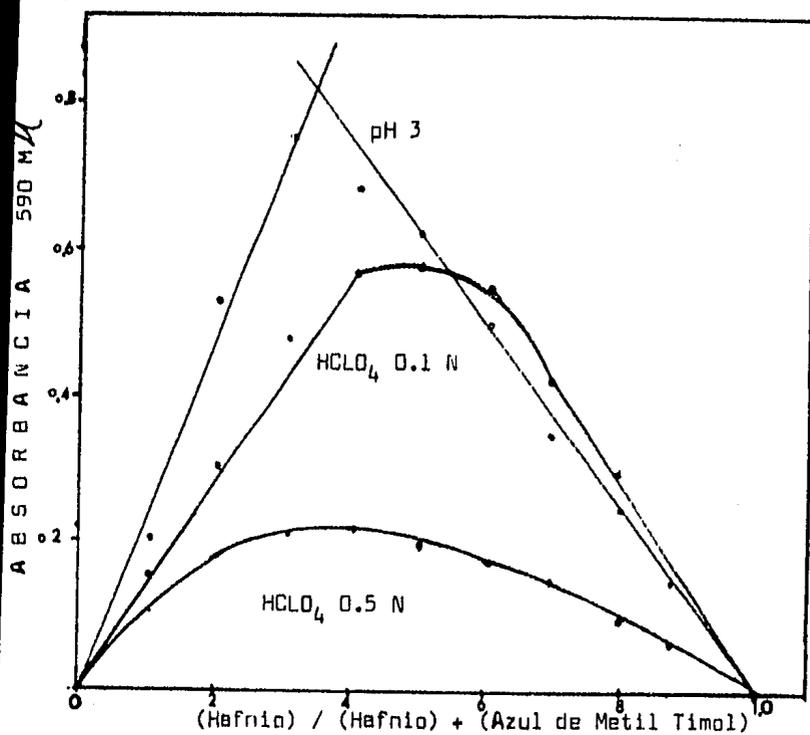


Fig.20 Curva de trabajo para el complejo de Hf - Azul de Metil Timol

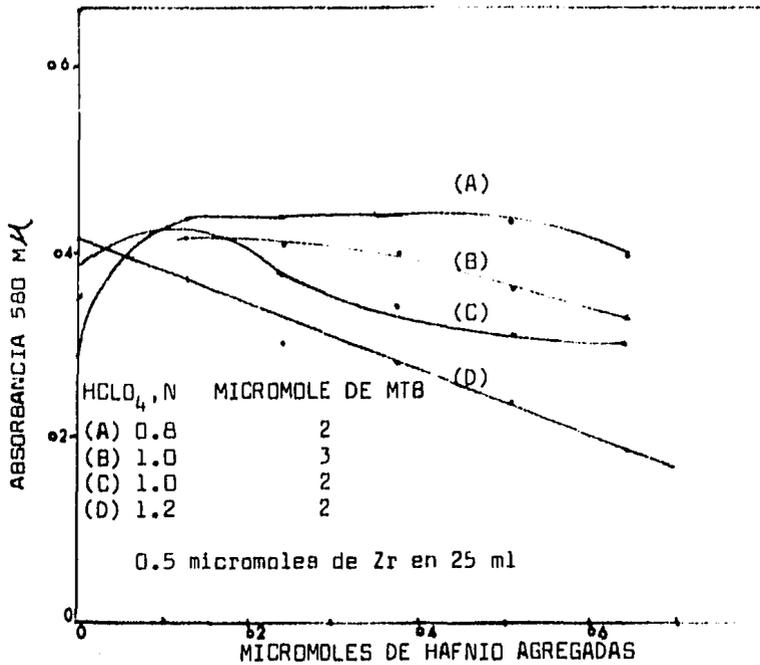


Fig.24 Efecto del Hf en el color del complejo de Zr-Azul de Metil Timol en diferente acidez.

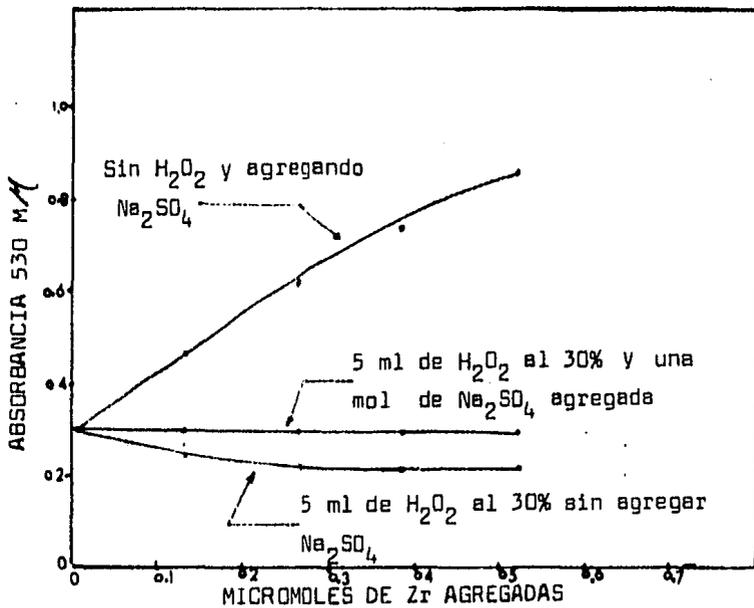
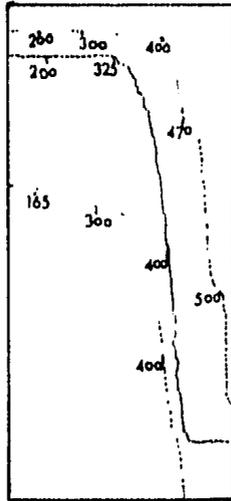


Fig.23 Determinación de Hf en presencia de Zr. usando Peróxido de Hidrógeno como agente enmascarante. 0.5 micromoles de Hf y 2 micromoles de Naranja de Xilenol en 25 ml de HClO₄ 0.2 N

D
E
S
C
R

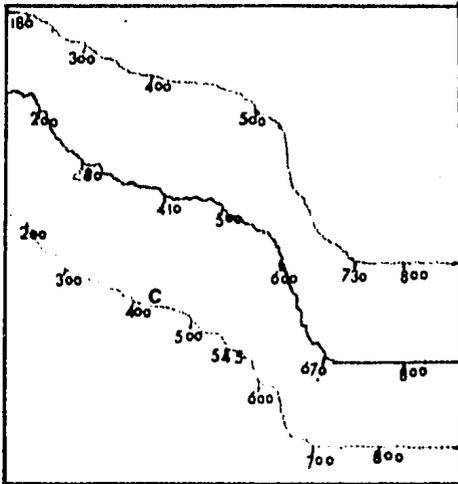


TEMPERATURA °C

Fig. 26 Curvas de descomposición térmica de los reactivos.

- A. Acido Trimésico
- B. Acido Triméltico
- C. Acido Pyroméltico

D
E
S
C
R

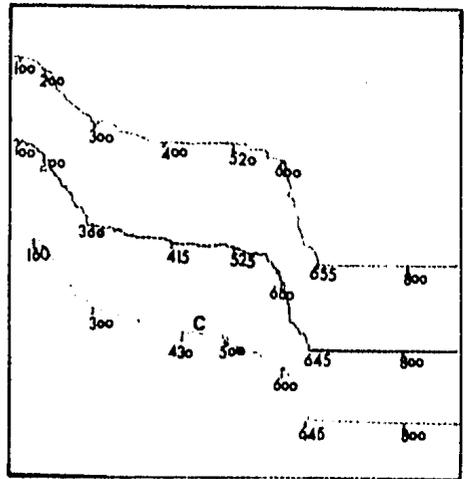


TEMPERATURA °C

Fig. 27 Curvas de descomposición térmica de los precipitados de Circonio

- A. Trimesitato de Circonio
- B. Trimelitato de Circonio
- C. Piromelitato de Circonio

D
E
S
C
R



TEMPERATURA °C

Fig. 28 Curvas de descomposición térmica de los precipitados de Hafnio.

- A. Trimesitato de Hafnio
- B. Trimelitato de Hafnio
- C. Piromelitato de Hafnio

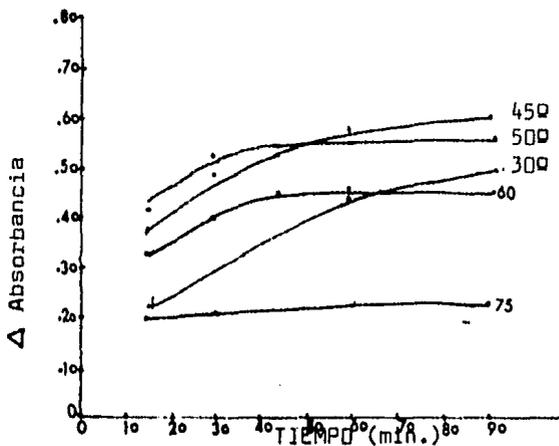


Fig.29 Efecto del tiempo en la formación del complejo

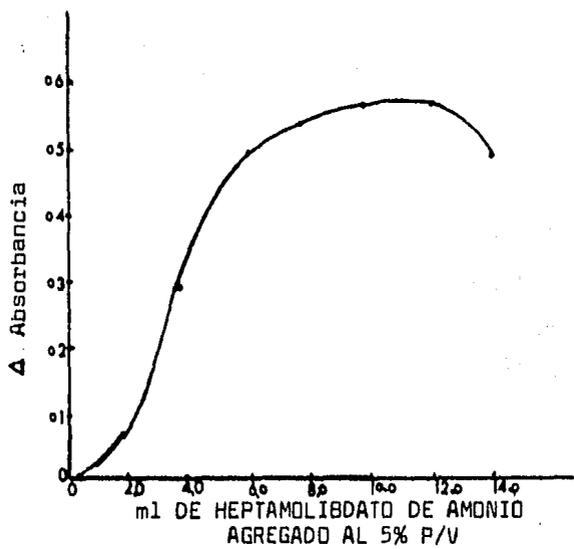


Fig.30 Efecto de la concentración del Molibdato

C A P I T U L O V

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

Como resultado de todo el trabajo, podemos llegar a algunas conclusiones acerca de los métodos a utilizar como - también aquellos reactivos que nos brindan mejores resultados, siendo estos la selectividad y la sensibilidad; de ello depende en un gran porcentaje la efectividad del método a escoger.

Es muy importante tener en cuenta la concentración del - reactivo ya que es un factor determinante en la velocidad de desarrollo del color como también de la intensidad y - estabilidad del color. Otros factores que se tienen que controlar son el pH de la solución, el tiempo óptimo en - el desarrollo del color y la temperatura adecuada para - mantener la estabilidad del color del quelato.

En general lo que hace más fuerte a un complejo es la -- alta acidez a la cual puede mantenerse así mismo.

Existen también algunos inconveniente con los reactivos - orgánicos como lo es su preparación, pero también hay -- muchos fáciles de obtener y todos son de gran utilidad en la determinación de cualquier ión metálico en cuestión, - prestando estos mayor exactitud y precisión en el menor - tiempo.

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

INTRODUCCION A LA QUIMICA INORGANICA MODERNA

K.M. Mackay y R. Ann Mackay

Editorial Reverte

PRACTICAS DE QUIMICA INORGANICA

Ernest H. Riesenfeld

Editorial Labor

CURSO AVANZADO DE QUIMICA INORGANICA PARA ESTUDIANTES DE CIENCIAS E INGENIERIA

J. Kleinberg W.I. Argensinger, Jr. E. Griswold

Editorial Reverte

QUIMICA INORGANICA

A.K. Bornard B.SC

Editorial Urmo

QUIMICA INORGANICA AVANZADA

F. Albert Cotton & Geoffrey Wilkinson, F.R.S.

Editorial Limusa

QUIMICA DE LOS ELEMENTOS DE TRANSICION

A. Earnshaw & T.J. HARRINGTON

Editorial El Manual Moderno, S. A.

COLORIMETRIC DETERMINATION OF TITANIUM WITH DISODIUM - 1,2 - DIHIDROXYBENCENE - 3,5 DISULFONATE

John H. Yoe & Alfred R. Armstrong

Analytical Chemistry, Vol. 19 No. 2 Febrero 1947

TITANIUM DETERMINATION WITH DISODIUM - 1,2 - DIHYDROXY-BENCENE 3,5 - DISULFONATE (TIRON) IN OXALIC ACID SOLUTION

Lewis J. Clark

Analytical Chemistry, Vol. 42 No. 7 Julio 1970

THE DETERMINATION OF TITANIUM IN METEORIC MATERIAL

A.J. Easton & L. Greenland

Analytical Chim. acta, 29(1963) 52 - 55

DETERMINATION OF ZIRCONIUM AND HAFNIUM WITH XYLENOL
ORANGE AND METHYLTHYMOL BLUE

J.L. Cheng

Analytical Chim. acta, 28(1963) 41 - 53

SPECTROFLUORIMETRIC DETERMINATION OF SUBMICROGRAM
AMOUNTS OF ZIRCONIUM WITH CAKE IN BLUE

R. V. Hems, G.F. Kirkbright & T.S. West

Analytical Chemistry, Vol. 42 No. 7 Junio 1970

FLUOROMETRIC DETERMINATION OF SUMICROGRAM QUANTITIES OF
ZIRCONIUM

T.D. Filer

Analytical Chemistry, Vol. 43 No. 3 Marzo 1971

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF HAFNIUM AS REDUCED
MOLYBDOUSULFATOHAFNIC ACID

C.C. Clowers, Jr. & J. C. Guyon

Analytical Chemistry, Vol. 41 No. 8 Julio 1969

GRAVIMETRIC DETERMINATION OF ZIRCONIUM & HAFNIUM BY
AROMATIC CARBOXYLIC ACID

Anil K. Murkerji

Analytical Chemistry vol. 36 No. 6 Mayo 1964.

ASPECTOS MODERNOS DE LA QUIMICA INORGANICA

H. J. Emeleus & J.H. Anderson

Editorial Manuel Marín y Cía. Editores.

ORGANIC ANALYTICAL REAGENTS, Vol. I, II, III and IV

Frank J. Welcher, Ph. D

Editorial D. Van Nostrand Company, Inc.
Princeton, New Jersey