

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

158

**DETERMINACION COLORIMETRICA DE
TITANIO Y FIERRO CON TIRON**

T E S I S

Que para obtener el título de

Q U I M I C O

P R E S E N T A

ADELA REYES RODRIGUEZ

MEXICO, D. F.

1973

M-174443



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

PRESIDENTE PROF. : OTHON CANALES VALVERDE

VOCAL " ALICIA BENITEZ DE ALTAMIRANO

SECRETARIO " ALBERTO OBREGON PEREZ

1er. SUPLENTE " ELVIA MARTINEZ IZAGUIRRE

2o. SUPLENTE " IRMA AGUILERA ORTIZ

Sitio donde se desarrolló el tema : Instituto de Geología y Facultad de Química.

Sustentante : Adela Reyes Rodríguez.

Asesor del tema: Ing. Quím. Alberto Obregón Pérez.

INDICE

	Pág.
INTRODUCCION	1
GENERALIDADES SOBRE EL TEMA	3
PARTE EXPERIMENTAL	19
CONCLUSIONES	55
BIBLIOGRAFIA	57

INTRODUCCION.

Este trabajo consiste en comprobar un método de determinación colorimétrica simultánea para el titanio y el fierro, especialmente en rocas, ya que los métodos comunmente usados sólo nos permiten determinar el Fe y el Ti por separado, debido a que los reactivos utilizados no son capaces de eliminar las interferencias del fierro en la determinación de titanio, puesto que casi todos nos dan al mismo tiempo una coloración con ambos elementos.

El método estudiado aquí, nos permite determinar al mismo tiempo el fierro y el titanio, esta determinación está basada en el uso de un reductor para el fierro y del reactivo 3, 5-disulfonato de sodio-1,2- dihidroxi benceno, comunmente conocido con el nombre de tirón, debido a su uso mixto en titanio y fierro (iron).

Este último reactivo que fué propuesto para la determinación simultánea de Fe y Ti por Yoe y Armstrong (19) nos permite hacer un minucioso estudio de los límites de detección de Ti y Fe, el pH óptimo según las concentraciones de los elementos y la coloración del complejo, estabilidad del color, influencia de sales extrañas e influencia de exceso de reactivos, etc., lo cuál constituye la base del estudio a realizar.

Dentro de este trabajo se incluye también una serie de pruebas he-

chas con los diferentes reductores que se utilizan en otros métodos ó en el método mismo del tirón para conocer cuál es el más efectivo, así como también se determinan las longitudes de onda a las cuales podemos leer las concentraciones de los elementos estudiados.

GENERALIDADES SOBRE EL TEMA.

Los métodos más importantes que se utilizan para la determinación de titanio son los métodos colorimétricos, entre ellos el más común está basado en el uso de peróxido de hidrógeno. También existen métodos volumétricos, basados en la reducción con zinc y titulación con permanganato de potasio. El primero se usa en soluciones que no tengan más de 0.1 mg. de $TiO_2/ml.$ por lo que se utiliza para determinar cantidades pequeñas de titanio en rocas. El método volumétrico se aplica usualmente cuando el material contiene más del 5% de titanio. Los métodos gravimétricos, tales como la precipitación con hidróxidos alcalinos, por cupferron o por hidrólisis en soluciones de ácido acético diluido o ácido clorhídrico son capaces de dar una precipitación completa de titanio, pero no es lo suficientemente selectiva cuando se aplica a mezclas (8).

Existen también métodos polarográficos (2) basados en la formación de complejos estables con tartratos y oxalatos.

En la preparación de soluciones para la determinación de titanio debe tenerse en cuenta que el titanio hidroliza si la acidez de la solución es baja, especialmente si también está caliente y que como el fosfato de titanio es -

muy insoluble en ácidos se puede separar el titanio y el fósforo de la solución - cuando se presentan juntos.)

Métodos colorimétricos.)

El más común entre todos es el método del peróxido de hidrógeno, el cual está basado en la coloración que forma el peróxido de hidrógeno - en soluciones ácidas de titanio, éste es un método poco sensible y debido a esto, han surgido otros en los cuales se hace uso de reactivos orgánicos tipo fenólico que dan coloración con el titanio, estos compuestos presentan en común - uno o más grupos OH (9), unidos a una unión C-C no saturada como en el ácido cromotrópico, ácido 1, 8-naftol-3, 6-disulfónico, disodio- 1, 2-dihidroxibencen-3, 5-disulfonato y otros más cuyos métodos para determinación de titanio se dan más adelante.

(Estos compuestos orgánicos dan productos coloridos con titanio - en ácidos débiles, soluciones acuosas buffer o en medio de H_2SO_4 concentrado. Generalmente se necesitan separaciones complicadas.)

a) Método del peróxido de hidrógeno, (19), (8).

La coloración amarilla que se produce cuando se agrega peróxido de hidrógeno a una solución ácida de titanio se ha utilizado para la determinación de pequeñas cantidades del elemento, algunos autores dicen que la coloración es debida a la formación del ión $TiO_2(SO_4)_2^-$ o iones semejantes. La determinación se lleva a cabo generalmente en H_2SO_4 con una concentración-

de 1.5 a 3.5 N. Se ha visto que el color es ligeramente más débil en H_2SO_4 - 6 N que en ácidos de 1.5 a 2 N.

En soluciones de ácido perclórico la intensidad del color es independiente de la concentración del ácido en un rango de 0-30 ml. de ácido perclórico al 70% en un volumen de 100 ml. A mayores concentraciones el color es ligeramente más débil y la longitud de onda de la máxima absorción va de 40 m μ a longitudes de onda ligeramente más altas.

El color es ligeramente más fuerte en HCl que en H_2SO_4 , pero las determinaciones no se llevan a cabo en medio de HCl debido a que el ión férrico tiene una coloración más fuerte que el titanio en soluciones ácidas con peróxido de hidrógeno.

Interferencia de otras sustancias y la temperatura.- Existe un número de sustancias que reducen la intensidad del color de las soluciones de titanio y H_2O_2 , para evitar errores es necesario primeramente cerciorarse de que no haya fluoruros en el peróxido de hidrógeno, ya que aparecen ocasionalmente e interfieren en las determinaciones (8).

Debido a la disminución en concentración del ión férrico cuando los iones FeF_6^- son formados, es necesario estar seguro de la ausencia de fluoruros, análogo al comportamiento con Fe los iones de titanio no son detectables en presencia de un exceso de fluoruros por la formación de iones TiF_6^- .

Para eliminar la interferencia de fluoruros, Feige (6) reportó el uso de soluciones de nitrato de berilio debido a la tendencia que tienen los io

nes de berilio a formar iones de complejos estables BeF_4^{2-} , de tal modo que una vez acomplejado el flúor deja en libertad el Fe y el Ti para su detección.

Por otro lado, los sulfatos de metales alcalinos muestran un ligero efecto decolorante, el cual es más fuerte a menor concentración de H_2SO_4 en la solución. En presencia de mucho sulfato de metales alcalinos, la solución debe contener 10% por volumen de ácido sulfúrico en vez del usual 5%, y el estandar debe tener la misma acidez y preferiblemente la misma concentración de sal.

Los fosfatos forman también complejos con titanio y reducen seriamente la intensidad del color. El ácido tartárico en concentraciones moderadas prácticamente no tiene efecto en la intensidad del color. El fierro interfiere considerablemente debido a su coloración muy semejante a la que da el titanio en solución ácida con peróxido de hidrógeno.

En una comparación visual, el color debido al fierro puede destruirse con la adición de ácido fosfórico, el cual debe ser agregado en la misma cantidad al estandar. La coloración que da el vanadio con el peróxido puede ser destruida con la adición de 1 ml. de una solución alcohólica al 1% del ácido dihidroximaléico a 100 ml. de muestra con una concentración de vanadio menor de 0.2 mg. El color dado por el vanadio es comparable en intensidad al dado por el titanio, el moliobdeno también da coloración pero mucho más débil.

El niobio interfiere sólo si el fierro está también presente. El uranio también causa interferencia a $410\text{ m}\mu$ por su coloración en peróxido.

Cuando se usa un espectrofotómetro, el efecto del fierro, níquel y cromo así como otros iones coloridos que no reaccionan con el peróxido se pueden compensar usando una solución de la muestra no tratada con peróxido en la celda de referencia, aunque es mejor el uso de ácido fosfórico para eliminar la interferencia causada por el fierro.

La intensidad del color de la solución de titanio en peróxido aumenta ligeramente con un aumento de temperatura y muestra muy poco cambio con el paso del tiempo, puede permanecer con la misma intensidad hasta dos años.

b) Métodos que usan reactivos fenólicos.

Los reactivos de éste tipo reaccionan con el titanio (IV) para formar complejos quelatos con anillos de cinco o seis miembros, teniendo un color que va de amarillo a anaranjado ó de anaranjado a rojo, esas especies coloridas dependen principalmente del pH. En soluciones débilmente ácidas, la mayoría de los reactivos forman complejos en los cuales la relación de reactivo a titanio es 3:1.

— Método del ácido sulfosalicílico.— El titanio da un color amarillo con éste reactivo a pH de 3 a 5. Lo atractivo de éste método es que no intervienen los metales comunes aluminio, manganeso, calcio y magnesio. El fie-

ro no interfiere si se reduce a su estado ferroso, lo cual se logra mediante el uso de ácido mercaptoacético.

Procedimiento: Agregar 5 ml. de ácido sulfosalicílico a la muestra débilmente acidulada, que contenga de 0.01 a 1 mg. de titanio. Si el hierro está presente aparece un color rojo, si no, se añade una gota de cloruro férrico al 5%. Después se agrega amoníaco hasta que el color cambie a amarillo, y después 20 ml. de solución buffer. Se mezcla y se agregan 5 ml. de ácido mercaptoacético al 4% fresco y se diluye a 50 ml. Después de 10 min. se lee la absorbancia a $445 \text{ m}\mu$.

El color es bastante estable y la absorbancia encontrada es proporcional a la concentración de titanio en la muestra.

- Método del ácido cromotrópico.- Este reactivo (ácido 1,8-dihidroxi-3, 6- naftalendisulfónico) de varias especies coloridas con el titanio dependiendo de la acidez de la solución. Se ha encontrado que en soluciones de ácido sulfúrico diluido la mezcla con titanio da las siguientes coloraciones: -- amarillo a pH de 1, rojo a pH 2.5, anaranjado a pH 4, a un pH de 5 a 14 se va volviendo amarillo, a pH de 7 a 12 el color amarillo cambia a naranja en unos minutos, y a rojo en varias horas. El color rojo regresa a anaranjado en dos o tres días. En soluciones muy concentradas de ácido sulfúrico aparece un color púrpura similar al del permanganato. Entre los elementos que interfieren por formación de color están el cromo, tántalo, niobio y fluoruros, el hierro fé

rico se reduce con ácido ascórbico, también hay interferencia por el níquel, -
moliobdeno y cobalto.

- Método del timol.- Hall y Smith reportaron el timol como indi-
cador para la determinación de titanio, posteriormente se encontró que es 25 -
veces más sensitivo que el peróxido de hidrógeno para la determinación de tita-
nio (7), (11).

La solución estandar de titanio fué preparada a partir de oxala-
to de potasio y titanio recristalizado, ácido sulfúrico y sulfato de amonio. Se
utiliza también una solución de timol al 10% que se obtiene por la adición go-
ta a gota de timol derretido en ácido sulfúrico enfriado con hielo, sirve aproxi-
madamente para una semana.

La solución resultante tiene un color paja muy pálido el cual os-
curece con el tiempo. Si el timol se disuelve en ácido acético antes de agre-
garle el ácido sulfúrico como se recomienda algunas veces, la solución resultan-
te tiene considerable color y oscurece rápidamente, se pueden utilizar otros --
solventes como son acetona y alcohol etílico. El reactivo debe ser guardado en
la oscuridad ya que oscurece con la luz.

Efecto del tiempo en la aparición del color.- Cuando se obser-
vó visualmente el color del complejo timol-titanio se observó que aumenta con
el tiempo. Aparentemente esto es debido a la lenta descomposición del reacti-
vo de timol. Pero alcanza una intensidad máxima en 10 min., y permanece cons

tante aproximadamente dos horas.

Con un incremento en la temperatura el color del complejo disminuye, pero entre 15° y 35°C no se tienen grandes variaciones.

En este método no interfieren el magnesio ni el aluminio ya que no forman compuestos coloridos con el timol, los compuestos de fosfatos y estaño tampoco interfieren. El peróxido de hidrógeno sí interfiere en esta determinación así como los compuestos de tungsteno y vanadio. Los fluoruros decoloran la solución en cualquier cantidad.

— Método del ácido ascórbico.— Al agregar ácido ascórbico a una solución ácida de titanio se forma un complejo amarillo con un exceso de ácido ascórbico y un pH final de 3.5 a 6.0 se forma un complejo bastante estable, el cual presenta una clara absorbancia máxima a 360 m μ y obedece la ley de Beer para una concentración de 0.1 a 25 ppm de titanio. El ácido ascórbico es un reactivo conveniente en la determinación espectrofotométrica de titanio, algunos iones causan interferencia, los principales son los fluoruros, fosfatos y silicatos, (6).

El reactivo de ácido ascórbico se preparó disolviendo 1.00 g. de bisulfito de sodio grado reactivo y 2.5 g. de ácido ascórbico en agua y diluyendo a 100 ml. El bisulfito de sodio se agrega para inhibir la oxidación de ácido ascórbico a ácido dehidroascórbico. La solución de titanio se hace a partir de oxalato de titanio y potasio.

Color de la reacción.- El ácido ascórbico reacciona con los iones de titanio para dar un producto amarillo que presenta un máximo de absor-- bancia en la región del ultravioleta cercano. El alcance de la máxima intensi-- dad del color depende de la concentración de reactivos y del pH de la solución. Se encontró que la formación del color de máxima intensidad está relacionada-- directamente con el pH de la solución. La solución debe tener un pH menor de 1.5 antes de la adición de ácido ascórbico y un pH final de 3.5 a 6.0.

Concentración de diversos iones.- El efecto de varios iones en-- el complejo titanio-ácido ascórbico se determinó utilizando soluciones con una concentración de 10 ppm de titanio, 2000 ppm de bisulfito de sodio y 500 ppm de ácido ascórbico; mil ppm de los siguientes iones no presentaron interferencia a $360\text{ m}\mu$: Aluminio, bario, calcio, cobaltoso, crómico, cúprico, ferroso, fé-- rrico, potasio, magnesio; manganeso, sodio, amonio, níqueloso, estroncio, -- tungstato, cloruro, nitrato y sulfato. Todos los iones que presentan color con la adición de reactivo interferirán en comparaciones visuales. Algunos de los ele-- mentos en su estado de valencia más alto como el fierro serían reducidos por el bisulfito de sodio. Los iones fluoruro interfieren seriamente por la formación-- de un complejo fluór-titanio.

-- Método del ácido salicílico.- Cuando se agrega ácido salicílico a titanatos alcalinos (15) se produce un intenso color que puede ir desde rojo-- anaranjado a amarillo pálido según la concentración de titanio presente. El --

ácido fluorhídrico o los fluoruros interfieren seriamente en esta determinación - pues destruyen el color. Trazas de fierro dan un color púrpura. Es un método - poco práctico y útil.

— Método de la fenilfluorona.— El complejo rosa que se produce - en la reacción de titanio (IV) con fenilfluorona solución ácida es la base pa - ra este sensible método de determinación espectrofotométrica de titanio. El -- método ha sido usado para cantidades mínimas de titanio en aleaciones. Con-- centraciones moderadas de los iones más comunes no interfieren considerablemen - te, el fierro y el vanadio pueden ser eliminados por adición de ácido ascórbico siempre que no se presenten en grandes cantidades. El complejo es estable du - rante 48 horas y la transmitancia se lee a $539\text{ m}\mu$.

Para hacer la solución de fenilfluorona se disuelven 75 mg. de - fenilfluorona en una mezcla de 210 ml. de alcohol etílico y 12 ml. de ácido - sulfúrico 1 a 6. Después se diluye a 250 ml. con alcohol etílico. La solución buffer se hace mezclando tres partes de ácido dicloroacético y 2 partes de solu - ción de acetato de sodio 1 N.

— Método del Tiocianato.— Un método selectivo y altamente sensiti - vo para la determinación de titanio está basado en la medida de la absorbancia del complejo titanio-tiocianato después de la extracción de una solución de áci - do sulfúrico o clorhídrico o una mezcla de los dos con óxido de tri-n-octilfosfi - na disuelto en ciclohexano.

-- Método del alizarinsulfonato de sodio.- Un método fotométrico-
propuesto para la determinación del titanio está basado en el color verde que re-
sulta cuando una solución de titanio se hace reaccionar con una solución de --
HCl de alizarinsulfonato de sodio y cloruro estanoso. La absorbancia máxima-
de la solución en ácido clorhídrico 6 N se observa entre 740 y 790 $m\mu$. La -
interferencia de otros iones no afecta si están en cantidades mínimas.

Otros reactivos que se usan para métodos colorimétricos de deter-
minación de titanio son el ácido gálico, que forma un color que va de amarillo
a rojo-café; la resoflavina, que produce un color amarillo con titanio a un pH
4.5; y el catecol.

Método volumétrico.-

Al reducir el titanio con zinc en una solución de ácido sulfúri-
co o ácido clorhídrico como en el reductor de Jones, la reducción completa al
estado trivalente se lleva a cabo rápidamente, sin embargo el compuesto reduci-
do es fácilmente oxidado y por lo tanto debe ser colectado bajo una solución -
de sulfato férrico, con lo cual el titanio es oxidado inmediatamente a su estado
cuadrivalente reduciendo los sulfatos ferrosos más estables. Todos los elemen-
tos o compuestos que forman productos solubles de reducción que subsecuente--
mente consuman permanganato, deben ser excluidos a menos que su efecto pue-
da ser calculado. Los compuestos y elementos reducidos ordinariamente son --
ciertos compuestos orgánicos, ácido nítrico, estaño, arsénico, antimonio, moli

obdeno, fierro, cromo, vanadio, tungsteno, uranio y niobio.

Los dos primeros, usualmente se quitan por evaporación con ácido sulfúrico, ocasionalmente algunos compuestos difíciles de eliminar requieren para su destrucción la adición cuidadosa gota a gota de una solución saturada de permanganato de potasio a través del borde del vaso cubierto que contenga la solución de ácido sulfúrico concentrada y caliente. El estaño, arsénico, antimonio y moliobdeno se quitan fácilmente con ácido sulfúrico en una solución fría, suficientemente ácida para fundir los hidróxidos de titanio, cuando se usa ácido sulfhídrico se usan compuestos politiónicos y estos deben destruirse después hirviendo para quitar el ácido sulfhídrico, agregando permanganato de potasio hasta obtener un tinte rosa permanente, el fierro puede ser eliminado por precipitación con sulfuro de amonio en una solución de tartrato amoniacal, seguido de la destrucción del tartrato, el ácido tartárico se puede destruir calentando aproximadamente a 60°C con ácido sulfúrico concentrado agregando pequeñas cantidades de persulfato de potasio y finalmente calentar hasta que salgan los vapores del ácido. La descomposición completa de 1 g. de ácido tartárico en 10 ml. de solución de ácido sulfúrico puede obtenerse fácilmente con 10 g. de persulfato.

El cromo, vanadio, uranio, wolframio pueden ser eliminados después de la oxidación a sus valencias más altas, por medio de precipitación repetida del titanio si es necesaria con NaOH; en esta operación el titanio no

es precipitado perfectamente en ausencia de fierro.

Procedimiento.- Se prepara una solución de titanio en ácido sulfúrico y se reduce en el reductor de Jones, el cual consiste en un tubo de vidrio que contiene un filtro sobre el cual descansa una columna de zinc amalgamado. Al pasar soluciones de ácido sulfúrico ó ácido clorhídrico de elementos reducibles tales como el fierro y moliobdeno a través del tubo, se lleva a cabo una reducción cuantitativa. Después se titula la solución con una solución estandar de permanganato de potasio de 0.1 N a 0.05 N y se resta el volumen requerido para una muestra hecha con los agentes solos. Las condiciones de operación de la columna de zinc amalgamado deben ser determinadas por el analista, p. ej. columnas cortas pueden requerir una velocidad de flujo lenta o un precalentamiento de la solución aproximadamente de 40 a 60°C. Estas condiciones pueden determinarse analizando el National Bureau of Standards.

Para preparar la amalgama de zinc se calientan aproximadamente 3 g. de zinc puro granulado en un baño de agua con 100 g. de mercurio y un poco de ácido sulfúrico diluido, enfriar y lavar la amalgama con agua y separar cualquier sustancia sólida. Esta materia sólida puede ser reservada para usarse para fortalecer la amalgama cuando esté gastada.

Método de precipitación con cupferron.-

El titanio se precipita cuantitativamente con cupferron en una solución de ácido sulfúrico diluida y se separa de elementos tales como alumi-

nio, cromo, uranio (VI), fósforo, níquel y tierras alcalinas. La única desventaja de éste método es que también se precipitan muchos otros elementos, el hierro, zirconio, las tierras ácidas y vanadio cuantitativamente; y ciertas tierras raras, wolframio y algunos miembros del grupo H_2S parcialmente. La diferencia entre éste método y el volumétrico es que el último no está sujeto a interferencias con zirconio, las tierras raras y tántalo; considerando que el método cupferron no está sujeto a interferencias por el uranio en su estado sextavalente.

Procedimiento.- Se prepara una solución de ácido sulfúrico o ácido clorhídrico la cual esté libre de miembros del grupo H_2S y que contenga los elementos en sus valencias ordinarias. Los precipitados producidos por cupferron son sales en las cuales el radical amonio del reactivo (sal de amonio de la nitroso-fenilhidroxilamina, $C_6H_5N-NO-OH_4$) ha sido reemplazado por metales. Las precipitaciones son hechas en soluciones enfriadas con hielo que contengan los elementos libres o ácidos orgánicos. Una solución acuosa enfriada y al 6% del reactivo se agrega lentamente y con agitación hasta un exceso, indicado por la formación de un destello temporal de un fino precipitado blanco que se redisuelve, como contraste con el precipitado floculento e insoluble de cupferron. El precipitado se filtra, se quema y se pesa. Si los constituyentes del material original no se conocen, el precipitado debe ser examinado para cada contaminante que no haya sido eliminado previamente.

Método de precipitación en soluciones de ácido acético o de ácido clorhídrico

diluido.-

La separación del titanio del aluminio y precipitación final de una solución hirviendo de ácido acético después de eliminar el fierro y el fósforo fué utilizada en un tiempo para análisis de rocas, éste no es usado ahora, en parte porque son mejores los métodos colorimétricos y volumétricos y en parte por la interferencia del zirconio que evita la precipitación completa. La precipitación del titanio por ebullición en soluciones de ácido clorhídrico diluido está sujeta a la interferencia del zirconio, el cual es precipitado total o parcialmente según la acidez mediante fosfatos.

Otros métodos de determinación de titanio.-

Los principales son los volumétricos, los basados en la reducción del titanio con zinc y titulación con alumbre férrico en presencia del tiocianato de potasio como indicador o con azul de metileno, de éstos dos el último se prefiere por que el punto final es el mejor. Ambos están sujetos a error y se toma gran precaución para prevenir la reoxidación de los compuestos reducidos antes y durante la titulación.

Poseen la ventaja de que pueden ser aplicados en presencia de fierro. En el método del azul de metileno, una solución clorhídrica de titanio se reduce con zinc perfectamente en un reductor de Jones y la solución reducida se guarda en una atmósfera de CO_2 y se titula con una solución estandarizada de azul de metileno hasta que se obtiene una coloración azul persistente.

La reducción y titulación se hace mejor en soluciones calientes. Los ácidos nítrico y sulfúrico interfieren en el punto final y son indeseables, así como también el moliobdeno, vanadio, wolframio, cromo, estaño, los que reaccionan con el azul de metileno. El método es aplicable en presencia de selenio, fierro, aluminio, antimonio, arsénico y fósforo; la solución de azul de metileno se hace disolviendo de 3.9 a 7.8 g. de reactivo correspondiendo a 1 ó 2 mg. de Ti/ml. en 1 lt. de agua y estandarizando contra porciones de una solución de cloruro titánico el cual ha sido reducido como en el método.

PARTE EXPERIMENTAL.

Preparación de las soluciones estandares.-

1.- Solución estandar de titanio.- Preparación a partir de oxalato de titanio y potasio, (19).

Se pesan 3.68 g. de $K_2TiO(C_2O_4)_2 \cdot H_2O$ recristalizado y se cado, se agregan 8 g. de sulfato de amonio y 10 ml. de H_2SO_4 . Se calienta gradualmente hasta ebullición y se hierve de 5-10 minutos. Se enfría y se vacía la solución en 700-800 ml. de agua. Después de enfriada se diluye a 1000 ml. Si la sal es pura y contiene la cantidad apropiada de agua, cada ml. de solución contendrá 0.50 mg. de titanio.

Si no es seguro que esta condición se cumpla, la solución debe rá ser estandarizada por precipitación del titanio con amoníaco o preferentemente con cupferron y filtrado y calcinado a TiO_2 .

Se obtiene una solución de 0.50 mg. de Ti/ml. o sea 500 ppm.

2.- Solución estandar de fierro.- Preparación a partir de sulfato férrico.

Se pesan 0.5 g. de $Fe_2(SO_4)_3$ previamente seco, agregar 5 ml. de ácido sulfúrico y se afora a 1 lt., la solución contiene 0.5 mg. de Fe/ml. - Esta solución deberá titularse contra Cr (IV) 0.01 N.

3.- Solución de tirón.- Se prepara una solución al 4% del reactivo peso/volu-

men.

A partir de éstas soluciones se llevaron a cabo las siguientes -- pruebas:

Establecimiento de las condiciones óptimas para la determinación de titanio.

1.- Variación de la extinción de la solución con el pH.

Método.- De la solución de sulfato de titanio se tomó una alí-- cuota de 5 ml. y se pasó a un matraz aforado de 50 ml., se le agregó 1 ml. de tirón y 20 ml. de agua, ésta solución original tiene un pH de 1.6.

Se hicieron seis muestras iguales y se ajustó el pH desde 2 a 7 - con hidróxido de sodio al 10% y H_2SO_4 diluido, después se aforó a la marca - del matraz.

Una vez que se tuvieron las muestras con el pH requerido se lle-- varon al colorímetro para leer la extinción correspondiente a cada uno y deter-- minar el pH óptimo.

El pH se ajustó en un pHmetro Beckman Zeromatic SS-3 con -- electrodos de vidrio y calomel, y las lecturas de extinción se hicieron en un co-- lorímetro fotoeléctrico marca Lange modelo J, ajustando a cero con agua desti-- lada.

Una vez ajustado el colorímetro se hicieron las lecturas obte-- niéndose los siguientes resultados:

Muestra	pH	Extinción
1	2	0.015
2	3	0.038
3	4	0.115
4	5	0.134
5	6	0.138
6	7	0.125

Gráfica No. 1

La coloración más intensa se obtuvo entre pH de 5 y 6. Se utilizaron 5 ml. de acetato de amonio para obtener un pH de 5.5 que se toma como óptimo.

2.- Variación de la extinción con la concentración de tirón.

Se hicieron seis muestras de la siguiente manera: En matraces aforados de 50 ml. se ponen alícuotas de 5 ml. de la solución estandar de titanio, solución de tirón en diferentes cantidades de (de 1 a 6 ml.) y 5 ml. de acetato de amonio al 10%.

Se obtienen las siguientes lecturas:

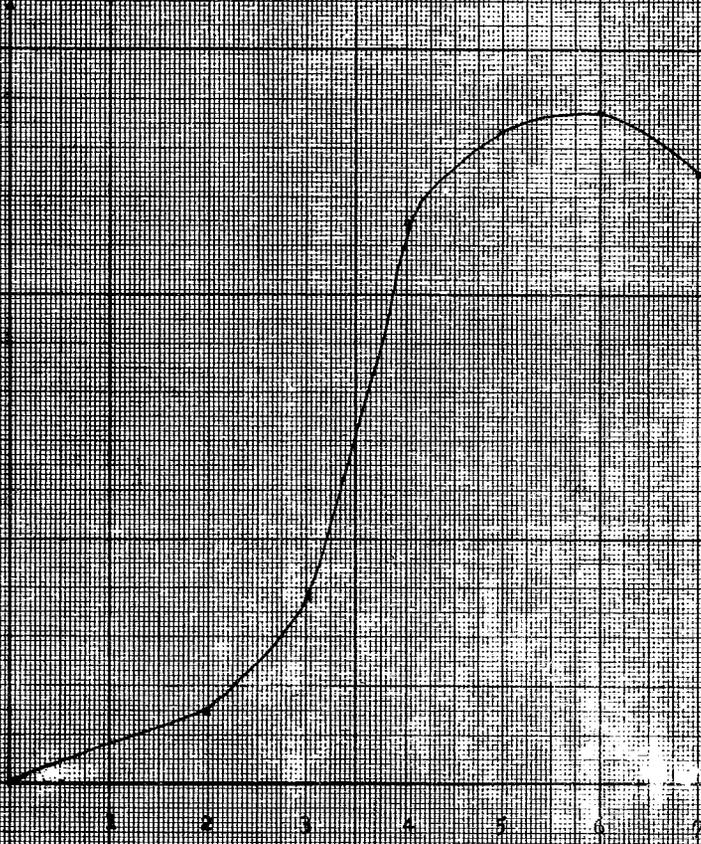
Muestra	Concentración de tirón (ml.)	Extinción	ppm Ti
1	1	0.164	2.5
2	2	0.165	2.5
3	3	0.165	2.5
4	4	0.165	2.5
5	5	0.165	2.5
6	6	0.165	2.5

ARTICLE

0.04
0.03
0.02
0.01
0.00
0.01
0.02
0.03
0.04
0.05
0.06
0.07
0.08
0.09
0.10
0.20
0.30
0.40

DT

1 2 3 4 5 6 7



Como se ve no hay variación en la extinción, por lo que en todas las determinaciones posteriores se utilizan 5 ml. de tirón para la formación del complejo colorido. Gráfica No. 2.

3.- Estabilidad del color del complejo titanio-tirón con el tiempo.

Las muestras anteriores se dejaron reposar durante 24 horas y se volvieron a leer en el colorímetro para determinar si hay variación en la coloración con el tiempo. Las lecturas obtenidas son las siguientes:

Muestra	Extinción
1	0.170
2	0.165
3	0.165
4	0.165
5	0.165
6	0.165

Las lecturas obtenidas son las mismas que las anteriores a partir de dos ml., por lo que se ve que el complejo es suficientemente estable. Gráfica No. 2 (24 hrs. después).

Establecimiento de las condiciones óptimas para la determinación de fierro.

1.- Variación de la extinción con el pH.

Se varió el pH desde 1 a 12 con las siguientes muestras:

Extinction

0.17
0.16
0.15
0.14
0.13
0.12
0.11
0.100.17
0.16
0.15
0.14
0.13
0.12
0.11
0.100.17
0.16
0.15
0.14
0.13
0.12
0.11
0.10

0.17

0.16

0.15

0.14

0.13

0.12

0.11

0.10

1

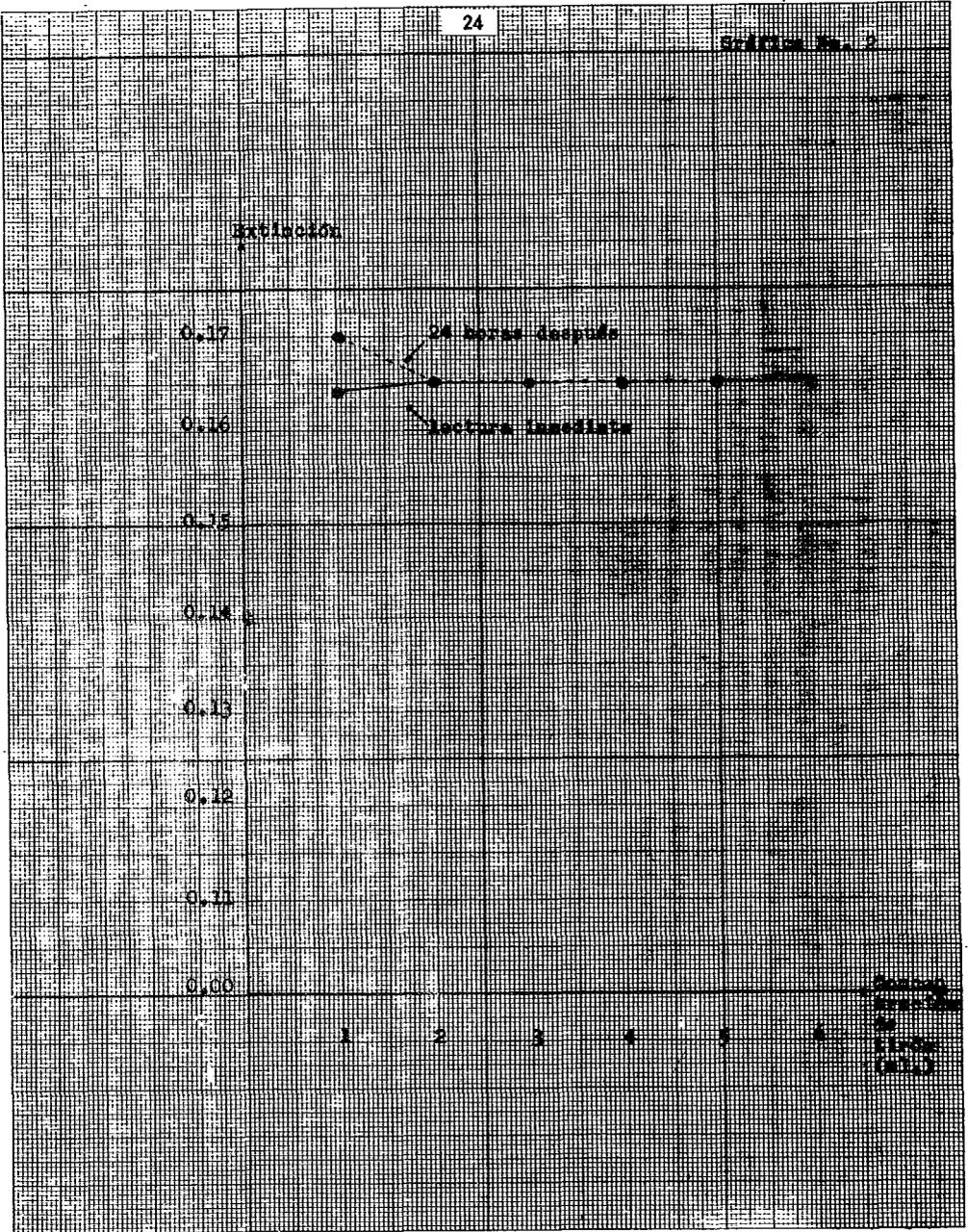
2

3

4

5

6

0.17
0.16
0.15
0.14
0.13
0.12
0.11
0.10

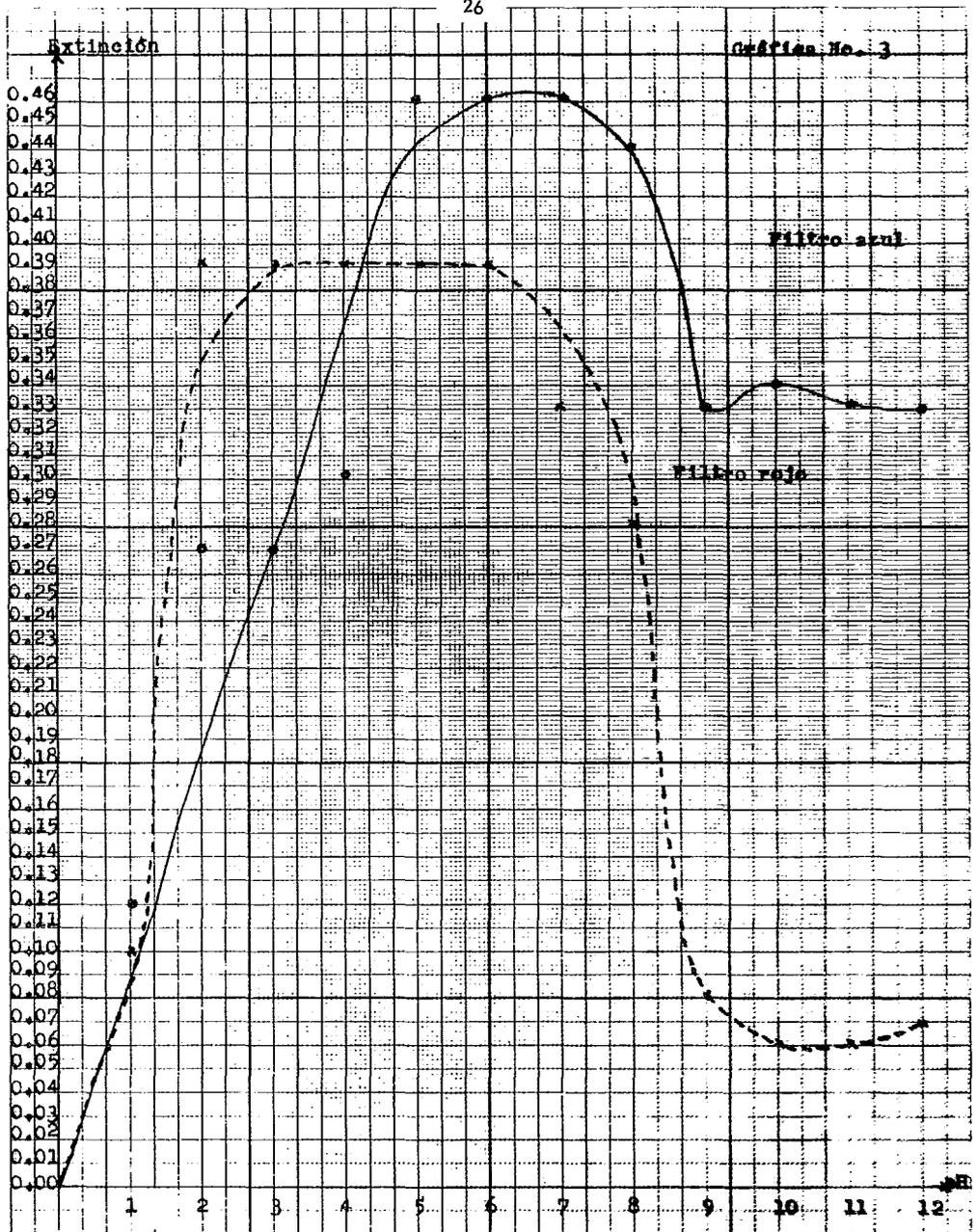
Se pasó una alícuota de 5 ml. de la solución estandar de fierro a un matraz aforado de 50 ml. Se agregó 1 ml. de tirón y 20 ml. de agua destilada. Se ajustó al pH requerido con sosa y ácido sulfúrico diluido y se aforó a la marca del matraz.

La variación del color fué muy marcada, por lo que las lecturas se llevaron a cabo con el filtro azul y rojo, obteniéndose los siguientes resultados:

pH	Extinción (filtro azul)	Extinción (filtro rojo)	color
1	0.125	0.10	incoloro
2	0.27	0.39	azul
3	0.27	0.39	azul
4	0.3	0.39	azul
5	0.46	0.39	violeta
6	0.46	0.39	violeta
7	0.46	0.33	morado
8	0.44	0.28	rojo
9	0.33	0.08	rojo
10	0.34	0.06	anaranjado
11	0.33	0.06	anaranjado
12	0.33	0.07	anaranjado

Se toman como verdaderas las lecturas más altas (filtro azul) y pH óptimo de seis. Gráfica No. 3.

2.- Variación de la coloración del complejo fierro-tirón con el tiempo.



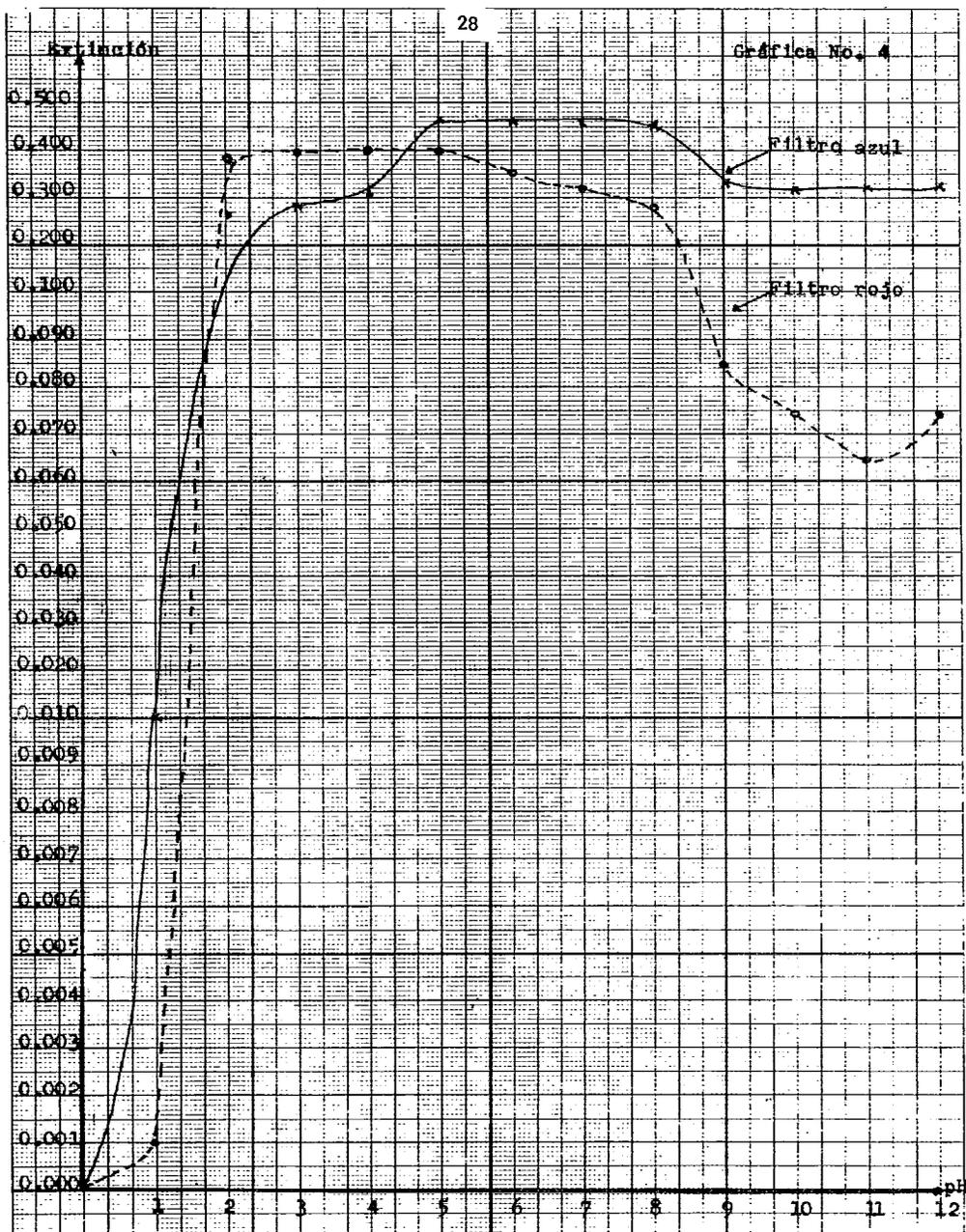
A las muestras anteriores se les dejó en reposo durante 24 horas y se volvieron a leer en el colorímetro para conocer la variación de la extinción con el tiempo. Se obtuvieron los siguientes resultados:

pH	Extinción (filtro azul)	Extinción (filtro rojo)	Color
1	0.01	0.001	incoloro
2	0.26	0.38	azul
3	0.27	0.39	azul
4	0.31	0.4	azul
5	0.46	0.4	violeta
6	0.46	0.35	violeta
7	0.46	0.32	morado
8	0.47	0.28	rojo
9	0.33	0.085	rojo
10	0.32	0.075	anaranjado
11	0.33	0.065	anaranjado
12	0.33	0.075	anaranjado

Gráfica No. 4.

3.- Variación de la extinción con la concentración de tirón.

Una vez ajustado el pH a seis, escogido como pH óptimo, se llevó a cabo la determinación de la variación de la extinción con la concentración de tirón. Se prepararon seis muestras de la siguiente manera: En matraces aforados de 50 ml. se pusieron 5 ml. de solución estandar de fierro, y en



cada matraz se puso diferente cantidad de tirón, después se ajustó el pH a seis con solución de acetato de amonio al 10% y se aforó a la marca de los matraces.

Las concentraciones de tirón y las lecturas obtenidas en el colorímetro para cada una de ellas son las siguientes:

Concentración de tirón (ml.)	Extinción (filtro azul)	Extinción (filtro rojo)
1	0.34	0.07
2	0.34	0.075
3	0.33	0.07
4	0.34	0.07
5	0.34	0.07
6	0.34	0.07

La intensidad del complejo como en el caso del titanio tampoco varía con la concentración de reactivo, gráfica No. 5.

Como no se observó una variación importante de la extinción con el tiempo no se consideró necesario leerlas a las 24 horas después.

Establecimiento de la sensibilidad del método.

Una vez conocidas las condiciones de pH y la cantidad de tirón que son necesarias para obtener una coloración máxima y constante del complejo titanio-tirón, se procedió a establecer los límites de la concentración de titanio que se puede determinar por éste método, para lo cual, de la solución estan

Gráfica No. 5

Extinción

0.40
0.30
0.20
0.10
0.09
0.08
0.07
0.06
0.05
0.04
0.03
0.02
0.01
0.00

1

2

3

4

5

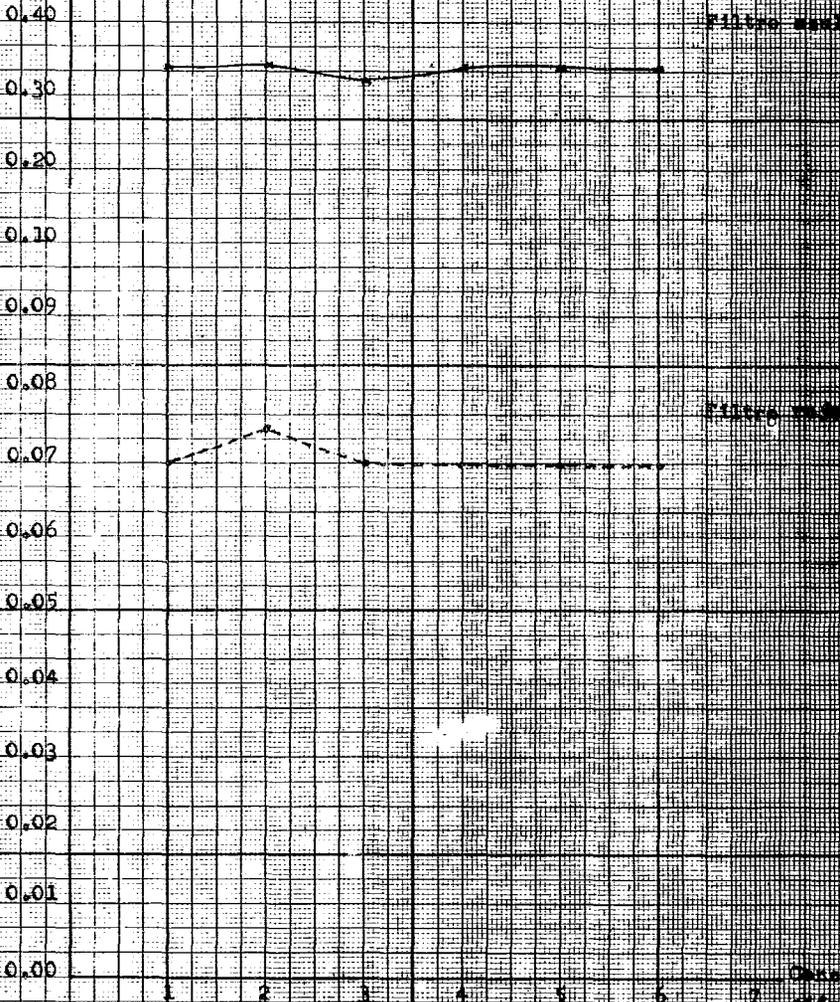
6

7

Concentración
de la
suspensión (mg/l)

Filtro #1

Filtro #2



dar de titanio se prepararon soluciones de diferentes concentraciones, desde -- 100 ppm hasta 10 ppm.

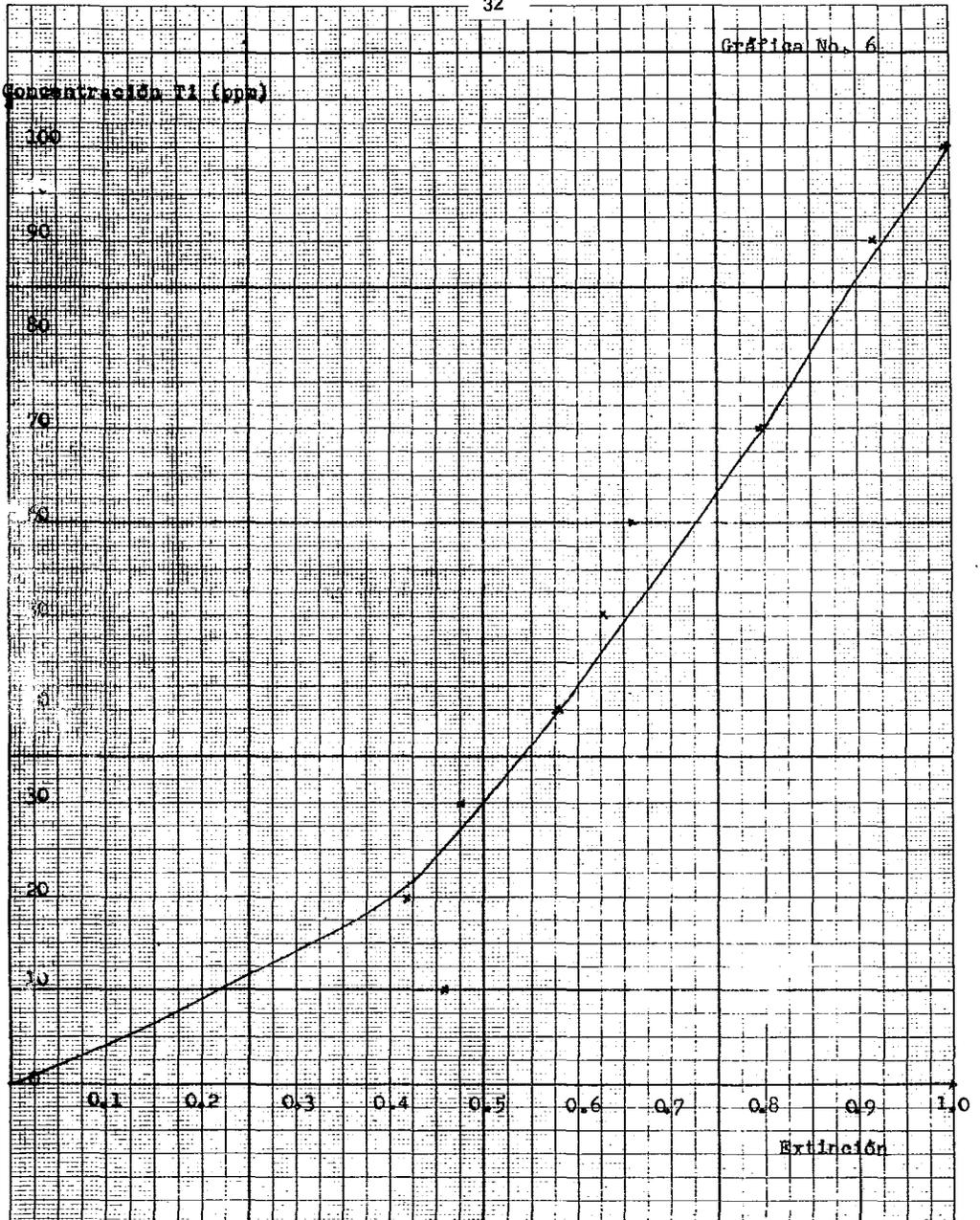
Se tomaron las alícuotas correspondientes y se pasaron a matra - ces aforados de 50 ml., se agregaron 5 ml. de tirón a las muestras, se ajustó el pH con acetato de amonio y se aforó. Se obtuvieron las siguientes lecturas:

Alícuota ml.	Concentración ppm	Extinción
10	100	1.00
9	90	0.92
8	80	1.1
7	70	0.8
6	60	0.66
5	50	0.63
4	40	0.58
3	30	0.48
2	20	0.42
1	10	0.46

Para estas determinaciones se ajustó la extinción del coloríme-- tro a 1 con la solución más concentrada de titanio y a cero con agua destilada _ gráfica No. 6.

Estas concentraciones son perfectamente determinables, por lo - que se procedió a hacer determinaciones con cantidades más pequeñas de tita-- nio: Se preparó una solución de 25 ppm a partir de la solución estandar, toman_

Gráfica No. 6



do 10 ml. de ésta y aforando a 200 ml. con agua destilada. De esa solución se fueron tomando alícuotas de 10 a 1 ml. en matraces aforados de 50 ml. para obtener concentraciones de 5 a 0.5 ppm de titanio. Se les agregó el tirón, se ajustó el pH y se aforó.

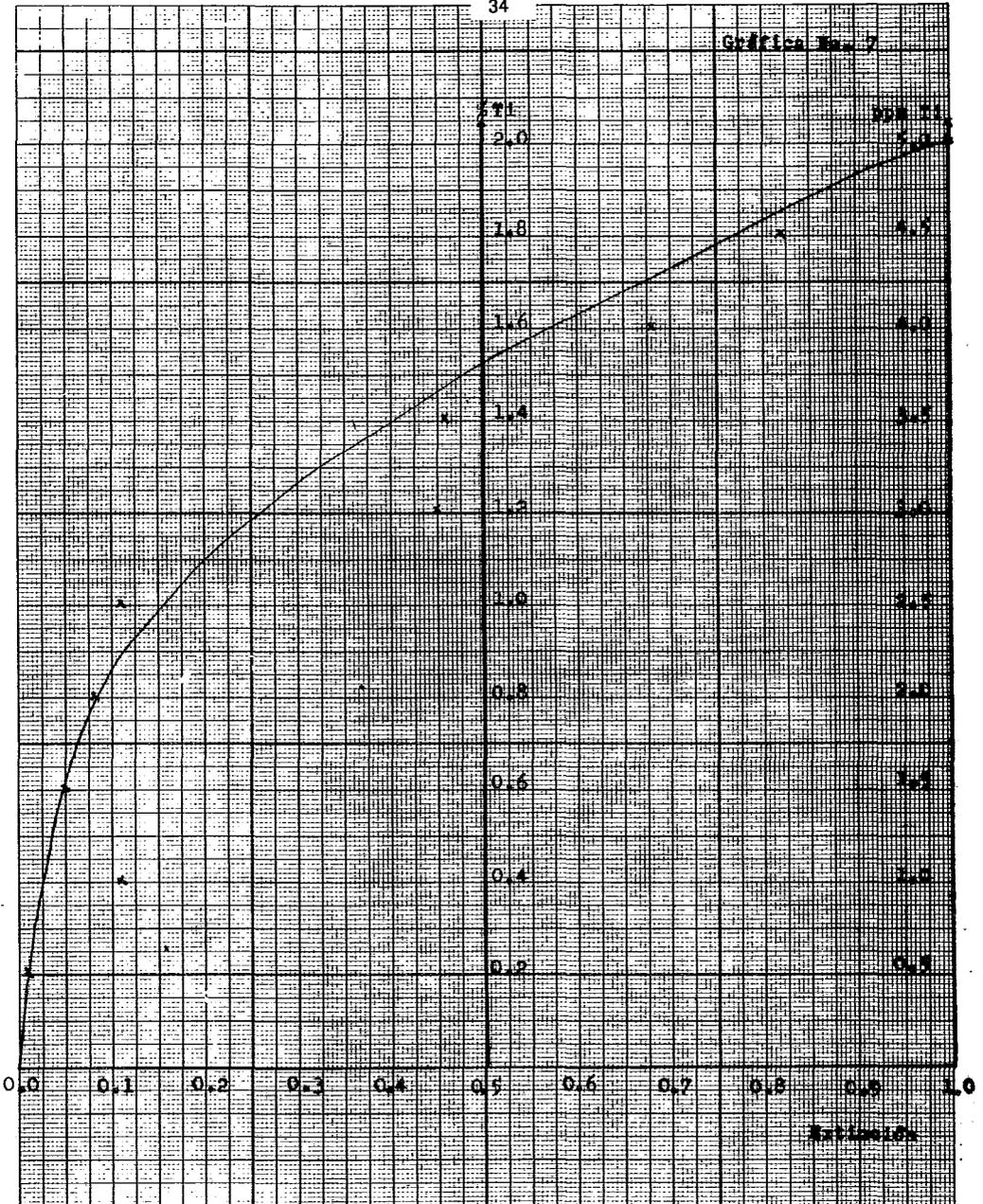
Se ajustó el colorímetro a 1 con la solución de 5 ppm y a cero con agua destilada y se obtuvieron las siguientes lecturas:

Alícuota ml.	Concentración ppm	Extinción
10	5.0	1.00
9	4.5	0.82
8	4.0	0.68
7	3.5	0.46
6	3.0	0.45
5	2.5	0.11
4	2.0	0.08
3	1.5	0.055
2	1.0	0.11
1	0.5	0.015

Como se puede apreciar, las determinaciones para cantidades menores de 1 ppm no resultan muy exactas, aunque se alcanza a obtener una buena lectura todavía. Gráfica No. 7.

Los límites de concentración de fierro para su determinación por este método no se llevaron a cabo, ya que no se consideró necesario debido a -

Graph No. 7



que el fierro aunque esté presente en muy pequeñas cantidades da coloración — con el tirón, causando interferencia en la determinación del titanio, por lo que se procedió a encontrar el reductor más adecuado para el fierro, ya que una vez reducido éste, no se forma completo con el tirón y se evita la interferencia que provoque al determinar el titanio.

Para estas pruebas se hicieron mezclas de las soluciones de titanio y fierro en diferentes concentraciones, tomando como base que el fierro se encuentra presente en las rocas en una relación con el titanio de 10/1 de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, por lo que se utiliza la solución de 500 ppm de fierro y la solución de 25 ppm de titanio, tomándose las alícuotas adecuadas; se ajustó el colorímetro a 100 con una muestra preparada en un matraz aforado de 50 ml. con 5 ppm de titanio, 5 ml. de tirón, 5 ml. de acetato de amonio y agua destilada — hasta la marca del matraz.

Se utilizaron los siguientes reductores:

1.- Acido ascórbico.

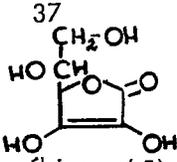
Se llevó a cabo el método que se sigue en el Instituto de Geología de la U.N.A.M., (16); se tomaron alícuotas de 10 a 1 ml. de solución de titanio de 25 ppm equivalente a 5 ppm— 0.5 ppm en matraces aforados de 50 ml., alícuotas de 10 a 1 ml. de la solución de fierro de 500 ppm., se añadió el reductor (5 ml. de ácido ascórbico) y se dejó reposar durante 15 min. para que la reducción se efectuara completamente. Después se agregaron 5 ml. de solu-

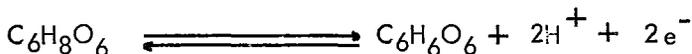
ción de tirón, 5 ml. de acetato de amonio al 10% y se aforó a la marca del ma
traz.

Después de 15 minutos se obtuvieron las siguientes lecturas:

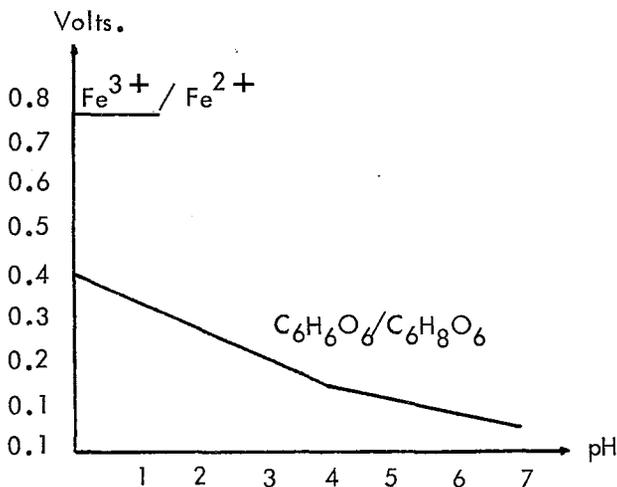
Concentración Fe	Concentración Ti	lectura
ppm	ppm	
100	5.0	se sale de la curva
90	4.5	se sale de la curva
80	4.0	se sale de la curva
70	3.5	se sale de la curva
60	3.0	se sale de la curva
50	2.5	se sale de la curva
40	2.0	se sale de la curva
30	1.5	se sale de la curva
20	1.0	se sale de la curva
10	0.5	se sale de la curva

Las muestras una vez llevadas al colorímetro no se alcanzaron a leer, las coloraciones obtenidas fueron más intensas que la de la solución con la cual se ajustó el colorímetro a 1, por lo que se deduce que el ácido ascórbico no es lo suficientemente reductor en estas condiciones como para reducir a todo el fierro. Los colores de las soluciones variaron desde amarillo intenso, verde olivo hasta violeta.

El ácido ascórbico  al oxidarse por oxidantes moderados llega a ácido dehidroascórbico, (5):

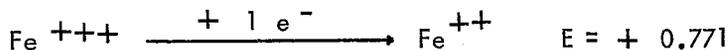


Los oxidantes fuertes pueden oxidar éste producto hasta dióxido de carbono y agua. El ácido ascórbico es un ácido débil, su potencial redox del sistema ácido dehidroascórbico-ácido ascórbico depende de la concentración del ión hidrógeno y se le han encontrado varios valores debido a que la oxidación del ácido ascórbico no es completamente reversible, el valor más seguro es + 0.39 volts. En la siguiente figura se presenta la curva de volts contra pH para el sistema ácido dehidroascórbico-ácido ascórbico.

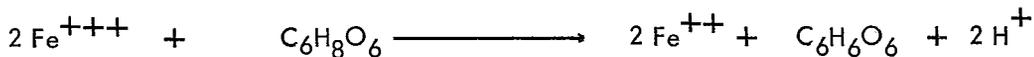


La reacción que se efectúa en el hierro al reducirse es la siguiente

te:



El valor del potencial del fierro es más alto que el del ácido ascórbico, por lo que en estas condiciones el fierro no puede ser reducido por el ácido ascórbico. La reducción del fierro estaría basada en la reacción:



2.- Hidroxil amina, $\text{HO}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}_2}-\text{CH}-\text{COOH}$.

La técnica seguida fué la misma que la anterior, utilizando hidroxil amina como reductor, según algunos autores en este caso el pH de la reacción no es importante, por lo que no se agregó el acetato de amonio al 10%, pero fué necesario calentar la solución hasta ligera ebullición para que se produjera la reducción al observarse un cambio de color. Después se enfrió a temperatura ambiente, se pasó al matraz aforado y se completó el volumen de 50 ml. con agua destilada.

Lecturas obtenidas:

Concentración Fe ppm	Concentración Ti ppm	Extinción
100	5.0	0.28
90	4.5	0.34
80	4.0	0.31
70	3.5	0.24
60	3.0	0.27
50	2.5	0.24
40	2.0	0.24
30	1.5	0.25
20	1.0	0.28
10	0.5	0.08

Como se ve, los resultados obtenidos no son representativos de la concentración de titanio, ya que dan aproximadamente la misma lectura para todos, por lo que se deduce que este reactivo no es un buen reductor para este método o bien que la formación del complejo sí dependa del pH.

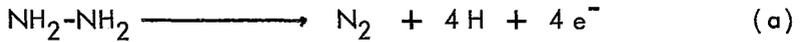
3.- Sulfato de hidrazina.

La hidrazina $\text{NH}_2\text{-NH}_2$ y sus sales se han utilizado como agentes reductores en Química Orgánica así como en Química Inorgánica en la reducción de algunos cationes a metales, (1).

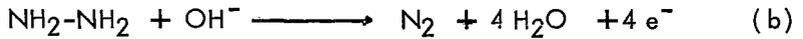
Comportamiento redox:

El principal producto de la oxidación de la hidrazina y sus de-

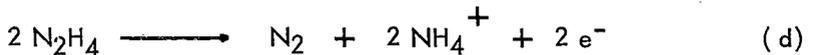
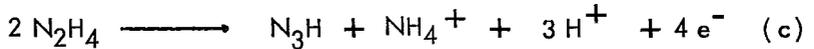
rivados es el nitrógeno. La reacción en medio ácido está expresada por:



y en medio alcalino por:



Bajo ciertas condiciones pueden ocurrir reacciones paralelas -- que pueden dar ácido hidrazoico o amoníaco:



La cantidad de los productos formados por las reacciones (c) y- (d) depende de la naturaleza del oxidante, el pH y la presencia de catalizadores. Todas estas reacciones se aplican a derivados de la hidrazina.

El potencial normal redox de la hidrazina correspondiente a esta oxidación a partir de la reacción (a) ha sido reportado como -0.23 volt y de - acuerdo a la reacción (b) en medio alcalino, como -1.16 volts.

Para la reducción del fierro en este caso se utilizó el sulfato de hidrazina sin obtenerse ningún resultado, ya que ni siquiera por calentamientose llegó a obtener un cambio de color que indicara la formación del complejo- titanio-tirón.

De algunos potenciales redox de derivados de hidrazina se ve -

que la hidrazina y sus derivados son fuertes agentes reductores en medio neutro y alcalino, en medio ácido sólo son convenientes para la reducción de oxidantes que tengan potenciales mayores de + 1.0 volt.

4.- Acido mercaptoacético o tioglicólico, (18).

El ácido mercaptoacético ($\text{HOOC-CH}_2\text{-SH}$) es uno de los reductores utilizados que dió mejor resultado. Las muestras fueron preparadas con alícuotas de las soluciones de fierro y titanio utilizadas en las determinaciones anteriores, 5 ml. de tirón, 20 ml. de acetato de amonio al 10%, y 5 ml. de ácido mercaptoacético y se completó el volumen del matraz aforado (50 ml.) con agua destilada.

Como puede apreciarse, la única condición que se varía para el uso de este reductor es la cantidad de acetato de amonio, la cual hay que aumentar debido al ácido mercaptoacético, ya que de otro modo no se alcanzaría el pH requerido para la determinación de titanio; los resultados obtenidos se dan en la siguiente tabla :

Concentración Fe ppm	Concentración Ti ppm	Extinción
100	5.0	0.96
90	4.5	0.78
80	4.0	0.62
70	3.5	0.49
60	3.0	0.37
50	2.5	0.34

40	2.0	0.28
30	1.5	0.17
20	1.0	0.28

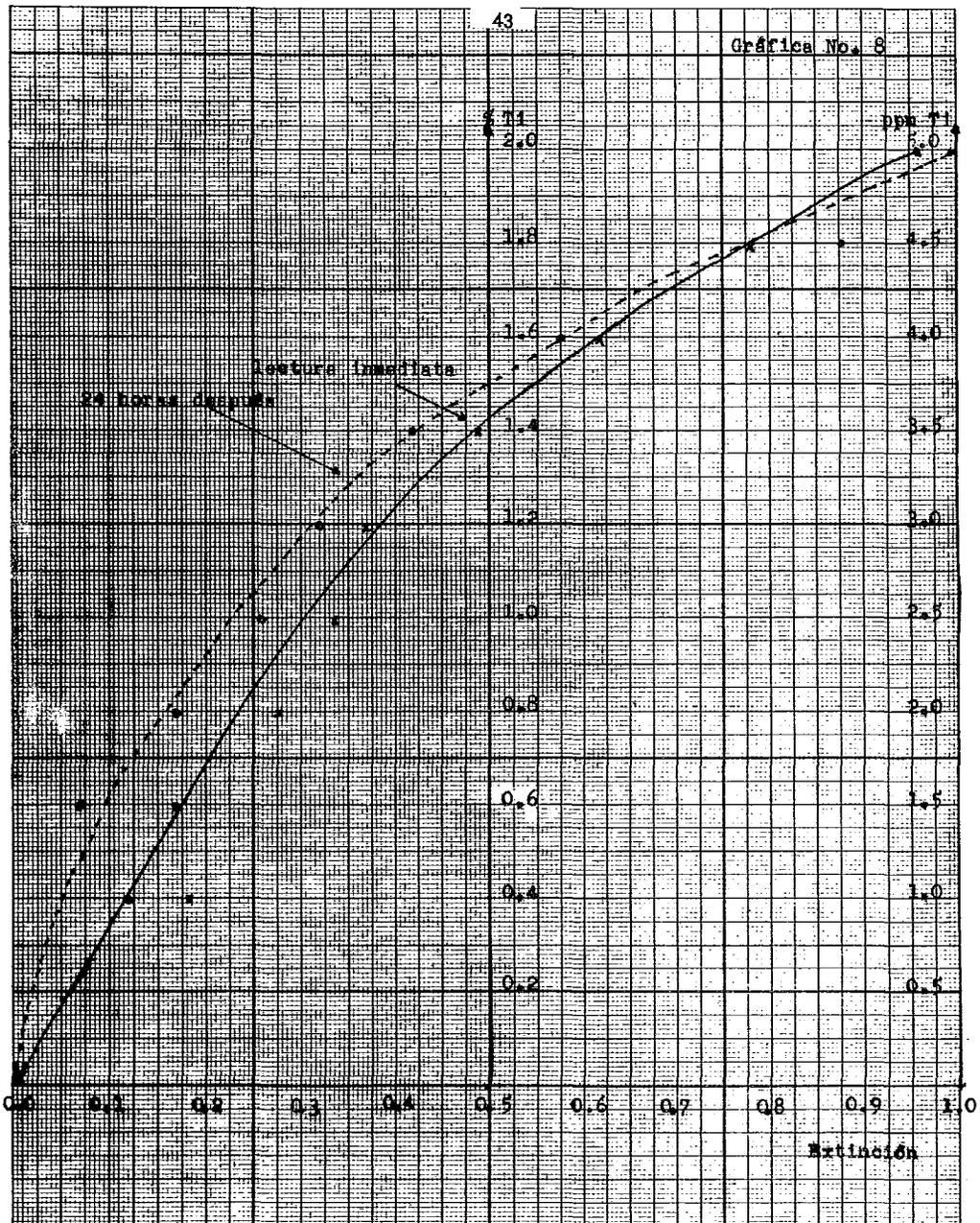
Gráfica No. 8

Estas mismas muestras se dejaron reposar 24 hrs. y se volvieron a leer en el colorímetro con los siguientes resultados:

Concentración Fe ppm	Concentración Ti ppm	Extinción
100	5.0	1.00
90	4.5	0.88
80	4.0	0.58
70	3.5	0.42
60	3.0	0.32
50	2.5	0.26
40	2.0	0.17
30	1.5	0.07
20	1.0	0.12

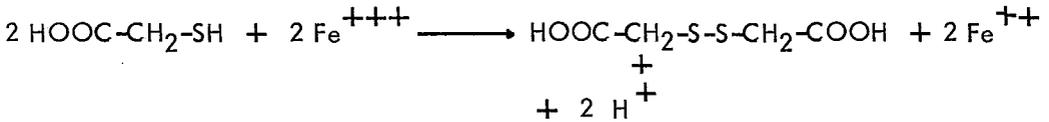
Gráfica No. 8 (24 horas después).

Como se ve hay una ligera variación en las lecturas obtenidas - inmediatamente y las obtenidas 24 horas después, éstas últimas al graficarse dan una curva que se aproxima más a la de la gráfica No. 7 que la curva obtenida con las lecturas inmediatas, por lo que es mejor leer las muestras después de 1- a 24 horas de preparadas. Las dos curvas obtenidas se comparan con la gráfica No. 7 debido a que en ésta no hay interferencia de hierro y puede apreciarse -



la acción del reductor.

El Fe^{+++} oxida al ácido tioglicólico en ácido ditioglicólico - con formación de Fe^{++} , (12), (14):



El potencial de oxidación del sistema ácido tioglicólico ácido - ditioglicólico debe ser mayor que el del fierro para que esta reacción se pueda llevar a cabo.

5.- Ditionito de sodio.

La técnica utilizada fué la siguiente:

Se pusieron las alícuotas correspondientes de titanio y fierro en matraces aforados de 50 ml., se les añadió 5 ml. de tirón y 5 ml. de acetato de amonio al 10% y se aforaron. Justamente en el momento de tomar las lecturas se le añaden aproximadamente 25 mg. de ditionito de sodio al matraz, disolvién dolo con la menor agitación posible.

Es muy importante poner la cantidad justa de ditionito para producir la reducción, ya que si se pone menos, ésta no se efectúa y si se agrega un exceso se produce inmediatamente una turbidez debida a la precipitación de sulfuros.

Cuando se produce una coloración amarilla en la solución per--

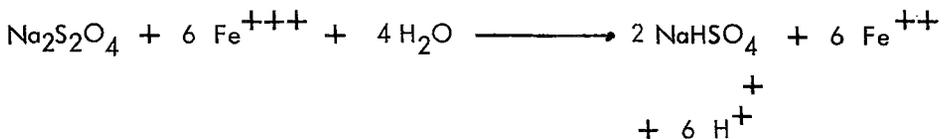
fectamente clara es cuando se debe tomar la lectura en el colorímetro, teniendo cuidado de que no pase mucho tiempo desde la adición del reductor hasta tomar la lectura, ya que las muestras no presentan estabilidad después de 15 minutos, pues empiezan a ponerse turbias.

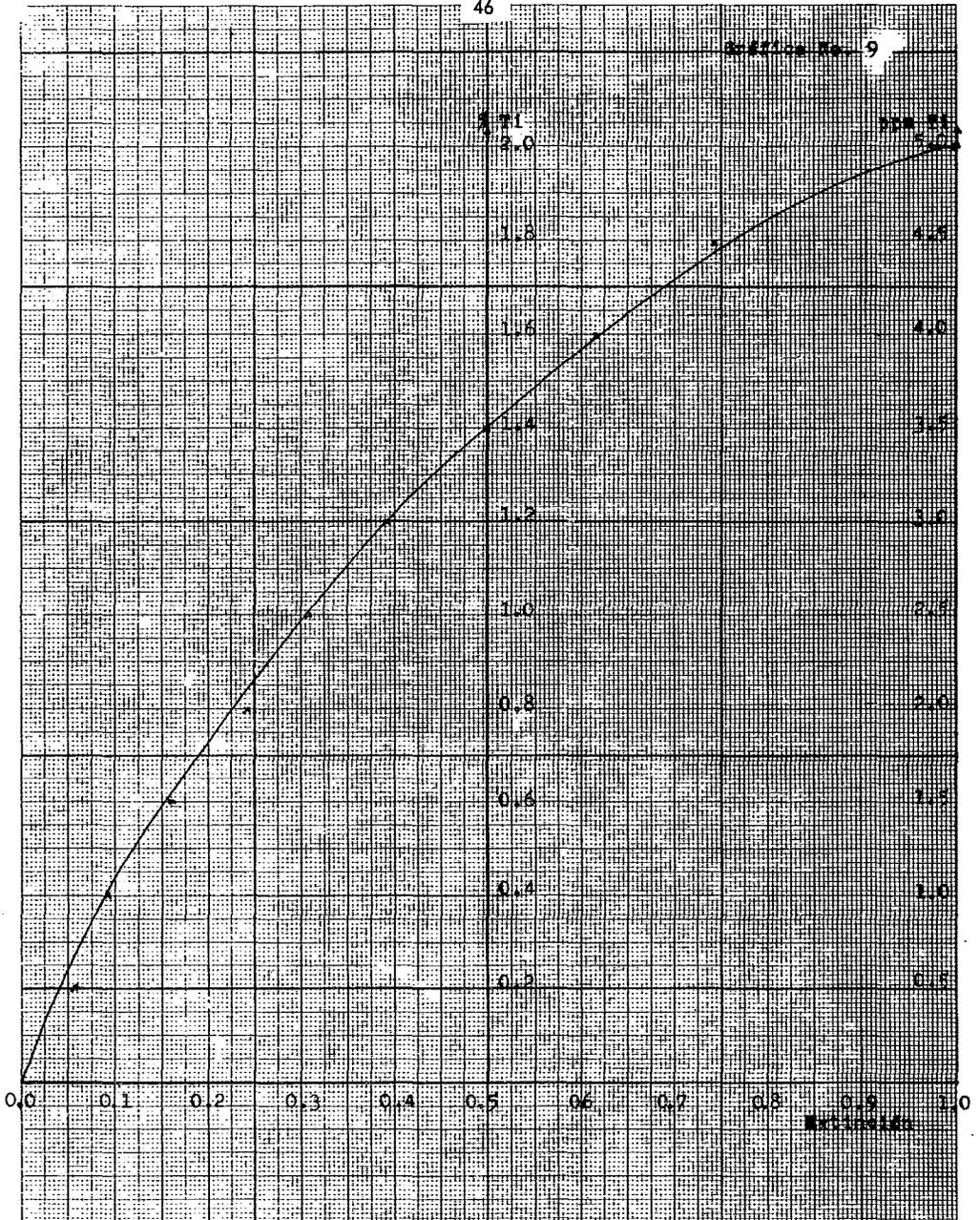
Las lecturas obtenidas fueron las siguientes:

Concentración Fe ppm	Concentración Ti ppm	Extinción
100	5.0	1.0
90	4.5	0.74
80	4.0	0.61
70	3.5	0.5
60	3.0	0.39
50	2.5	0.31
40	2.0	0.24
30	1.5	0.16
20	1.0	0.09
10	0.5	0.06

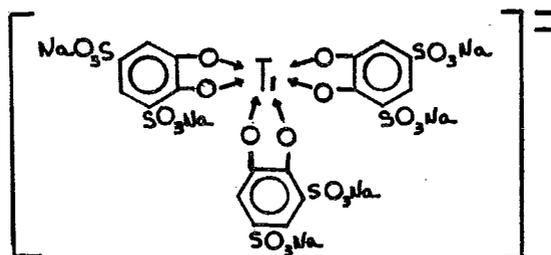
Gráfica No. 9.

Este método está basado en la reducción del Fe según la --
reacción, (3):





Okáč A. y Sommer L. (17) reportaron que la formación de complejos coloridos en las reacciones de titanio tetravalente con o, difenoles y polifenoles se debe principalmente a una fuerte unión polar Ti-O; dependiendo del pH de la solución pueden formarse tres clases de quelatos, que van desde amarillo hasta rojo anaranjado. En soluciones equimoleculares se forma a pH de 3-4 una mezcla de complejos del tipo TiR y TiR_2 (R equivale al anión del ácido 3,5, disulfonato de sodio, 1, 2 dihidroxibenceno) que pasan cuantitativamente a un complejo amarillo TiR_3 a un pH de 5.1-5.4. A un pH de 1.5 y con un exceso de tirón se formaría únicamente el producto TiR . En el intervalo de pH - de 4.0-6.0 se forma el complejo relativamente estable TiR_3 , los dos protones - del tirón se separan desde la primera fase de la reacción, la fórmula posible para el complejo estable sería $\left[\right]$:



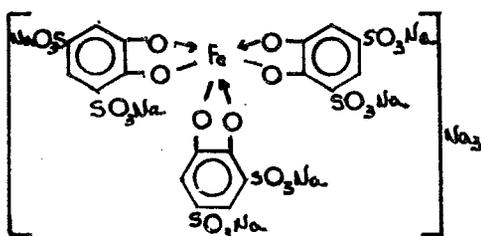
Del mismo modo se han hecho estudios espectrofotométricos sobre la formación del complejo fierro-tirón, (22), en los cuales se ha visto que la variación de la concentración del ión hidrógeno afecta en la intensidad y matiz del color producido por el tirón a valores de pH abajo de 8.5.

Existen tres colores distintos dentro de este intervalo de pH:

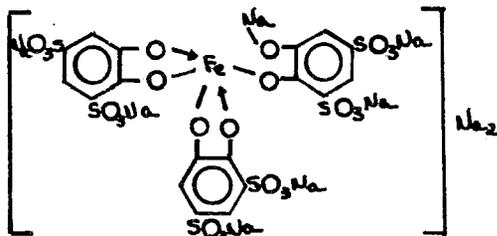
Bajo pH de 5.7 la solución es azul, entre 5.7 y 7 es violeta oscura y sobre 7 es de color rojo intenso.

Yoe, J. y Jones L. aseguran que si fueran solamente dos complejos y el color violeta resultara de una mezcla del azul y rojo, se esperaría una transición gradual del color, pero con un incremento de pH, el azul cambia -- precipitadamente a violeta. El color permanece violeta aproximadamente sobre dos unidades de pH más, y luego cambia a rojo. Se cree que el compuesto azul sea un anión cargado separadamente interior del complejo y el compuesto rojo-- un anión triplemente cargado, es posible que entre los dos, den lugar a la existencia de un anión doblemente cargado interior del complejo con un color violeta.

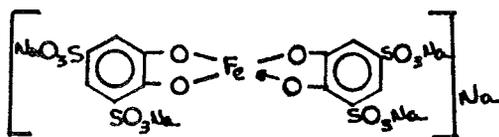
Como un resultado de estos estudios espectrofotométricos se cree que los tres colores observados en la variación del pH, son el resultado de la formación de tres complejos hierro--tirón con las siguientes configuraciones:



Complejo rojo



Complejo Violeta



Complejo Azul

La curva de la gráfica No. 9 es la que más se aproxima a la gráfica No. 7, por lo que se deduce que el ditonito de sodio es el reductor más conveniente de todos los experimentados para el fierro.

Eficacia del método:

Para darse una idea de la eficacia del método, se procedió al análisis de 18 muestras existentes en el laboratorio de Química del Instituto de Geología de la U. N. A. M., por los métodos del ditonito de sodio, ácido -- mercaptoacético y ácido ascórbico. Los resultados se muestran en las tablas que a continuación se presentan:

Tabla 1.- Reductor: Acido mercaptoacético.

Muestra	Lectura	%Ti	ppm Ti
SB-1	0.4	0.35	0.87
SB-2	0.43	1.41	3.52
SB-3	se sale de la curva	--	--
SB-4	se sale de la curva	--	--
SB-5	se sale de la curva	--	--
SB-18	se sale de la curva	--	--
SD-3	0.62	1.64	4.1
SE-2	0.13	0.75	1.87
SE-3	0.34	1.26	3.15
FV-72-1	0.42	1.4	3.5
FV-72-4	0.19	0.9	2.25
FV-72-5	0.82	1.83	4.57
FV-72-6	0.82	4.57	4.57
FV-72-8	se sale de la curva	--	--
FV-72-20	0.33	1.24	3.1
FV-72-49	0.78	1.8	4.5
FV-72-68	0.76	1.77	4.42
FV-72-101	se sale de la curva	--	--
FV-72-111	se sale de la curva	--	--

Tabla 2.- Reductor: Ditionito de sodio.

Muestra	Lectura	% Ti	ppm Ti
SB-2	0.03	0.13	0.32
SB-3	0.3	0.98	2.45
SB-4	0.23	0.81	2.02
SB-5	0.14	0.54	1.35
SB-18	0.34	1.08	2.7
SD-3	0.00	0.00	0.00
SE-2	0.04	0.18	0.45
SE-3	0.01	0.03	0.07
FV-72-1	0.00	0.00	0.00
FV-72-4	0.00	0.00	0.00
FV-72-5	0.02	0.08	0.2
FV-72-6	0.03	0.13	0.32
FV-72-8	0.29	0.95	2.37
FV-72-20	0.00	0.00	0.00
FV-72-49	0.06	0.27	0.67
FV-72-68	0.03	0.13	0.32
FV-72-101	0.18	0.66	1.65
FV-72-111	0.17	0.63	1.57

Tabla 3.- Reductor: Acido ascórbico.

Muestra	Lectura	%Ti
SB-2	0.07	0.15
SB-3	0.47	0.75
SB-4	0.45	0.73
SB-5	0.23	0.44
SB-18	0.51	0.79
SD-3	0.07	0.15
SE-2	0.05	0.11
SE-3	0.08	0.16
FV-72-1	0.04	0.09
FV-72-4	0.04	0.09
FV-72-5	0.08	0.16
FV-72-6	0.12	0.25
FV-72-8	0.57	0.87
FV-72-20	0.02	0.04
FV-72-49	0.11	0.24
FV-72-68	0.12	0.25
FV-72-101	0.4	0.68
FV-72-111	0.48	0.76

Para llevar a cabo el análisis de éstas muestras con éste reductor se tomó como referencia la gráfica No. 10, (16). En ésta gráfica se obtiene %TiO₂, las extinciones leídas en la gráfica fueron transformadas a %Ti.

Estas muestras habían sido analizadas anteriormente por el método del peróxido de hidrógeno para la determinación de titanio; en la siguiente --

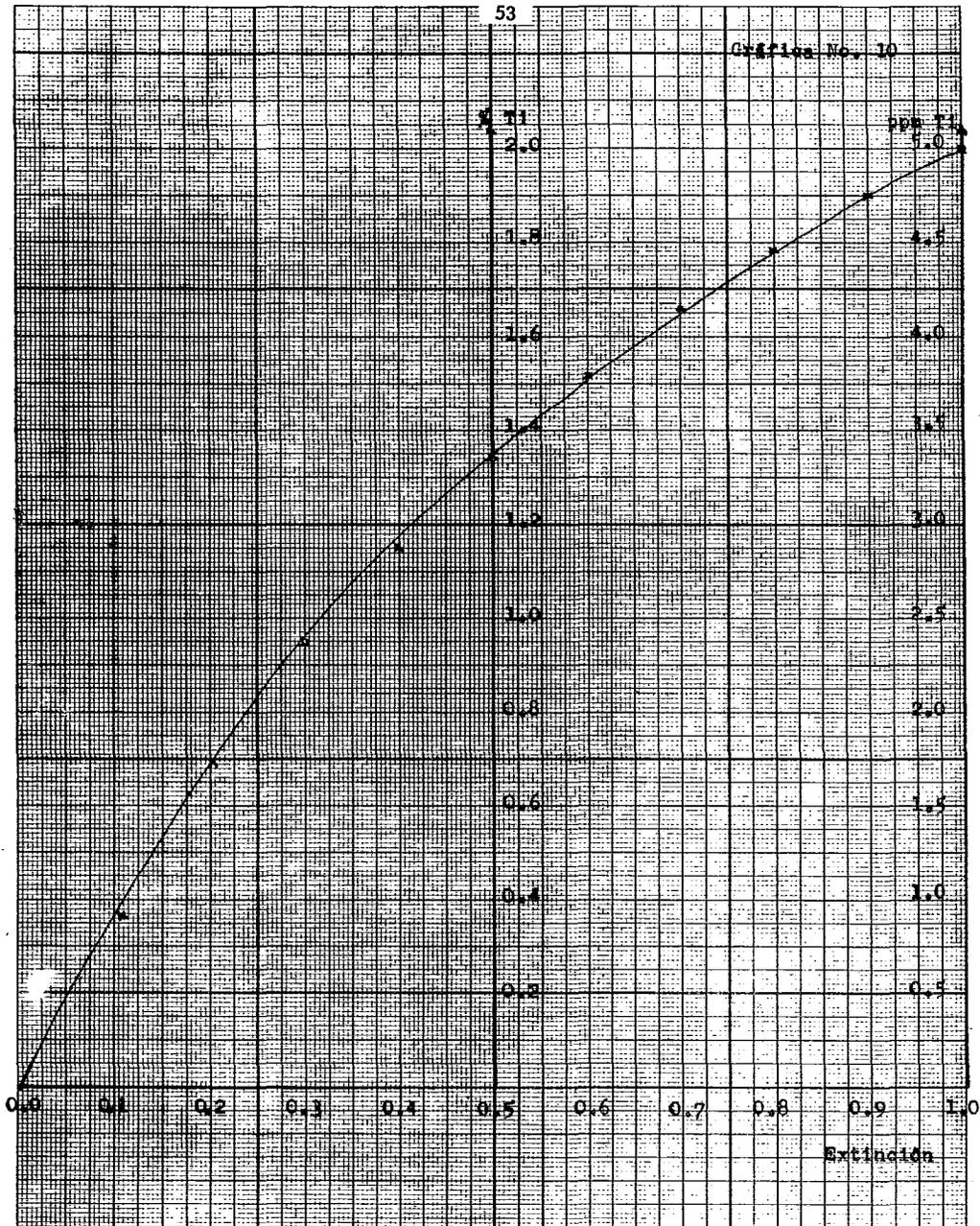


tabla comparativa se muestran los valores obtenidos para las muestras en % de Ti (datos proporcionados por el Instituto de Geología) con el peróxido de hidrógeno y los valores obtenidos en el análisis de estas mismas muestras por los métodos del ácido ascórbico, ácido mercaptoacético y diotio_nito de sodio .

Muestra	% Ti por el método:			
	Ac. mercap <u>to</u> acético	Ditio_nito de sodio	Ac. Ascór <u>bi</u> co	Peróxido de hidrógeno
SB-2	1.41	0.13	0.15	0.05
SB-3	--	0.98	0.75	0.77
SB-4	--	0.81	0.73	0.76
SB-5	--	0.54	0.44	0.50
SB-18	--	1.08	0.79	0.72
SD-3	1.64	0.00	0.15	0.12
SE-2	0.75	0.18	0.11	0.00
SE-3	1.26	0.03	0.16	0.01
FV-72-1	1.4	0.00	0.09	0.03
FV-72-4	0.9	0.00	0.09	0.00
FV-72-5	1.83	0.08	0.16	0.11
FV-72-6	4.57	0.13	0.25	0.17
FV-72-8	--	0.95	0.87	0.74
FV-72-20	1.24	0.00	0.04	0.40
FV-72-49	1.8	0.27	0.24	0.14
FV-72-68	1.77	0.13	0.25	0.14
FV-72-101	--	0.66	0.68	0.00
FV-72-111	--	0.63	0.76	0.58

CONCLUSIONES.

Como resultado de todas las pruebas efectuadas en este trabajo, se tiene que en la determinación de titanio en presencia de fierro es indispensable el uso de un agente reductor. Se ha visto que la hidroxil amina y el sulfato de hidrazina no dan resultados adecuados en las condiciones en que se lleva a cabo el método de detección de titanio.

En las muestras analizadas los resultados obtenidos por el método del ácido mercaptoacético son demasiado altos en comparación con las concentraciones de titanio que se obtienen por los métodos del ácido ascórbico y del ditionito de sodio, las cuales son bastante parecidas entre sí y al mismo tiempo muy semejantes con los resultados obtenidos para esas mismas muestras por el método del peróxido de hidrógeno.

El método del ditionito de sodio es posible llevarlo a cabo en los casos en que las soluciones a analizar no deban permanecer guardadas durante más de 15 min. debido a la turbidez que presentan por la precipitación de sulfuros. En los casos en que sea necesario conservar las soluciones problema por más del tiempo necesario para su análisis es más recomendable el uso del ácido ascórbico como reductor y seguramente también el del ácido mercaptoacético aunque éste último haya dado en el análisis de éstas muestras valores muy altos,

seguramente debido a la interferencia de otros elementos que también puedan formar complejos con el tirón y más aún a errores de manipulación no obstante, éstos dos últimos reactivos producen soluciones perfectamente claras y estables.

BIBLIOGRAFIA.

- (1) Berka Antonín, Vulterin Jaroslav and Zýka Jaroslav. Hydrazine and -- its salts and derivatives as reductimetric reagents. *Chemist Analyst*, - 52, (2), 1963.
- (2) Codell Maurice
Analytical Chemistry of titanium metals and compounds.
Interscience
New York, 1959.
- (3) Conley, R. F., Golding, H. J. and Taranto, M. W. Improvement of - iron bleaching in clays through potentiometric control of sodium dithio- nite addition. *Ind. Eng. Chem., Process Desing Develop*, 3, (2) 183- 8, 1964.
- (4) Cotton, F. A. and Wilkinson, G.
Advanced Inorganic Chemistry
Interscience Publishers
U. S. A., 1962.
- (5) Erdey, L. and Svehla G. Acid Ascorbic as an analytical reagent. *Chemi- st Analyst*, 52, (1), 1963.
- (6) Feige, F. and Schaeffer, A. Analytical use of the formation of the bery- lium fluoride complex. *Anal. Chem.*, 23, (2), 351, 1951.
- (7) Griel, Y. V. and Robinson, R. J. *Anal. Chem.*, 23, 1871, (1951).
- (8) Hillebrand, W. F., et al
Applied inorganic analysis
2a. Ed.
J. Wiley
New York, 1953.
- (9) Hines, E. and Boltz, D. F. *Anal. Chem.*, 24, 947, 1952.

- (10) Latimer, Wendell M.
The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions.
2a. Ed.
Prentice-Hall, Inc.
1953.
- (11) Lenher, V. and Crawford, W. G. J. Am. Chem. Soc., 35, 141, --
1913.
- (12) Mansfiel, W. Clark.
Oxidation-reduction potentials of organic systems. Pág. 471
The Williams and Wilkins Co.
U. S. A., 1960.
- (13) Martínez Silva A.
Estudio comparativo de los métodos modernos de análisis rápidos de silicatos.
Tesis Profesional. U. I. A.
1964.
- (14) Michou-Saucet C. et Merlin Jean-Claude. Determination du rapport fer-acide thioglycolique dans le complexe de fer en melieu alcalin. --
Bull. Soc. Chim. France, (7), 1905-12, 1965.
- (15) Muller, S. H., J. Am. Chem. Soc. 33, 1506, (1911).
- (16) Obregón, P. A.
Métodos de análisis químico de rocas y materiales similares.
Instituto de Geología. U. N. A. M.
1971.
- (17) Okáč, A. und Sommer, L. Spektrophotometrische untersuchungen eini ger analytisch wichtiger komplexe des titans in losung.
Anal. Chim. Acta, 15, 345-55, 1956.
- (18) Regg, T. and Wagenbahuer, H. A. Spectrophotometric determination - of titanium in silicate rocks. Analytical Chemistry, 33, (10), 1961.
- (19) Sandell, Ernest B.
Colorimetric determination of traces of metals
2a. Ed.
Interscience publishers. Inc.
1950.

- 20) The Merck Index.
Eighth Edition.
- 21) Yoe, J. H. and Armstrong, A. R., Colorimetric determination of titanium with disodium-1,2-dihydroxybenzene-3,5-disulfonate. *Anal. - Chem.*, 19, (2), 100, (1947).
- 22) Yoe, J. H. and Jones, L. Colorimetric determination of iron with disodium 1,2-dihydroxybenzene-3,5-disulfonate. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 16, (2), 111-115, 1944.