

CDU : 553.494 : 552.2 : 543.05 (729-1)

ESTUDIO POLAROGRAFICO SOBRE DETERMINACION DE TITANIO EN DIFERENTES MEDIOS

Dr. Guillermo Aguilera M. Universidad de Oriente . Lic. Gloria Galano L. Universidad de Oriente.

RESUMEN

En el presente trabajo se estudian varias posibilidades de determinación de Titanio IV aplicando el método polarográfico en medio HCl 100 mol/m³; H₂SO₄ 100 mol/m³; Na₂C₂O₄ 200 mol/m³ y H₂SO₄ 100 mol/m³; estableciéndose en cada caso las condiciones adecuadas para realizar la determinación.

Se estudian las posibles interferencias que los elementos presentes en el mineral laterítico podrían ocasionar en cada determinación, en el medio Na₂C₂O₄ 200 mol/m³ - H₂SO₄ 100 mol/m³; solamente interfiere el hierro trivalente.

ABSTRACT

In this work are studied some possibilities of titanium IV determination applying the polarographic method in HCl 100 mol/m³; H₂SO₄ 100 mol/m³ and Na₂C₂O₄ 200 mol/m³ - H₂SO₄ 100 mol/m³ medium; establishing in each case the adequate conditions to perform the determination.

Possible interferences that could be occasioned in each determination by some elements in the lateritic mineral are studied, obtaining that only trivalent iron interferes in the H₂SO₄ 100 mol/m³ - Na₂C₂O₄ 200 mol/m³ medium.

El titanio constituye el noveno elemento más abundante en la corteza terrestre, ocupando aproximadamente un 0,62 % de su extensión [1] . Es un elemento abundante, aunque de difícil extracción y su importancia en la industria, actualmente, es considerable.

El titanio es prácticamente un constituyente de todas las rocas cristalinas y de los sedimentos derivados de ellas.

Usualmente se encuentra como TiO₂ variando su concentración desde unas pocas décimas a varios porcientos [2] . Muchos minerales de hierro lo contienen, aunque sólo en pequeñas cantidades, pudiendo citar entre ellos los minerales lateríticos.

En el presente trabajo, se inicia el estudio de la determinación cuantitativa de titanio con vistas a su aplicación en los minerales lateríticos, seleccionándose, conocidas sus ventajas, el método polarográfico de análisis.

Materiales y Métodos

Las mediciones polarográficas fueron realizadas en un polarógrafo "Radelkis" modelo OH-101 procedente de Hungría. Se utilizó un electrodo de gotas de mercurio de 18 cm de longitud y 0,05 mm de diámetro interno; y uno de calomel saturado, como

electrodo indicador y de referencia respectivamente. El oxígeno disuelto se elimina por burbujeo de nitrógeno purificado haciéndolo pasar previamente a través de soluciones cromosas [3] .

Los distintos experimentos fueron realizados en una celda construida a partir de un beaker de 50 ml de capacidad, cubriéndose la misma con un tapón de goma tetrahoradado, donde se introducen los electrodos y tramos de tubos de vidrio para la entrada y salida del gas nitrógeno.

La solución de titanio de 1 mg/ml se prepara a partir de titanio metálico de una pureza de 99,99 % , disolviéndolo en ácido clorhídrico concentrado en caliente y añadiendo a la solución unas gotas de ácido nítrico concentrado para oxidar el titanio antes de enrasar la solución con agua destilada.

Las otras soluciones empleadas se prepararon a partir de reactivos de calidad analítica, y en los casos necesarios fueron estandarizadas por métodos clásicos.

Para las curvas de calibración se prepararon soluciones en el intervalo de concentraciones señalado en cada medio, midiéndose los volúmenes correspondientes de la solución de titanio y com-

pletándose hasta un volumen de 25 mL con el electrolito soporte estudiado.

Resultados y discusión

Se efectuaron diversas determinaciones polarográficas de titanio, empleándose en ellas los siguientes electrolitos.

- en medio HCl 100 mol/m³
- en medio H₂SO₄ 100 mol/m³
- en medio H₂SO₄ 100 mol/m³ y en presencia de oxalato de sodio 200 mol/m³ como agente complejante.

Se registraron los polarogramas de las soluciones de Ti (IV) en cada medio, con el objetivo de determinar primeramente las condiciones apropiadas para la definición de la onda analítica, considerándose los siguientes parámetros:

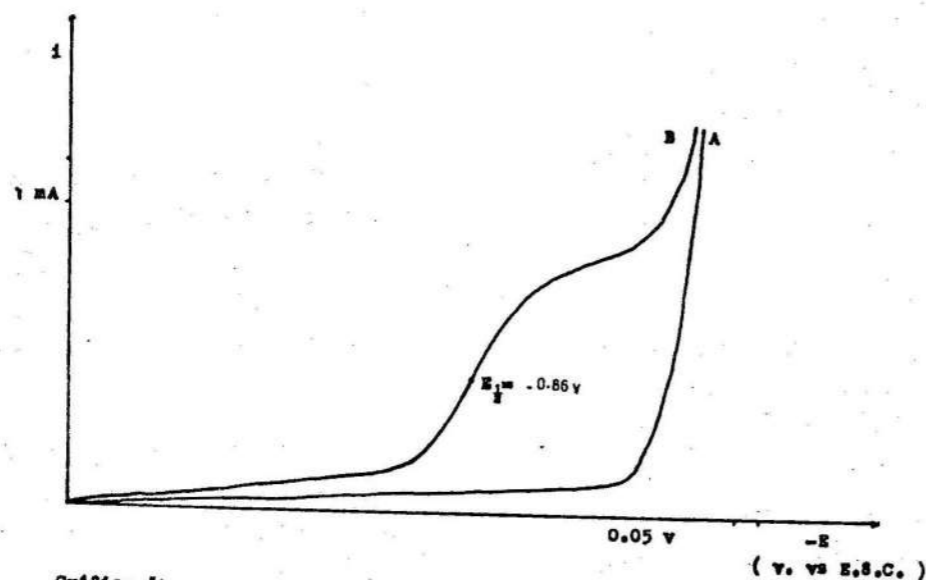


Gráfico #1: A) Curva del electrolito soporte HCl 0.1 M.
B) Curva de reducción del Ti (IV) a Ti (III) en medio HCl 0.1 M.

Cantidad de agente complejante
Influencia del pH
Estabilidad de las soluciones
Curva de calibración

En todos los casos se realiza el registro polarográfico en el intervalo de potenciales de 0 a 2,0 V vs.E.C.S.*. y a una sensibilidad del equipo de $6 \times 10^{-8} \mu A/mm$.

Estudio polarográfico de titanio en medio HCl 100 mol/m³.

Al realizar el registro polarográfico de la solución de titanio en este electrolito soporte, se observa una onda de forma regular y bastante simétrica correspondiente a la reducción electroquímica de Ti (IV) a Ti (III) a un valor de potencial de media onda de - 0,86 V vs. E.C.S. (figura No. 1), cuya altura aumenta con adiciones sucesivas de la solución de ti-

tanio. La altura de esta onda no experimenta variación alguna dentro de las 24 h de preparada la solución, a partir de las cuales se comienza a observar una ligera turbiedad en la misma y consecuente disminución de la altura de la onda debido a una lenta precipitación hidrolítica del titanio. Al realizar el estudio de la dependencia de altura en la onda con la concentración de titanio en este medio, se observa una dependencia lineal entre ambos parámetros, lo cual está de acuerdo con lo establecido por Ilkovic para procesos difusivos [4]. Los valores experimentales corre-

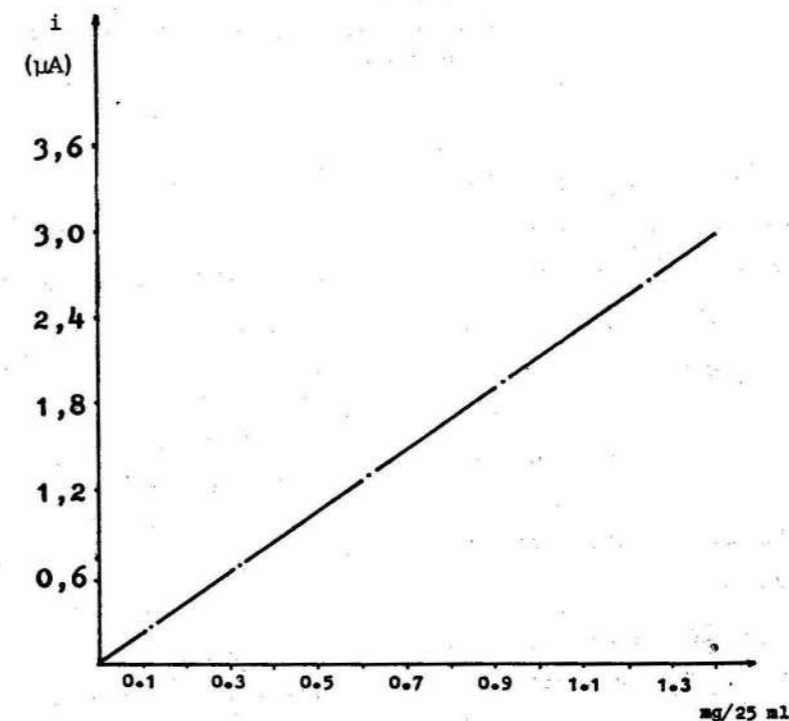


Gráfico #2: C) Curva de calibración de Ti (IV) en medio HCl 0.1 M.
h = 70 cm
Sensibilidad = $6 \times 10^{-8} \mu A/mm$

gidos se muestran en la figura No.2 ; a partir del cual se deduce la posibilidad de la determinación cuantitativa de titanio en medio HCl 100 mol/m³ en el intervalo de concentraciones estudiadas (0,1-1,3 mg/25 mL).

Estudio polarográfico de titanio en medio H₂SO₄ 100 mol/m³.

Las características que presenta la onda polarográfica de titanio en medio H₂SO₄ 100 mol/m³ (curva b, figura No.3) son similares a la obtenida en medio HCl 100 mol/m³, observándose a un valor de potencial de media onda de - 0,93 V vs.E.C.S.

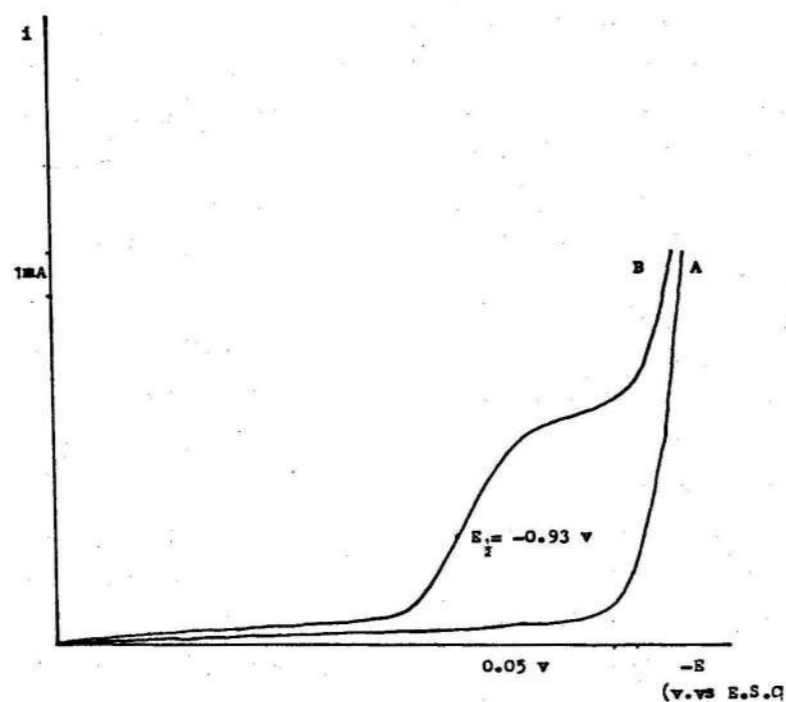


Gráfico #3: A) Curva del electrolito soporte H_2SO_4 0.1 M.
 B) Curva de reducción de $Ti(IV)$ a $Ti(III)$ en medio H_2SO_4 0.1 M.

La condición de estabilidad de esta solución es idéntica a la del medio HCl ya descrita.

Se obtuvo una dependencia lineal entre la altura de onda y la concentración de titanio (IV) en el intervalo de concentraciones estudiado (0,1 - 1,3 mg/25 mL), siendo posible su determinación en este medio.

Estudio polarográfico de titanio en medio H_2SO_4 100 mol/m³, y en presencia de oxalato de sodio 200 mol/m³ como agente complejante.

Es conocido [5] que el titanio forma una serie de oxalatos com-

plejos de titanio tales como $K_2 [O = Ti Ox_2] \cdot 2 H_2O$. La formación de complejos similares depende grandemente del pH y de la concentración de oxalato.

Al efectuar el registro polarográfico de la onda en este medio, se observa que la misma aparece a valores de potencial mucho más positivos que los obtenidos en los medios anteriores, constituyendo esto una gran ventaja para la determinación de titanio en presencia de interferentes. Esta posibilidad es más limitada en los otros medios.

Al realizar el estudio de la influencia del pH sobre la onda estudiada se observa que tanto la corriente de difusión (figura No. 4) como el potencial de media onda (figura No. 5) son función del pH del medio, excepto en la zona comprendida entre los valores de 1,5 - 2 unidades de pH en la cual no se observan variaciones.

En estudios polarográficos efectuados por Vanderbosch [6] sobre complejos tartrato, citrato y oxalato se informa sobre una conducta similar relativa a las variaciones observadas con respecto al potencial de media onda en función del pH para complejos de titanio con tartrato y citrato; atribuyendo a cada recta obtenida, la reducción de una especie compleja diferente. El propio autor no informa sobre tal conducta al realizar el estudio en oxalato 100 mol/m³.

Pecsok [7] realiza un estudio similar al anterior utilizando una concentración total de oxalato 200 mol/m³ y obtiene para la relación $E_{1/2}$ vs, pH, una línea recta para

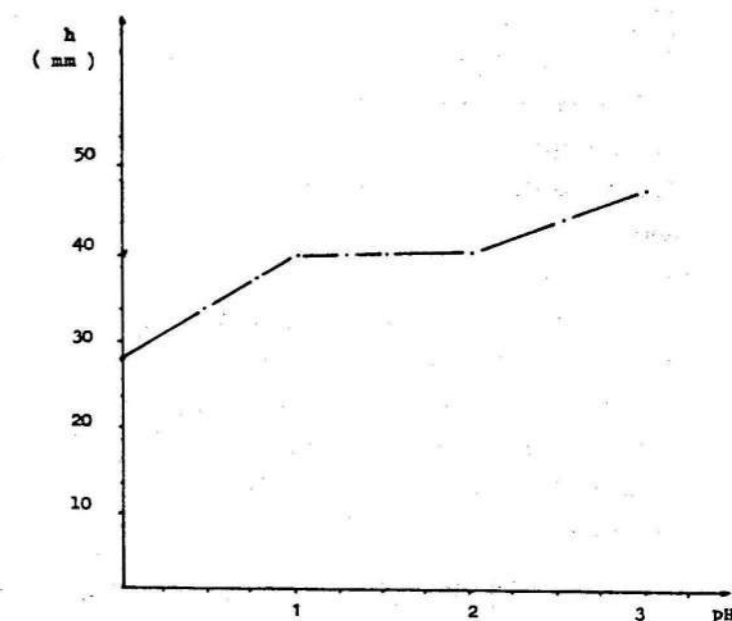


Gráfico #4: Variación de la altura de la onda con el pH en el intervalo de 0 - 3 unidades de pH.

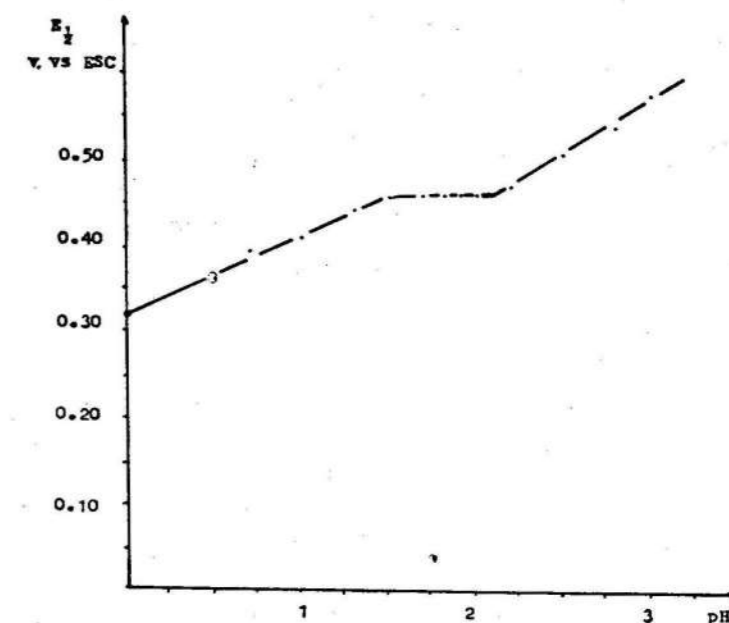


Gráfico #5: Variación de $E_{1/2}$ con el pH en el intervalo de 0 - 3 unidades de pH.

los valores de 0-4 unidades de pH. El presente estudio fue realizado utilizando una concentración total de oxalato 100 mol/m^3 ; por lo que las condiciones del medio son muy diferentes. Explicamos la forma de la curva $E_{1/2}$ vs. pH atribuyendo los segmentos de recta obtenidos a la formación de tres especies complejas diferentes de titanio con oxalato, aceptando la idea de Vanderboesch para citratos y tartratos complejos.

El intervalo de pH en el cual se mantiene constante el valor del $E_{1/2}$ se infiere que se produce la especie más estable.

Es evidente que al ser mucho menor la concentración total de oxalato en el medio, la influencia del pH será más marcada so-

bre los diferentes equilibrios de formación de complejos y de disociación del ácido oxálico; así mismo el cambio de las características del medio al variar el pH influirá más decisivamente. Semejante explicación puede darse para la curva correspondiente a Δh contra pH.

Se efectúa un análisis de la estabilidad del complejo con respecto al tiempo, según se observa en el Gráfico No.6, después de 3 h de preparada la solución se producen cambios en la onda polarográfica obtenida, con decrecimiento de la corriente de difusión producido por hidrólisis o polimerización del titanio presente.

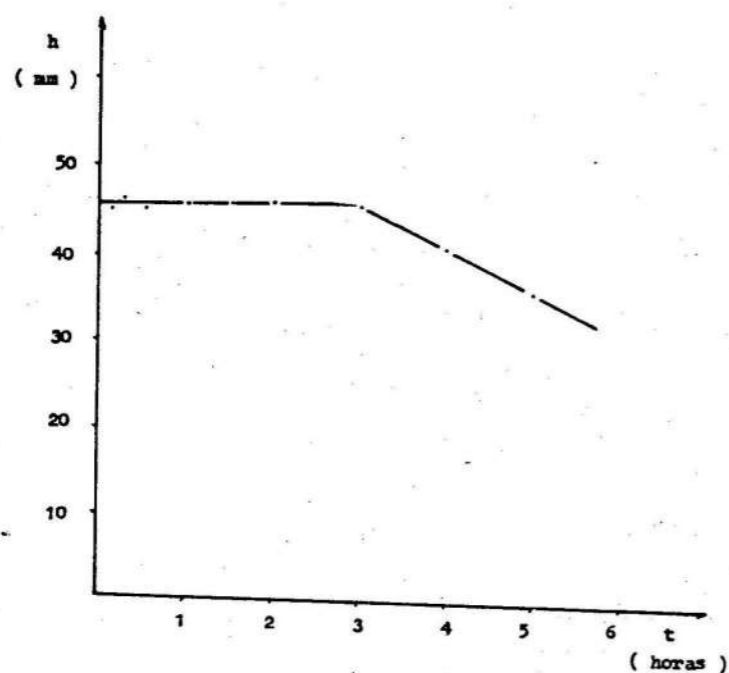


Gráfico #6: Estabilidad de la solución del complejo de Ti (IV) con el tiempo.

Teniendo en cuenta el intervalo de pH obtenido experimentalmente para el desarrollo de la onda de titanio en medio H_2SO_4 100 mol/m^3 y en presencia de oxalato de sodio 200 mol/m^3 como agente complejante, se analiza la dependencia entre la altura de la onda obtenida y la concentración de titanio en un intervalo de 0,1-2 mg/25 mL obteniéndose una dependencia lineal entre ambos parámetros según se muestra en la figura No.7.

Estudio de elementos interferentes.

Conocida la composición compleja del mineral laterítico, se realizan algunas experiencias sobre el comportamiento polarográfico de algunos elementos presentes en el mismo teniendo en cuenta el intervalo de relaciones de concentración en que aparecen cada uno de estos elementos con respecto al titanio.

Los elementos estudiados fueron: aluminio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel y cobre.

Sobre la base de los resultados obtenidos observamos que el manganeso, cobalto y cobre no

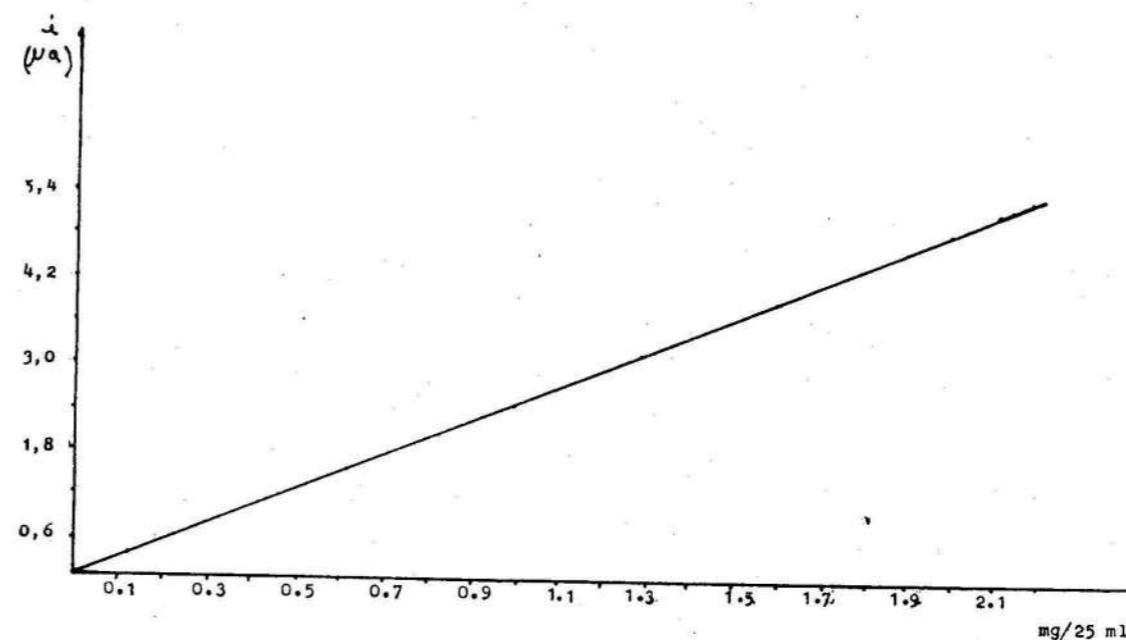


Gráfico #7: Curva de calibración de Ti (IV) en medio H_2SO_4 0.1 M y en presencia de oxalato de sodio 0.2 M como agente complejante.

interfieren en la determinación de titanio en medio HCl 100 mol/m³, a diferencia del aluminio, cromo, hierro y níquel cuya presencia no permite la definición de la onda de titanio en este medio.

Efectos similares a los obtenidos en medio HCl 100 mol/m³, se observan también en H₂SO₄ mol/m³.

Al efectuar el análisis de las interferencias en medio H₂SO₄ 100 mol/m³ y en presencia de oxalato de sodio se encontró, que el cobalto, níquel, manganeso, cromo, cobre y aluminio no interfieren al igual que el hierro trivalente, hasta la relación Ti/Fe de 1:10.

CONCLUSIONES

Es posible la determinación de Ti (IV) en medio de HCl 100 mol/m³ y H₂SO₄ mol/m³ en el intervalo de concentraciones de 0,1 - 1,3 mg/25 mL; en medio de H₂SO₄ 100 mol/m³ y oxalato de sodio 200 mol/m³, el intervalo útil de concentraciones está comprendido entre 0,1 - 2 mg/25 mL, efectuando la determinación en un intervalo de 1,5 - 2 unidades de pH. Para los medios HCl 100 mol/m³ y H₂SO₄ 100 mol/m³ el registro polarográfico de la onda de titanio, debe realizarse antes de las 24 h de preparada la solución, en medio de H₂SO₄ mol/m³ y oxalato de sodio 100 mol/m³ antes de las 3 h. En los medios HCl 100 mol/m³ y

H₂SO₄ 100 mol/m³ en las relaciones estudiadas, los elementos cobalto, manganeso y cobre divalente no interfieren; níquel, cromo, hierro y aluminio interfieren. En el medio H₂SO₄ - oxalato, solamente interfiere el hierro trivalente.

REFERENCIAS

1. HILLEBRAND, W y F. LUNDELL: Applied Inorganic Analysis. 2da. Ed. [S.E] New York, 1962.
2. KOLTHOFF, I y L. ELVING: Treatise on analytical chemistry. Part II, Vol. 5, 1961.
3. MEITES, L.: Polarographic techniques 2da. Ed. New York, Interscience Publishers, 1965.
4. HEYROVSKY, J.: Principles of polarography. Praga, Publishing House of the Czechoslovak, 1969.
5. COTTON, F. y G. WILKINSON: Advanced inorganic chemistry. La Habana. Ed. Revolucionaria, 1966.
6. KOLTHOFF, I y J. LINGANG: Polarography. Vol. II. Second Edition, New York, Interscience Publishers, 1965.
7. PECSOK, R: Journal of Chemical Society. Vol. 73, p. 1 304 - 1 308, 1951.

* Electrodo de calomel saturado

CDU : 56.046.44 : 621.38.032

APLICACION DEL METODO DE SINTERIZACION A MATERIALES TERNARIOS CALCOPIRITICOS

Lic. Rolando Rodríguez M. Instituto Superior Minero Metalúrgico . Lic. Julio Vidal L. Universidad de La Habana .

RESUMEN

En este trabajo se describen y analizan los resultados de la aplicación del método de sinterización a un material ternario calcopirítico, con el objetivo de que éste pueda ser utilizado en la confección de juntas semiconductoras. Para ello se describe todo el proceso experimental desarrollado, y se brindan los parámetros óptimos para su aplicación. Como resultado, se obtuvieron pastillas semiconductoras con resistividades de 10 Ω cm y movilidades mayores de 50 V.cm² . seg⁻¹.

ABSTRACT

This work describes and analyzes the results of the application of the sinterization method to chalcopyritic ternary materials, so that they can be used

in the construction of semiconducting junctions. For this purpose, the whole experimental process developed is described, giving the optimum parameters for its application. As a result, semiconducting parts with a resistivity of 10 ohm/cm and mobility higher than 50 V.cm² . seg⁻¹ are obtained.

INTRODUCCION

La obtención de materiales de partida para ser utilizados en la confección de dispositivos electrónicos [10,2] a partir de los compuestos ternarios calcopiríticos y mediante el método de sinterización, es de gran importancia sobre todo para nuestro país, ya que puede resolver importantes dificultades