

## Tesis de Posgrado

# Separación de los elementos titanio, niobio y tantalio por extracción de sus tiocianatos con solventes orgánicos, y su determinación posterior por técnicas espectrofotométricas

Mari, Eduardo A.

1962

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

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

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

**Cita tipo APA:**

Mari, Eduardo A.. (1962). Separación de los elementos titanio, niobio y tantalio por extracción de sus tiocianatos con solventes orgánicos, y su determinación posterior por técnicas espectrofotométricas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1133\\_Mari.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1133_Mari.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Mari, Eduardo A.. "Separación de los elementos titanio, niobio y tantalio por extracción de sus tiocianatos con solventes orgánicos, y su determinación posterior por técnicas espectrofotométricas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1962. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1133\\_Mari.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1133_Mari.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

SEPARACION DE LOS ELEMENTOS TITANIO ,  
NIOBIO Y TANTALIO POR EXTRACCION DE  
SUS TIOCIANATOS CON SOLVENTES ORGANICOS

Y su determinación posterior por técnicas  
espectrofotométricas.

EDUARDO A. MARI

Resumen de la Tesis presentada para optar al título de Doctor  
en Química.

AÑO 1962

*P. de Tesis: 11 2*

### 1. Introducción.-

El problema de la extracción por solventes de los tiocianatos de titanio, niobio y tantalio, ha merecido una atención desigual. El caso del titanio ha sido poco estudiado ; el del niobio ha sido objeto de numerosos trabajos, pero casi todos desde el punto de vista de su determinación colorimétrica y no de la extracción en sí ; en cuanto al tantalio, se lo ha dado siempre por no extraíble como tiocianato, explicándose este por su marcada tendencia a la hidrólisis.

VANOSI (1) encontró que pueden lograrse altos coeficientes de extracción para el tantalio si se evita la hidrólisis, lo que se consigue vertiendo una solución de dicho elemento en ácido sulfúrico concentrado , sobre un sistema bifásico constituido por una fase acuosa conteniendo una adecuada concentración de tiocianato de amonio, y una fase orgánica ( solvente oxigenado) en equilibrio con la primera.

El objeto del presente trabajo fué estudiar con detalle este sistema de extracción, y ensayar su aplicabilidad para la separación cuantitativa de estos tres elementos entre sí , y en especial en cuanto a la separación del titanio de los otros dos. Para la separación del tantalio y niobio entre sí , se ensayó la extracción de sus fluo-complejos.

### 2. Estudio de variables.

El estudio general de variables se hizo, para niobio y tantalio, con trazadores radiactivos ; para el titanio se usó un método colorimétrico ( ácido cromotrópico). Para las determinaciones en ensayos de separación de mezclas, se utilizaron métodos espectrofotométricos : para el titanio, ácido cromotrópico ; para el niobio, tiocianato, y para el tantalio, pirogalol. Estos métodos fueron objeto de un estudio previo para establecer las condiciones óptimas de aplicación.

El estudio de variables arrojó los siguientes resultados :

a) solventes : con solventes no polares, no oxigenados, no hay extracción (cloroformo, benceno); en cambio ésta es apreciable, en los tres casos, con solventes oxigenados (lo que indica un mecanismo tipo oxonio) , en especial con alcoholes (amílico) y ésteres ( acetatos de etilo e iso-amilo) . Con octonas (metil - isobutil-octona ), ésteres ( éter etílico), y nitrobenzono , es algo menor.

El solvente más apropiado para los fines perseguidos fué el acetato de etilo,

con el cual hay una máxima extracción de tantalio y niobio, y mínima de titanio.

b) concentración de reactivos : al aumentar la concentración de tiocianato aumenta la extracción, mientras que al aumentar la de ácido sulfúrico disminuye, para los tres elementos. El comportamiento del tantalio y el niobio es notablemente similar, mostrando alta extracción (mayor de 98-99%) para bajas concentraciones de ácido sulfúrico ( 1 N ), y difiere bastante del del titanio, que muestra menores porcentajes de extracción ( no más del 60% para el mejor de los casos :  $\text{SCN} (\text{NH}_4) 5 \text{ N}$  ,  $\text{SO}_4 \text{H}_2 0,5 \text{ N}$  ). La presencia de ácido clorhídrico aumenta la extracción, para los tres elementos, y más marcadamente para el titanio. Para altas concentraciones de ácido clorhídrico y bajas de tiocianato, la extracción disminuye.

Los porcentajes de extracción se mantienen constantes al variar entre amplios límites la concentración de los elementos. La presencia de uno de ellos no afecta la extracción de los otros.

c) retroextracción de los elementos : el titanio se retroextrae completamente de la fase orgánica con ácidos diluidos ( ej.  $\text{ClH} 0,5 \text{ N}$  ). En estas mismas condiciones, tanto el niobio como el tantalio permanecen inalterados en la fase orgánica. Con ácidos oxálico, cítrico, tartárico y fluorhídrico , los elementos estudiados se retroextraen en diversas proporciones. Con mezclas de ácidos fluorhídrico- clorhídrico se retroextrae preferencialmente el niobio , y en mucho menor grado, el tantalio.

### 3. Aplicación a la separación de mezclas:

Se propone un método de separación que consiste en extraer en concentraciones iniciales de tiocianato de amonio 2 N y ácido sulfúrico 1 N , todo el niobio y el tantalio y parte del titanio. Este se retroextrae con ácido clorhídrico 0,5 N , y luego se retroextrae el niobio con  $\text{FH} 1 \text{ N} - \text{ClH} 6 \text{ N}$ , quedando el tantalio en la fase orgánica. Este procedimiento permite la aplicación de métodos colorimétricos para la determinación de los tres elementos, mediante la evaporación de las respectivas fases líquidas después de las separaciones, seguidas de destrucción, fusión con bisulfato de amonio , disolución en un reactivo adecuado, y desarrollo del color.

En las mezclas estudiadas el total de óxidos ( $TiO_2 + Nb_2O_5 + Ta_2O_5$ ) fué, desde pocos microgramos, hasta 6 miligramos, para volúmenes de fase acuosa y orgánica de 10 ml cada una.

Para mezclas de titanio-niobio y titanio - tantalio, se han obtenido resultados satisfactorios con proporciones de hasta 500 a 1 de un elemento con respecto al otro, y viceversa, con pérdidas no mayores del 1 - 2 %.

Para mezclas de los tres elementos, los resultados han sido aceptables con proporciones de hasta 100 a 1 de niobio con respecto a tantalio, y viceversa. Las pérdidas fueron menores del 1% para el titanio, del 1 al 2 % para el tantalio, y del 2 al 3 % para el niobio.

El método propuesto puede aplicarse directamente a mezclas de los tres elementos, y, realizando adecuadas separaciones previas, a muestras complejas.

(1) VAIOSI, R., Anales Asoc. Quím. Argentina, 41, 127 (1953); 42, 59 (1954).

- - - - -

*VAIOSI*

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES.

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES.

SEPARACION DE LOS ELEMENTOS TITANIO,  
NIOBIO Y TANTALIO POR EXTRACCION DE  
SUS TIOCIANATOS CON SOLVENTES ORGANICOS.

Y su determinación posterior por técnicas  
espectrofotométricas.

EDUARDO A. MARI

Tesis presentada para optar al título de Doctor en Química.

AÑO 1962

TESIS: 1170

AGRADECIMIENTOS.

Al Doctor REINALDO VANOSSI, por su constante apoyo y consejo durante el desarrollo de este trabajo.

AL DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA, ANALITICA Y QUIMICA FISICA de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires, en cuyos laboratorios se llevaron a cabo estos estudios.

Al Ingeniero LEON FERRARI, quien despertó mi interés por la química del tantalio y el niobio.

# FOYBAA

## I N D I C E

capítulo	título	página
I	El problema de la separación de titanio, niobio y tantalio.	1
II	La extracción de los tiocianato-complejos.	6
III	Técnicas experimentales utilizadas.	15
IV	Determinación del titanio.	22
V	Determinación del niobio.	27
VI	Determinación del tantalio.	33
VII	La extracción de los tiocianato-complejos de titanio, niobio y tantalio. Estudio general de variables.	39
VIII	Retroextracción de los elementos de la fase orgánica.	50
IX	Separación de mezclas de titanio, niobio y tantalio.	54
X	Conclusiones.	64
-	APENDICE. Espectros de absorción.	66
-	Bibliografía.	68

EL PROBLEMA DE LA SEPARACION DE TITANIO, NIOBIO Y TANTALIO.

La importancia de la separación de los elementos titanio, niobio y tantalio, radica en que siempre se los encuentra asociados, como consecuencia de sus similares propiedades químicas. El titanio es un elemento relativamente abundante en la naturaleza (sólo unas diez veces menos abundante que el hierro). El niobio y el tantalio, por el contrario, son bastante escasos, especialmente el segundo; son menos abundantes que el zirconio y el hafnio, respectivamente, y también menos que algunos lantánidos. Los siguientes datos de abundancia en g/ton, están tomados de la obra de RANKAMA y SAHAMA (1) :

	rocas ígneas	meteoritos
titanio	4.400	1.320
niobio	24	0,41
tantalio	2,1	0,30

Los tres se encuentran también presentes en pequeñas cantidades en el agua de mar y en ciertas algas y microorganismos, aunque no parece probable que cumplan alguna función biológica determinada.

Son elementos eminentemente oxífilos, es decir, se los encuentra presentes en rocas y minerales oxidados, y siempre en su estado de oxidación más alto. El niobio y el tantalio se encuentran siempre juntos en la naturaleza, constituyendo un par similar al zirconio - hafnio, aunque algo más diferenciado. Pueden sustituir al titanio en sus minerales, en virtud de sus similares radios iónicos, estando siempre presentes, en cantidades variables, en todos los minerales de titanio y también de zirconio; se ha dicho por esta razón que, desde el punto de vista geo-químico, el tantalio y el niobio "son verdaderos satélites del titanio y el zirconio" (1). También es frecuente la asociación de estos elementos con el wolframio, uranio y lantánidos.

El titanio está ampliamente distribuido en todos los tipos de rocas, e inclusive puede sustituir, en cierto grado, al silicio en los silicatos; por el contrario, no se conocen silicatos que contengan niobio ó tantalio. Estos dos últimos elementos se distribuyen preferentemente en las pegmatitas graníticas, formando una serie de minerales clasificados por lo general como "óxidos mixtos", de composición compleja y variable. Los principales minerales de estos elementos son (2) :

<u>titanio :</u>	ilmenita	$TiO_3Fe$
	rutilo	$TiO_2$
	esfena	$(SiO_4)_2Ca, Ti(O,OH,F)$
	Titanomagnetita	$(Fe, Ti)_2O_4Fe$

Tantalio y niobio :

Tantalita-columbita	$(Ta, Nb)_2O_6(Fe, Mn)$
pirocloro	$(Ta, Nb)_2O_6(Ca, Na), (O, OH, F)$
fergusonita	$(Ta, Nb)_4Y$
bismutotantalita	$TaO_4Bi$
samaraskita	$((Ta, Nb)_2O_7)_3 (Y, Er)_4$

En la Argentina se han identificado muchos minerales de titanio, pero de niobio y tantalio solamente dos: la tantalita-columbita y la bismutotantalita (3).

El rápido desarrollo industrial de los últimos años hizo pasar a estos elementos, de simples curiosidades de laboratorio, a la categoría de elementos claves en sustancias de todo tipo. Actualmente, tanto el titanio como el niobio y el tantalio, son utilizados en gran escala, ya sea como metales puros, como componentes de aleaciones, ó en forma de compuestos del más diverso tipo (óxidos, carburos, etc.), en las industrias metalúrgica, química, eléctrica, cerámica y nuclear (4,5).

De lo que antecede se infiere la importancia que tiene el desarrollo de la química analítica de estos elementos. Sin embargo, ese desarrollo, si bien intensificado en los últimos años, sigue siendo relativamente lento, dadas las bien conocidas dificultades que presenta su separación, debido a la gran similitud de sus propiedades químicas.

La gran semejanza entre niobio y tantalio es debida a la "contracción lantánida", como consecuencia de la cual hay muy pequeñas diferencias entre sus radios atómicos e iónicos. Como los radios aumentan al pasar de un grupo al siguiente, pero disminuyen al descomder un período, esta compensación hace que los radios atómico e iónico del titanio estén muy próximos a los de aquéllos, lo que explica su semejanza. Los valores de los radios, en unidades Angström, son :

	titanio	niobio	tantalio
radios atómicos	1,49	1,43	1,43
radios iónicos	0,64 ( $Ti^{+4}$ )	0,69 ( $Nb^{+5}$ )	0,68 ( $Ta^{+5}$ )

Hay, no obstante, otros factores a tener en cuenta al discutir las similitudes y diferencias entre estos elementos. En primer lugar, la configuración electrónica externa, que no es exactamente igual para niobio y tantalio, pese a pertenecer al mismo grupo:

titanio (Z = 22)	$3d^2 4s^2$
niobio (Z = 41)	$4d^4 5s^1$
tantalio (Z = 73)	$5d^3 6s^2$

En segundo lugar, las diferencias en el poder polarizante de los iones. Al completarse el orbital 4f en la serie de los lantánidos, se produce, no sólo un acortamiento de los radios, sino también una disminución del poder polarizante de los iones (6). Esto explica la aparente contradicción de que el niobio y el tantalio, teniendo ambos radios prácticamente iguales, estén mucho más diferenciados químicamente entre sí que el zirconio y el hafnio, cuyos respectivos radios muestran mayores diferencias (radio atómico : Zr, 1.58 ; Hf, 1.57 ; radios iónicos: Zr<sup>+4</sup> 0,87 ; Hf<sup>+4</sup>, 0,84 , en unidades Angström). Como consecuencia del menor poder polarizante de los iones Hf<sup>+4</sup>, se compensa la diferencia de los radios, y el Zr<sup>+4</sup> actúa como si tuviera un radio algo menor, prácticamente igual al del Hf<sup>+4</sup>. El Nb<sup>+5</sup>, por su mayor poder polarizante, se comporta como si su radio fuera apreciablemente menor que el del Ta<sup>+5</sup>, lo que origina entonces una diferenciación de propiedades. Esta disminución aparente del radio del Nb<sup>+5</sup> es de una magnitud tal, que origina una sorprendente analogía entre este elemento y el titanio.

Debido a su elevada carga, los iones mencionados no pueden existir libres en solución, y muestran una notable tendencia a unirse a oxígeno formando iones del tipo titanilo (TiO<sup>++</sup>), y posiblemente similares para el niobio y el tantalio, y, especialmente en el caso de éstos últimos, oxianiones (niobatos y tantalatos, simples y polinucleares); de ahí el nombre de "ácidos térreos", ó "tierras ácidas" dado a estos elementos. También muestran una fuerte tendencia a la hidrólisis, algo menor en el caso del titanio. Esta tendencia a la hidrólisis es una de las dificultades más graves que se presentan en la química analítica de estos elementos; por esta razón, la única forma de mantenerlos en solución estable es en forma de complejos (generalmente aniónicos). Los complejos más estables de estos elementos son los peroxi- y los fluo-complejos, siguiéndoles luego los complejos con ácidos policarboxílicos (tartárico,

oxálico, cítrico, etc.); cloruros, sulfatos y tiocianatos tienen menor grado de estabilidad. Estos complejos son en general estables en medio ácido, y con una estabilidad decreciente al pasar del titanio al tantalio (con algunas excepciones). En medio alcalino pueden existir en solución como titanatos, niobatos y tantalatos, de diversas composiciones disminuyendo también la estabilidad del titanio al tantalio.

El primer método racional para separar niobio y tantalio fué propuesto por MARIGNAC, en 1866, y estaba basado en la cristalización fraccionada del fluotantalato de potasio ( $F_7TaK_2$ ) y el oxifluoniobato ( $F_5ONbK_2$ ), unas doce veces más soluble que aquél, en medio ácido fluorhídrico diluído. MARIGNAC pudo así terminar con la polémica existente sobre la identidad de estos elementos, y calcular sus pesos atómicos (7). Su método se utilizó durante muchos años, pero su falla principal es la deficiente separación del titanio, ya que el fluotitanato de potasio ( $F_6TiK_2$ ) tiene una solubilidad intermedia entre las de los correspondientes compuestos de niobio y tantalio.

Los trabajos de SCHOELLER y colaboradores (8,9), esclarecieron notablemente el panorama analítico de estos elementos, al explicar la razón de las fallas de las separaciones hidrolíticas (formación de coloides mixtos), y al proponer un método de separación y determinación aún en uso. El método consiste, suscintamente, en la separación del titanio de tantalio y niobio por hidrólisis sucesivas en medio ácido diluído y en presencia de ácido tánico, para pequeñas cantidades de titanio (que quedan en solución), ó bien, para grandes cantidades de este elemento, por precipitación del niobio y tantalio mediante el agregado de cloruro de calcio a una solución ácida de sus oxalato-complejos, quedando el titanio en solución complejado con ácido salicílico. La separación ulterior de niobio y tantalio se lleva a cabo por hidrólisis fraccionada de sus oxalato-complejos en presencia de ácido tánico, mediante el agregado de hidróxido de amonio a la solución. El método de SCHOELLER tiene una serie de inconvenientes, principalmente el gran número de operaciones que involucra, y su exclusiva aplicación a macro-escala. En la obra de HILLEBRAND y LUNDELL (10), y en el trabajo de ATKINSON y col. (11), se reseñan en forma notablemente clara los alcances e inconvenientes de método de SCHOELLER, y las dificultades generales que acompañan a la separación de estos elementos.

En los últimos años han sido propuestos numerosos métodos de separación, reseñados en las revisiones de CUTTITA (12), KOERNER y SMUTZ (13), y CODELL (14), y, en forma muy completa, en los trabajos de ELWELL y WOOD (15) y COCKBILL (16). Han sido propuestos nuevos métodos separativos por precipitación, destilación (de cloruros anhidros), cromatográficos, de intercambio iónico, y por extracción por solventes, dedicándosele a estos últimos especial atención, especialmente a la extracción de fluo-complejos y tiocianato-complejos, cuyas características principales se tratarán con detalle en los próximos capítulos. Sin embargo, como lo puntualiza SANDELL (17), no ha sido desarrollado aún un método general satisfactorio para la separación de estos elementos, en particular en el orden de trazas, y especialmente cuando el que predomina es el titanio.

Los métodos de extracción líquido-líquido, debido a sus ventajas de rapidez, ausencia de fenómenos de co-extracción (en general), simplicidad de técnicas, y facilidad de operar con pequeños volúmenes, son ideales para el caso de elementos como éstos, donde los fenómenos de hidrólisis son un obstáculo poco menos que insalvable en sistemas exclusivamente acuosos. Por todo esto pensamos que, en el futuro desarrollo de la química analítica del titanio, niobio y tantalio, la aplicación de medios no acuosos ha de desempeñar un papel fundamental.

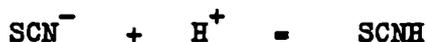
## - CAPITULO II -

## LA EXTRACCION DE LOS TIOCIANATO COMPLEJOS.

La extracción de los tiocianato-complejos metálicos con solventes oxigenados es conocida desde hace mucho tiempo; CLAUS , en 1856, encontró que el tiocianato férrico se extraía con éter etílico. Este sistema de extracción presenta características peculiares que lo hacen de gran interés en química analítica, tanto desde el punto de vista separativo como determinativo (colorimétrico). Este último aspecto ha sido, sin duda, el más aprovechado, ya que un gran número de elementos que se extraen como tiocianatos presentan intensas coloraciones en la fase orgánica (17). Las más importantes, entre éstas, son las determinaciones de Mo, W, Nb, Re, Fe y Co.

Más recientemente, la extracción de los tiocianatos se ha aprovechado como método separativo. Así, se ha estudiado en particular la separación de tierras raras entre sí, y del torio (18); la separación de zirconio y hafnio (19), etc. BOCK (20) estudió sistemáticamente la extracción de los tiocianatos de gran número de elementos, con éter etílico y en medio ácido clorhídrico diluido, con concentraciones variables de tiocianato de potasio. Encontró que Be, Zn, Co, Se, Ga, In,  $Ti^{III}$ ,  $Fe^{III}$ ,  $Sn^{IV}$  y  $Mo^V$  muestran altos coeficientes de extracción; Al,  $V^{IV}$  y  $U^{VI}$  se extraen relativamente menos, y Li, Cu, Cd,  $Hg^{II}$ , Ge,  $As^{III}$  y  $V$ ,  $Sb^{III}$ , Bi, Cr, Ni y Pd muestran extracción sumamente pequeña. La concentración óptima de tiocianato depende del metal, son más favorables altas concentraciones. El aumento de temperatura disminuye, en general, los coeficientes de extracción.

Los tiocianato-complejos se extraen en medio ácido (generalmente clorhídrico ó sulfúrico ), con solventes oxigenados; en esas condiciones se extrae también en alta proporción el ácido tiociánico producido en la reacción:



La extracción de ácido tiociánico aumenta al aumentar la concentración de iones tiocianato en la fase acuosa (20) y al aumentar la acidez, y trae como consecuencia una disminución de la concentración de iones tiocianato disponibles para complejar al metal en la fase acuosa, de modo que, a bajas concentraciones de tiocianato y altas de iones hidrógeno, la extracción del metal disminuye apreciablemente (21). Por esta razón la extracción está muy afectada por ambas variables, y, en general, conviene trabajar con

alta concentración de tiocianato y baja acidez para obtener buenas extracciones. En otras palabras, los límites de concentraciones óptimas de ión hidrógeno se amplían al aumentar la concentración de tiocianato. Esto ha hecho decir a WEST (22) que la extracción de los tiocianatos es similar a la de los quelatos, pero, excepto en lo que respecta a este detalle en particular, la analogía no puede llevarse mucho más lejos.

El ligante  $\text{SCN}^-$  forma complejos en etapas sucesivas con un catión dado; por ejemplo, con el hierro se forman, sucesivamente,  $\text{FeSCN}^{++}$ ,  $\text{Fe}(\text{SCN})_2^+$ ,  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{SCN})_4^-$ , etc. La especie que predomina dependerá de las concentraciones de tiocianato e iones hidrógeno, y del poder polarizante y número de coordinación máximo del catión. Debido al gran número de equilibrios involucrados, los mecanismos de extracción de los tiocianato-complejos no están aún bien aclarados. Sin embargo, se ha podido establecer que en la mayor parte de los casos, se extraen complejos de tipo aniónico,  $\text{M}^n(\text{SCN})_x^{(x-n)}$ , asociados con iones oxonio,  $\text{R}_2\text{OH}^+$ , donde  $\text{R}_2\text{O}$  representa al solvente oxigenado, de carácter básico. Al aumentar la basicidad del solvente aumenta la extracción, e inclusive el mismo solvente oxigenado puede coordinarse al átomo central (18,21). Según BOCK (20), pueden extraerse también tiocianatos neutros, como  $\text{Zn}(\text{SCN})_2$ ,  $\text{Sc}(\text{SCN})_3$ , etc., y aún sales alcalinas y de amonio, como  $\text{Co}(\text{SCN})_4\text{Na}_2$  y  $\text{Zn}(\text{SCN})_4(\text{NH}_4)_2$ ; los tiocianatos alcalinos y de amonio se extraen también en proporción no despreciable

Hay otro mecanismo de extracción de tiocianatos: la asociación de éstos, aniónicos, con bases orgánicas de alto peso molecular (piridina, rodamina B, etc.), que en soluciones diluídas ácidas forman cationes del tipo  $\text{R-NH}^+$ . Estas asociaciones se extraen preferiblemente con solventes no polares no oxigenados (cloroformo, benceno, etc.), siendo la extracción favorecida por la baja constante dieléctrica del solvente, y el gran volumen del par iónico formado, (17, 21).

La extracción de los tiocianatos de titanio, tantalio y niobio ha merecido una atención desigual.

La extracción del tiocianato de titanio con éter etílico, dando una solución amarillo-anaranjada en este solvente, fué observada por primera vez por VON PFORDTEN, en 1886, quien la propuso como método de identificación de titanio, dada su alta sensibilidad. ROSENHEIM y colaboradores, en 1901 (23) sintetizaron una serie de tiocianatos complejos de titanio,

a los que atribuyeron fórmulas como  $(\text{SCN})_4\text{Ti} \cdot 8 \text{SCNH}$ ,  $(\text{SCN})_2\text{TiO} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , y  $((\text{SCN})_4\text{TiO})\text{K}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , y también algunos complejos con piridina. En cuanto al  $\text{Ti}^{\text{III}}$ , se han preparado complejos de fórmulas probables  $(\text{SCN})_6\text{K}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{SCN})_6\text{Ti}(\text{NH}_4)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , y  $(\text{SCN})_6\text{TiK}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ , éste último en amoníaco líquido (24). No se conoce tiocianatos neutros, como  $\text{Ti}(\text{SCN})_3$  ó  $\text{Ti}(\text{SCN})_4$ . Todos los compuestos mencionados son intensamente coloreados, solubles en solventes oxigenados, y descompuestos por el agua.

PATSCHKE y SCHALLER (25) estudiaron la extracción de los tiocianatos de titanio tri y tetravalente con éter etílico. Observaron que el  $\text{Ti}^{\text{III}}$  en solución acuosa dá coloración violeta con tiocianato; el  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  no dá coloración, pero si se agrega éter etílico, aparece color amarillo ó anaranjado en la fase orgánica, según la concentración del titanio. Para una concentración inicial de tiocianato de potasio aproximadamente 0.6 M en la fase acuosa, y ligera acidez, y partiendo de 90 mg de titanio (como  $\text{Cl}_4\text{Ti}$ ), en 10 ml de fase acuosa, y extrayendo con 40 ml de éter etílico, hallaron un 81,2 % de extracción. En las mismas condiciones, partiendo de  $\text{Ti}^{\text{III}}$ , hallaron un 7 % de extracción. En medio neutro en cambio, se extrae un 12 % de  $\text{Ti}^{\text{III}}$ , y prácticamente nada de  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ . Estos autores propusieron en base a sus resultados un método de separación de ambos estados de valencia del titanio.

BOCK (20) estudió también el problema, y, para evitar la hidrólisis, agregaba  $\text{Cl}_4\text{Ti}$  anhidro a una solución clorhídrica de tiocianato de amonio, seguido inmediatamente por extracción con éter etílico. Roción a concentraciones elevadas de tiocianato, mayores de 3 M, un porcentaje apreciable de titanio pasa a la fase orgánica. Para concentraciones de  $\text{ClH}$  menores de 0,5 M, la hidrólisis es considerable. Aumentando la concentración de  $\text{ClH}$  la extracción aumenta, aunque, si la concentración de este ácido es muy alta, y la de tiocianato es baja, disminuye. Los valores más favorables para la extracción se encuentran para altas concentraciones de tiocianato y baja acidez, aunque nunca llega a superar el 50 %. Los resultados de BOCK, para una concentración inicial de titanio 0.1 M, y a 20°C, se resumen a continuación :

concentraciones iniciales		
SCN(NH <sub>4</sub> ) , M	ClH, M	% extracción
7.0	0.5	13.0
1.0	1.5	1.0
3.0	1.5	13.9
6.0	1.5	37.3
1.0	3.0	0.4
3.0	3.0	16.7
5.7	3.0	42.1
1.0	5.0	0.1
3.0	5.0	2.4

BOCK también halla que, en condiciones similares, el Ti<sup>III</sup> se extrae más que el Ti<sup>IV</sup>, por lo que sus resultados difieren de las conclusiones de PATSCHEKE y SCHALLER.

Ulteriores investigaciones sobre la extracción del tiocianato de titanio han sido realizadas indirectamente, y se relacionan con la interferencia de este elemento en la determinación colorimétrica del niobio con tiocianato, por lo que serán comentadas en los próximos párrafos. Por último, citaremos a YOUNG y WHITE (26), quienes obtienen altos porcentajes de extracción con óxido de trioctilfosfina (TOPO), 0.01 M en ciclohexano, en medio sulfurico ó clorhídrico, y en presencia de sales como cloruro de aluminio, que producen un marcado efecto "salting-out". La extracción aumenta con la concentración de tiocianato y con la acidez, y, en determinadas condiciones (ClH 6M), es mayor del 99 %. Estos autores aplican el método a la determinación colorimétrica del titanio, midiendo la absorbancia en la fase orgánica a 432 milimicrones. Dicen que el niobio es seria interferencia, no así el tantalio. HIBBITS y col. (27) aplicaron este método a la determinación de trazas de titanio en tierras raras.

No hay publicados, hasta el momento, trabajos sobre el mecanismo de extracción del titanio-tiocianato. El hecho de que se extraiga con solventes oxigenados, de medios ácidos, indica que se extraen especies aniónicas conteniendo el Ti, asociadas a cationes oxonio. Es muy probable que el solvente mismo también esté coordinado al metal, como lo demuestra el hecho de la coloración en el solvente; también puede haber coordinados al titanio moléculas de agua, y suficientes iones tiocianato como para dar origen a

un anión con una sola carga negativa (ya que aniones con dos ó más cargas prácticamente no se extraen) (21); además, el titanio puede estar como  $Ti^{+4}$  ó como  $TiO^{++}$  en el grupo central. Todos estos factores, y la posibilidad de la existencia de gran número de equilibrios simultáneos, complican notablemente el estudio del sistema.

La extracción del tiocianato de niobio sigue las mismas características generales, pero ha sido más extensamente estudiada. La aparición de una coloración amarillo-anaranjada al agregar tiocianato de potasio y cloruro estannoso a una solución acidificada conteniendo niobio, fué propuesta por PENNINGTON en 1896 (28) como ensayo de identificación para el niobio, aplicando luego con distintas modificaciones por MOIR (29) y SHAPIRO (30). DOBKINA y PLATONOV (31) estudiaron el ensayo con más detalle, llegando a la conclusión de que era poco satisfactorio por su baja sensibilidad. MONJAKOVA y FEDOROV (32) encontraron que el compuesto coloreado era extraído por éter etílico, aumentando notablemente la sensibilidad de la reacción. ALIMARIN y PODVAL'NAYA (33) estudiaron la extracción, y propusieron un método de determinación cuantitativa de niobio por colorimetría de la fase orgánica. Encontraron que el niobio-tiocianato se extrae con éter etílico, acetato de etilo, acetato de iso-amilo, ciclohexanol y metil-etil-cetona; para los fines colorimétricos recomendaron el éter etílico, aunque estimaron en sólo un 50 % la extracción en las mejores condiciones (aproximadamente  $SCN^-$  0,4 M,  $ClH$  2,5 M,  $Cl_2Sn$  0.2 M, y ácido tartárico 0.5 M; concentraciones calculadas a partir de los datos de los autores), y haciendo doble extracción. En su procedimiento, (seguido luego por otros autores con modificaciones más o menos profundas), partían de una solución de niobio en ácido tartárico, a la que agregaban tiocianato de potasio, cloruro estannoso, ácido clorhídrico, y finalmente éter, y agitaban. Luego de treinta minutos de reposo se alcanza la máxima coloración debida al niobio, que luego aumenta por la descomposición del ácido tiociánico extraído. Contrariamente a otros autores, que sostenían que el niobio se reducía al estado trivalente con el cloruro estannoso, estos autores demostraron que el complejo coloreado se forma con  $Nb^V$ , ya que aparece el mismo color en ausencia de  $Cl_2Sn$ , y también basándose en el análisis de productos sólidos que obtuvieron por agregado de alcaloides a las soluciones orgánicas. La presencia de cloruro estannoso tiene por finalidad reducir al

hierro, y evitar la formación de tiocianato férrico, extraíble por el solvente oxigenado, e interferente en la colorimetría, y, además, para destruir sustancias oxidantes eventualmente presentes, que podrían acelerar la descomposición del ácido tiociánico.

HUME y col. (34,35), estudiaron la extracción desde el punto de vista espectrofotométrico fundamentalmente, y bajo este aspecto su trabajo se discute más adelante (Cap. V). Usando también éter etílico, comprobaron que una variación de temperatura entre 5 y 25°C, no afecta la extracción. Utilizando el radioisótopo Nb-95 como trazador, en condiciones de trabajo similares a las usadas por ALIMARIN y PODVAL'NAJA, pero tomando una serie de precauciones para evitar la hidrólisis del niobio, (orden de agregado de los reactivos, presencia de ácido tartárico en las soluciones de estos mismos, control más estricto del tiempo, etc.), encontraron una extracción del 99 %, con doble extracción. Estos autores suponen que se extrae más de una especie, actuando siempre el niobio como pentavalente. Encontraron que al aumentar la concentración de ácido clorhídrico aumenta la extracción, y que este efecto también es producido por el ácido perclórico.

HASTINGS y McCLARITY (36) propusieron un sistema de extracción algo diferente, con el fin de disminuir la hidrólisis del tantalio presente, que provoca pérdidas de niobio. Partiendo de soluciones fluorhídricas - clorhídricas de niobio y tantalio agregan, en rápida sucesión, ácido bórico, cloruro estannoso, tiocianato de amonio y éter, y equilibran. De esta manera, al descomponerse los fluocomplejos por acción del bórico, se forman los tiocianato-complejos, que son extraídos inmediatamente, aunque estos autores no aclaran si el tantalio también se extrae. Con éter isopropílico y con dicloro-diethyl éter, la extracción es menor (del orden del 10%).

Otros autores ha usado acetato de etilo como solvente para extraer el niobio-tiocianato (37, 38, 39, 40). WEST (22) afirma, sin especificar condiciones, que el niobio muestra en general baja extracción (del orden del 30 %, en tanto que el titanio se extrae más, como tiocianato (más del 50 %), y el tantalio no es extraído.

La extracción del niobio -tiocianato con derivados orgánicos del fósforo, aunque no ha sido estudiada, parece posible, como puede inferirse del trabajo ya citado de YOUNG y WHITE (26). Ha sido estudiada la extracción con aminas, por ZIEGLER y col. (41), quienes la proponen como método

de separación del niobio del tantalio. El procedimiento consiste en disolver los pentacloruros de ambos elementos en ácido clorhídrico concentrado, agregar tiocianato de amonio, cloruro de tributilamonio, y acetato de iso-amilo. Con apropiadas concentraciones de reactivos, el tantalio muestra un coeficiente de extracción de 161, y el niobio de 7,5. Por agregado de sulfito de sodio se inhibe la extracción del tantalio, por formación, según dichos autores, de un tiocianato-sulfito-complejo de tantalio, no extraíble. En las mejores condiciones para la separación se extrae un 95 % de niobio y menos del 10 % de tantalio; no investigan el comportamiento del titanio.

Se han hecho algunos estudios sobre el mecanismo de extracción del niobio - tiocianato. TROITSKII (42) lo estudió con el radioisótopo Nb-95, proponiendo para la especie extraída la fórmula  $NbO(SCN)_4H$ . Los coeficientes de extracción se mantienen constantes variando la concentración de niobio entre  $10^{-5}$  y 66 microgramos por mililitro. Con benceno, ciclohexano, cloroformo y tetracloruro de carbono no hay extracción. En condiciones iniciales  $SCN^-$  0,5 a 1 M, ClH 3 a 6 M y  $Cl_2Sn$  0,05 a 0.25 M (concentraciones calculadas a partir de datos del autor mencionado), y en presencia de ácido tartárico, se extrae, con éter etílico, el 65 % del niobio, y con alcohol butílico, el 89,4 %. Las cantidades extraídas con ciclohexanona, metil-isobutil-octona, alcohol isoamílico, acetato de otilo, acetato de iso-amilo, y éter isopropílico, están entre aquellos valores. La presencia de oxalato, fluoruro, sulfato, fosfato y arseniato, disminuye la extracción en diverso grado.

WERNER (43) también estudió el mecanismo de esta extracción, usando Nb-95 y metil-isobutil-octona como solvente (MIBK). Partiendo de soluciones clorhídricas de niobio, agregando tiocianato de amonio, y extrayendo con MIBK, encuentra que el coeficiente de extracción disminuye de 1.0 a 0.08 al aumentar la concentración de niobio de  $10^{-5}$  a  $10^{-2}$  M, para concentraciones iniciales de  $SCN^-$  0.5 M y ClH 6,5 M. Al aumentar la concentración de tiocianato aumenta la extracción. Luego de un estudio de variables, asigna a la especie extraída la fórmula  $Nb(SCN)_6^-$  (asociada con iones oxonio). En la fase acuosa existiría la especie  $Nb(OH)(SCN)_3^+$ , no extraíble. No se conocen tiocianato-complejos de niobio sólidos, excepto las sales con alcaloides mencionadas por ALIMARIN (33).

El tantalio ha sido considerado, en general, como no extraíble como

tiocianato complejo, explicándose esto como debido a su gran tendencia a la hidrólisis, y es justamente desde este punto de vista que se ha estudiado su interferencia en la determinación colorimétrica del niobio. Sin embargo, su interferencia en la extracción del titanio-tiocianato con TOPO, (27), y el trabajo de ZIEGLER y col. (41), así como los trabajos de VANOSI que se comentarán a continuación, indican que su extracción como tiocianato es posible. No se conoce ningún tiocianato complejo de tantalio, ni sólido ni en solución.

Hemos dejado para el final de esta reseña el comentario de los trabajos de VANOSI, ya que ellos constituyen la base del presente estudio. Este autor estudió con detalle la extracción de los tiocianatos de numerosos elementos (37,38,44), utilizándola como etapa separativa fundamental en sus técnicas de separación e identificación cualitativa semi-cuantitativa de trazas de elementos. En diversas condiciones, muestran altos coeficientes de extracción como tiocianatos, los elementos Fe, Co, Ni, Zn, V, Be, Ti, Sc, U, Sn, Nb, Ta, Mo, W y Ga. En el caso particular del Ti, Nb y Ta, se consiguen porcentajes de extracción elevados si se parte de soluciones de estos elementos en ácido sulfúrico concentrado, y se vierten esas soluciones sobre un sistema bifásico previamente equilibrado, constituido por una fase acuosa conteniendo apropiadas concentraciones de reactivos (tiocianato de amonio, ácido clorhídrico), y una fase orgánica constituida por un solvente oxigenado. De esta manera la hidrólisis, en especial del tantalio se reduce a un mínimo, y no es necesaria la presencia de agentes complejantes en la fase acuosa. Extracciones prácticamente cuantitativas de niobio y tantalio se consiguen con concentraciones iniciales de  $\text{SCN}^-$  3 a 4 M,  $\text{ClH}$  1 a 2 M, y  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1 a 2 M, usando volúmenes iguales de ambas fases, y doble extracción. En estas condiciones, el titanio pasa en parte a la fase orgánica, de la que puede reextraerse mediante lavados de ésta con  $\text{ClH}$  0,5 M. Usando éter etílico, la extracción de niobio y tantalio es menor. Un gran exceso de acidez clorhídrica puede disminuir la extracción, lo mismo que la presencia de aniones complejantes como citrato, tartrato, oxalato y fluoruro, afectándose más la extracción del tantalio; la presencia de fosfato, en cambio, no tiene mayor influencia. En las mismas condiciones, Fe, Mo, W, y otros elementos muestran asimismo elevados porcentajes de extracción.

La separación de niobio y tantalio (luego de su extracción conjunta co-

mo tiocianatos, evaporación del solvente, destrucción, fusión con bisulfato, etc.), es llevada a cabo por VANOSSEI por extracción del fluo-complejo de tantalio con acetato de etilo, en condiciones tales que el niobio prácticamente no se extrae (baja concentración de FH). Por una adecuada combinación de etapas separativas, pueden llegar a identificarse por este método hasta 3 microgramos de Ta y 1,3 microgramos de Nb.

El objeto del presente trabajo es estudiar con detalle este sistema de extracción, y en especial su aplicación a la separación cuantitativa de estos tres elementos (titanio, niobio y tantalio) entre sí, con el objeto de tratar de superar, en lo posible, algunos de los inconvenientes que presenta la separación de estos elementos, y que han sido reseñados en el primer capítulo.

- CAPITULO III -

TECNICAS EXPERIMENTALES UTILIZADAS:

A continuación se describen las técnicas experimentales utilizadas en el presente trabajo. Los detalles particulares de las técnicas empleadas en la determinación radioquímica y colorimétrica de los elementos se describirán en los subsiguientes capítulos.

1. Instrumental, drogas, etc.

Espectrofotómetro BECKMAN B; celdas Pyrex de 1 cm.

Escalímetro NUCLEAR "Universitario", mod. EU-611, acoplado a un cristal de contollco (NaI-Tl) y fotomultiplicador.

Tubos para extracciones (Pyrex), de 10 ml, graduados al 0,5 ml, tapa esmerilada.

Ampollas de decantación (Pyrex), vástago corto, 50 ml.

Tubos para evaporaciones (Pyrex), 10 x 1,5 cm (diámetro int.).

Tubos para evaporaciones (cuarzo), 13 x 2 cm (diámetro int.).

Microburetas de 5 ml, graduadas al 0,01 ml, con recipientes de 20 a 30 ml de capacidad, y conectadas por su parte inferior y superior a sendos tubos conteniendo pentóxido de fósforo (ver fig. 1).

Drogas : pentóxido de niobio ( $Nb_2O_5$ ) y de tantalio ( $Ta_2O_5$ ) de pureza espectrográfica, con certificado (Johnson, Matthey & Co., "spec-purc").

Bióxido de titanio ( $TiO_2$ ), alta pureza (Fisher Scientific Co., "Certified Reagent").

Otras drogas utilizadas fueron de calidad "pro-análisis". Para el estudio de los espectros de absorción (ver APENDICE), el acetato de etilo fué redistilado.

Radioisótopos : Nb-95, libre de portador (United Kingdom Atomic Energy Authority, fraccionado en la Comisión Nacional de Energía atómica).

Ta-182 : chapa delgada de tantalio metálico de alta pureza, irradiada con neutrones en la Comisión Nacional de Energía Atómica.

Soluciones : las de tiocianato de amonio se valoraron por el método de Volhard; las de ácidos diluidos (clorhídrico, sulfúrico y clorhídrico), por alcalimetría. La concentración de soluciones de ácido sulfúrico 10 M y ácido clorhídrico 8 M se estableció por determinación de su densidad.

Otras soluciones se prepararon pesando la droga pura y disolviendo en agua destilada, sin ulterior valoración. Las soluciones de reactivos utilizados

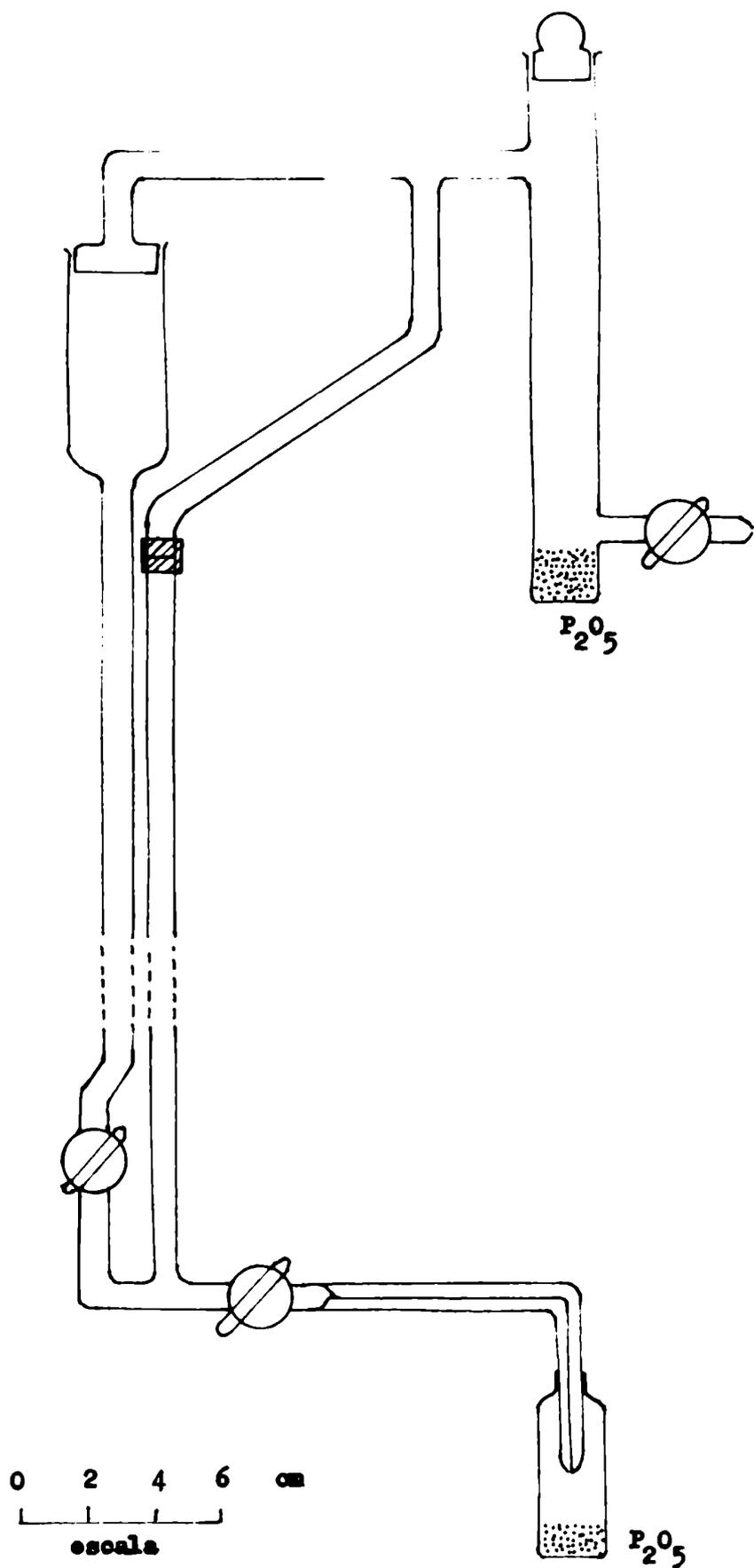


Figura 1 .- Esquema de la microbureta.

en las determinaciones colorimétricas serán descritas en los capítulos correspondientes.

## 2. Preparación de las soluciones en ácido sulfúrico concentrado.

Para preparar las soluciones sulfúricas de titanio y niobio, los óxidos se disolvieron en ácido sulfúrico concentrado caliente, con agregados sucesivos de pequeñas porciones de sulfato de amonio, hasta lograr la disolución completa. La proporción usada, en ambos casos fué de 10 partes de sulfato de amonio por cada una de óxido (en peso), aproximadamente. Una vez disueltos los óxidos, la solución se pasó a un matríz y llevó a volumen con ácido sulfúrico concentrado. En el caso de pentóxido de tantalio, con este método no se consiguió una disolución perfecta, y fué necesario fundirlo con bisulfato de potasio en crisoles de cuarzo. La proporción usada fué de 50 partes de bisulfato por cada una de óxido (en peso), aproximadamente. La pastilla se disolvió en ácido sulfúrico concentrado, calentando; una vez disuelta, y fría, se pasó a un matríz y llevó a volumen con el mismo solvente.

Las soluciones así preparadas, y conservadas en matraces Pyrex de tapa esmerilada se mantienen estables por mucho tiempo (por lo menos 6 meses) sin mostrar hidratación ni depósito de cristales. Estas soluciones se valoraron por gravimetría, vertiendo partes alícuotas en solución saturada de oxalato de amonio, y precipitando con hidróxido de amonio en presencia de ácido tánico (8).

Para el agregado de volúmenes medidos de las soluciones sulfúricas sobre el sistema bifásico solución acuosa/solvente orgánico, se utilizaron las microburetas ya descritas. La presencia de pentóxido de fósforo evita la hidratación, y el título se mantiene invariable durante varios meses. Las microburetas se calibraron con ácido sulfúrico concentrado, y se usó una velocidad de escurrimiento de alrededor de 0,01 ml por segundo, con lo que el efecto del alto postescorrimento del sulfúrico concentrado (dada su alta viscosidad), se hace prácticamente despreciable. Las llaves se lubricaron con grasa HALOCARBON, a base de hidrocarburos halogenados, de resistencia aceptable frente al sulfúrico concentrado.

## 3. Lavado del material.

Los elementos en estudio, en especial el niobio y el tantalio, tienen

marcada tendencia a adsorberse sobre el vidrio. Para evitar esta posible fuente de error, el material, inmediatamente después de usado, se enjuagaba con agua, y se dejaba en contacto durante varias horas con una solución saturada de oxalato de amonio que contenía un 5 % de ácido sulfúrico y un 5 % de agua oxigenada; luego se lo enjuagaba con agua, y finalmente con agua destilada. Los resultados obtenidos con esta solución de lavados fueron satisfactorios.

#### 4. Procedimiento general seguido para las extracciones.

Para el estudio general de variables se usaron los tubos de extracción, con volúmenes iguales de ambas fases (4 ml). En el tubo se colocaban apropiados volúmenes de soluciones de reactivos y de agua, de manera que, sumados al volumen de la solución sulfúrica agregada (usualmente 0,2 ml), el volumen resultara de 4 ml. Se agregaban luego 4 ml de solvente orgánico y se agitaba 30 segundos; inmediatamente, y continuando con ligera agitación por rotación del tubo se agregaba lentamente la solución de la microbureta. Se agitaba en seguida durante 2 minutos, tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio. Luego de un reposo de 15 a 20 minutos, necesario para la perfecta separación de las fases y la equilibración con la temperatura ambiente, se tomaban alícuotas de cada fase para la determinación de los elementos.

Para los ensayos con mezclas, se usaron volúmenes de 10 ml de cada fase, en ampollas de decantación, procediéndose de la misma manera. Luego de la extracción, cada fase se llevaba a un volumen conveniente en matraz aforado (la orgánica con acetato de etilo, y la acuosa con ácido sulfúrico diluido (1:9)), y se tomaban alícuotas para la determinación del elemento respectivo.

Para el trabajo con muestras se puede seguir la técnica indicada por VANOSI (37, 38, 44): a la masa resultante de la fusión con bisulfato, agregar pocas gotas de ácido sulfúrico concentrado, suficientes como para disolver la pastilla (en caliente), y tener una masa siruposa; ésta puede tomarse con una pipeta capilar, y agregarse sobre el sistema bifasial, pasando luego todo al tubo original y agitando para completar la extracción.

Otra posibilidad, especialmente si hay que tomar alícuotas, es disolver la pastilla en sulfúrico concentrado, llevar a volumen con el mismo, y tomar porciones con pipeta (calibrada con sulfúrico concentrado y usada con la misma velocidad de escurrimiento con que se hizo la calibración).

Este método se utilizó algunas veces en este trabajo.

Es importante recalcar que, cualquiera sea la técnica que se use, debe procederse de manera que la concentración total de ácido sulfúrico en la fase acuosa, esté alrededor del valor óptimo para los mejores resultados de la extracción (ver más adelante, Cap. VII a X).

En el estudio general de variables, una vez realizada la extracción, y transcurridos 15 a 20 minutos, como ya se dijo, se leían los nuevos volúmenes, y se tomaban con pipeta partes alícuotas de cada fase (1 ó 2 ml, por lo general).

En el caso de determinaciones radioquímicas, se colocaban en tubos de ensayo comunes, y se medía la actividad (Cap. V y VI).

Para las determinaciones colorimétricas, las alícuotas se colocaban en los tubos de evaporación (Pyrex), procediéndose a la evaporación, destrucción de restos de tiocianato y materia orgánica con ácidos sulfúrico, nítrico y perclórico, y, previo agregado de sulfato de amonio, eliminación de la mayor parte del ácido sulfúrico en exceso, terminando en fusión con el bisulfato de amonio presente; en todos los casos se ayudó con soplado, mediante una corriente regulable de aire comprimido previamente filtrado, y evitando posibles recalentamientos. Para estas operaciones se siguieron los detalles de técnica indicados por VANOSSE (37, 38, 44, y otras publicaciones del mismo autor citadas en estas). El residuo sólido proveniente de la fusión, se disolvía en el reactivo apropiado, y se efectuaba la determinación colorimétrica del elemento (Cap. IV a VI).

En el caso de soluciones conteniendo ácido fluorhídrico, su evaporación en tubos Pyrex no es posible, por lo que se usaron tubos de evaporación de cuarzo. El cuarzo se ataca ligeramente pero no queda residuo insoluble, ya que el silicio se volatiliza como fluoruro; si la cantidad de ácido fluorhídrico es muy grande, puede quedar un pequeño residuo. Al evaporar soluciones conteniendo ácido fluorhídrico, debe agregarse previamente 1 ó 2 ml de ácido sulfúrico (1 : 1), agitando, para evitar pérdidas de titanio, tantalio ó niobio por volatilización de sus fluoruros.

Otra posibilidad de eliminar el fluorhídrico, y disminuir a un mínimo el ataque del tubo, es agregar pequeñas cantidades de ácido bórico previamente a la evaporación. Sin embargo, para el caso del tantalio en particular, esto no resulta conveniente, porque pequeñas cantidades de ácido bórico interfieren en la determinación colorimétrica con pirogalol (Cap. VI).

Se ensayó eliminar el exceso de bórico por sucesivas evaporaciones con metanol, llevando a humos sulfúricos cada vez, y siguiendo luego con el proceso de destrucción, fusión, etc. En principio se consigue la eliminación del bórico, pero el método se alarga demasiado, aumentando la posibilidad de pérdidas mecánicas, y se prefirió la evaporación en tubos de cuarzo. Para altas cantidades de fluorhídrico, no obstante, es necesario hacer el tratamiento del bórico-metanol.

No se utilizó material de platino para evitar su posible interferencia en las determinaciones colorimétricas de niobio y tantalio, ya que en ambas hay presente cloruro estannoso. El material de teflón se ataca apreciablemente en las condiciones descriptas.

En la evaporación de las soluciones también se encontró cierta dificultad cuando hay mucho tiocianato, ya que puede haber reacción violenta con el ácido nítrico, con peligro de proyecciones. En estos casos resultó conveniente calentar el tubo, una vez llevado a sequedad, suavemente y sin soplado, para destruir la mayor parte, tanto de tiocianato de amonio como de ácido tiociánico, y luego proseguir con el tratamiento descripto.

##### 5. Cálculos y expresiones de resultados.

Las concentraciones de reactivos indicadas en el estudio general de variables son las iniciales. En el caso del ácido sulfúrico en particular, las concentraciones que se indican incluyen el agregado de la microbureta, y el contenido en la fase acuosa. Lo mismo para las concentraciones de sulfato ácido.

Los porcentajes de extracción están determinados en base a la concentración de los elementos en el equilibrio. Cuando se habla de "concentración inicial del elemento", se entiende que se refiere a la concentración que se tendría si toda la masa de dicho elemento estuviera íntegramente en la fase acuosa inicial, lo cual en realidad no es así.

Se define "porcentaje de extracción", como :

$$\% = \frac{\text{masa del elemento en la fase orgánica}}{\text{masa total del elemento}} \times 100$$

y el "coeficiente de extracción", como :

$D = \frac{\text{concentración del elemento en la fase orgánica}}{\text{concentración del elemento en la fase acuosa}}$  , o sea que

$D = \left( \frac{V_a}{V_o} \right) \frac{E}{100 - E}$  , siendo  $V_a$  y  $V_o$  los volúmenes en el equilibrio de la fase acuosa y orgánica, respectivamente.

Los valores de % E indicados en los próximos capítulos están afectados de una desviación relativa máxima de  $\pm 2\%$ , algo mayor para valores de % E muy altos ó muy bajos. Como ejemplo, en la Tabla I se muestran los resultados de cinco experiencias en paralelo de extracción de titanio-tiocianato (determinación colorimétrica con ácido cromotrópico del titanio contenido en cada fase).

TABLA I. Ensayo de reproducibilidad

Extracción de Ti-tiocianato en condiciones iniciales:

$SCN^-$  1 M;  $SO_4H_2$  1 M;  $TiO_2$  74  $\mu g/ml$ .

$V_o = V_a = 4$  ml.

n°	% E	desviación
1	4.0	0
2	4.0	0
3	3.8	- 0.2
4	4.0	0
5	4.3	+ 0.3

Promedios 4.0  $\pm$  0.1  
 Desviación media relativa  $\pm$  2,5 %

La Tabla 2 muestra cinco ensayos similares para el caso del tantalio (determinación radioquímica).

TABLA 2. Ensayo de reproducibilidad.

Extracción de Ta-tiocianato en condiciones iniciales:

$SCN^-$  1 M;  $SO_4H_2$  1 M;  $Ta_2O_5$  100  $\mu g/ml$ ;  $V_o = V_a = 4$  ml.

n°	% E	desviación
1	82.0	$\pm$ 1,7
2	82.0	- 1,7
3	84,5	+ 0,8
4	84,0	+ 0,3
5	86,0	+ 2,3

Promedios 83,7  $\pm$  1,4

Desviación media relativa :  $\pm 1,6 \%$

Los márgenes de error indicados involucran errores provenientes de:  
a) mediciones de volúmenes (de reactivos, de las fases, de la solución sulfúrica, etc.); b) no termostratización (las experiencias se llevaron a cabo a temperatura ambiente, entre 18 a 25°C) ; c) errores inherentes a los métodos de determinación (colorimétricos o radioquímicos); d) errores operacionales en general (en especial, posibles pérdidas mecánicas en la etapa de evaporación, destrucción, fusión, etc.). Pese a todas esas causas de error, la aproximación conseguida fué satisfactoria para los fines perseguidos en el estudio general de variables.

## - CAPITULO IV -

## DETERMINACION DEL TITANIO.

1. Introducción.

Para la determinación del niobio y tantalio, en el estudio general de variables, se utilizaron trazadores radiactivos. En el caso del titanio, esto no pudo hacerse, por no disponerse de un radioisótopo de este elemento. Los radioisótopos del titanio son de difícil obtención, y por esta razón se ha trabajado poco con ellos (45): el Ti-51 (5,8 minutos de vida media), y el Ti-45 (3,1 horas) se han usado para estudiar algunas reacciones de este elemento; existe el Ti-44 (aprox.  $10^3$  años), pero está muy poco estudiado. En consecuencia, todas las determinaciones de titanio se hicieron colorimétricamente.

El método clásico de determinación colorimétrica de titanio, con peróxido de hidrógeno, tiene ciertas desventajas: baja sensibilidad, y numerosas interferencias, especialmente del hierro y de otros elementos que dan peroxicomplejos coloreados; la interferencia del niobio, aún en soluciones diluidas, es apreciable (17). Se han propuesto muchos otros reactivos, especialmente derivados fenólicos: fenol, hidroquinona, pirogalol, ácido gálico, catecol, ácido protocatéquico, ácido tánico, etc. El de mayor uso actualmente es un derivado fenol-sulfónico, el ácido cromotrópico (ácido 1,8-dihidroxi-3,6-naftalendisulfónico; en adelante ACT), el que ha sido aplicado en el presente trabajo.

El ACT se ha propuesto también para la determinación de Ag, Cr, Hg y agentes oxidantes ( $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , etc.), (46). Generalmente, se utiliza la sal sódica, más fácil de purificar. Tanto el ácido como la sal disódica, en medio ácido (clorhídrico ó sulfúrico), dan una coloración roja con el titanio, que, en óptimas condiciones, resulta ser hasta 100 veces más sensible que la del peróxido de hidrógeno (17). Por esta razón se ha usado también el ACT en ensayos de alta sensibilidad para Ti, tanto a la gota como sobre papel, y aún directamente sobre la muestra (en aceros). Las interferencias más serias las producen agentes oxidantes; el  $\text{Fe}^{\text{III}}$  dá color verdoso, pero sólo a altas concentraciones. La reacción de color entre Ti y ACT fué observada por primera vez por GEISSOW en 1902, siendo objeto luego de numerosos estudios, tanto con fines cualitativos como cuantitativos. BRANDT y PREISER (47) han hecho una revisión de la bibliografía más antigua, y es-

tudiaron las especies presentes en distintas concentraciones de ácido sulfúrico. VANOSI (48) aplicó también el ACT para la detección de trazas de Ti, en medio clorhídrico diluido. SOMMER (49) estudió extensamente la reacción entre titanio y ACT, especialmente los equilibrios existentes en distintas condiciones, así como su aplicación analítica. Recientemente, se ha propuesto la colorimetría del Ti con ACT en presencia de ácido ascórbico, para eliminar la interferencia de grandes cantidades de  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{V}^{\text{V}}$  y  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , (50).

La aplicación de este reactivo para la determinación del titanio en presencia de niobio y tantalio fué propuesta por KLINGER y KOCH (51), quienes utilizaron medio ácido oxálico al 2 %, midiendo la intensidad de la coloración a 470 milimicrones. Según estos autores, interfieren en esas condiciones  $\text{Sn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{UO}_2^{++}$  y  $\text{NO}_3^-$ , pero no lo hacen Zr, Mo, Nb y Ta. No se encuentran en la bibliografía ulteriores trabajos en medio oxálico. Este método fué el adoptado en el presente trabajo, con algunas ligeras modificaciones, que se pasan a describir a continuación.

## 2. Parte experimental. Instrumental, drogas, reactivos.

Instrumental y drogas, ver Cap. III.

Acido cromotrópico, sal disódica, BDH Reagent. Se usó en solución al 1 %, conteniendo 0,1 % de sulfito ácido de sodio.

Acido oxálico, MERCK, p.a.; solución al 2 %.

## 3. Solución de ácido cromotrópico.

KLINGER y KOCH (51) recomiendan el uso de una solución acuosa al 6 % de la cual agregan 10 ml para un volumen final de 100 ml para desarrollar el color, lo cual significa una concentración final de ACT del 0,6 % (g % ml). Sin embargo, las soluciones acuosas al 6 % de ACT son poco estables y se van oscureciendo con el tiempo, posiblemente debido a oxidación. Para su mejor conservación se ha recomendado el agregado de sulfito ácido de sodio (47).

Hemos obtenido resultados satisfactorios utilizando una solución de ACT más diluida, al 1 %, conteniendo 0,1 % de sulfito ácido de sodio, preparada según el siguiente procedimiento: disolver 1 g de ACT (sal disódica) y 0,1 g de  $\text{SO}_3\text{HNa}$  en unos 50 ml de agua, calentando a 70 - 80°C, con agitación intensa; enfriar, filtrar, y llevar a 100 ml. Por lo general queda

un pequeño residuo insoluble parduzco. Para cada nueva solución del reactivo conviene controlar la curva de calibración. Las soluciones así preparadas se mantienen estables por más de seis meses, es decir, su absorbancia contra agua destilada como referencia no sufre variaciones apreciables.

La cantidad óptima de solución de reactivo a usar se determinó haciendo ensayos con distintas cantidades, agregadas a una solución de titanio en ácido oxálico al 2 %, y llevando a un volumen final de 10 ml con la misma solución. Los siguientes resultados se obtuvieron para una concentración de  $TiO_2$  de 4  $\mu g/ml$ , midiendo la absorbancia a 470  $m\mu$  :

concentración final de ACT, g % ml.	$\Delta$ blanco vs. $H_2O$	$\Delta$ íd. más titanio
0,05	0,004	0,102
0,10	0,070	0,170
0,60	0,280	0,240

Puede verse que, si bien a mayor concentración de ACT aumenta la absorbancia debida al complejo Ti-ACT, también aumenta mucho la absorbancia del blanco. Se adoptó como concentración final de ACT 0,1 %. En estas condiciones, la coloración permanece invariable por lo menos durante 24 horas.

Debido a la presencia de grupos sulfónicos, el complejo Ti-ACT no es extraíble por solventes. Se comprobó que efectivamente no hay extracción usando cloroformo, acetato de etilo, alcohol isoamílico, éter etílico y metil-isobutil-cetona.

#### 4. Espectros de absorción.

En la figura 2, curva 1, puede verse el espectro de absorción de una solución de ACT al 0,05 % en ácido oxálico al 2 %, usando agua destilada como referencia. La curva 2 de la misma figura muestra el espectro de absorción de la misma solución, conteniendo 4  $\mu g$  de  $TiO_2$  por ml. Se observa un máximo a 470  $m\mu$ . Para otras concentraciones de ACT, el máximo se encuentra a esa misma longitud de onda.

#### 5. Curvas de calibración.

Se utilizó una solución tipo de titanio conteniendo 0,1 mg  $TiO_2/ml$

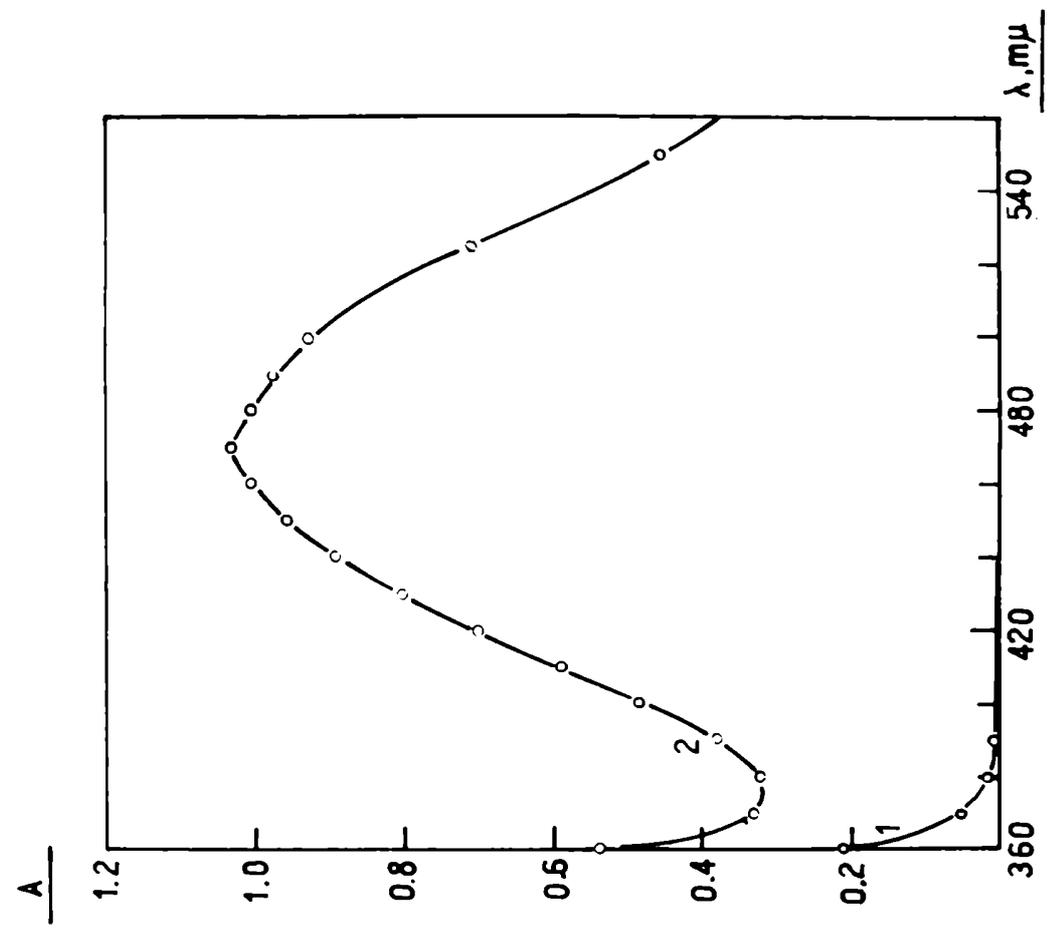


Figura 2 .- Espectros de absorción de óxido cromotrópico y de titanio - óxido cromotrópico.

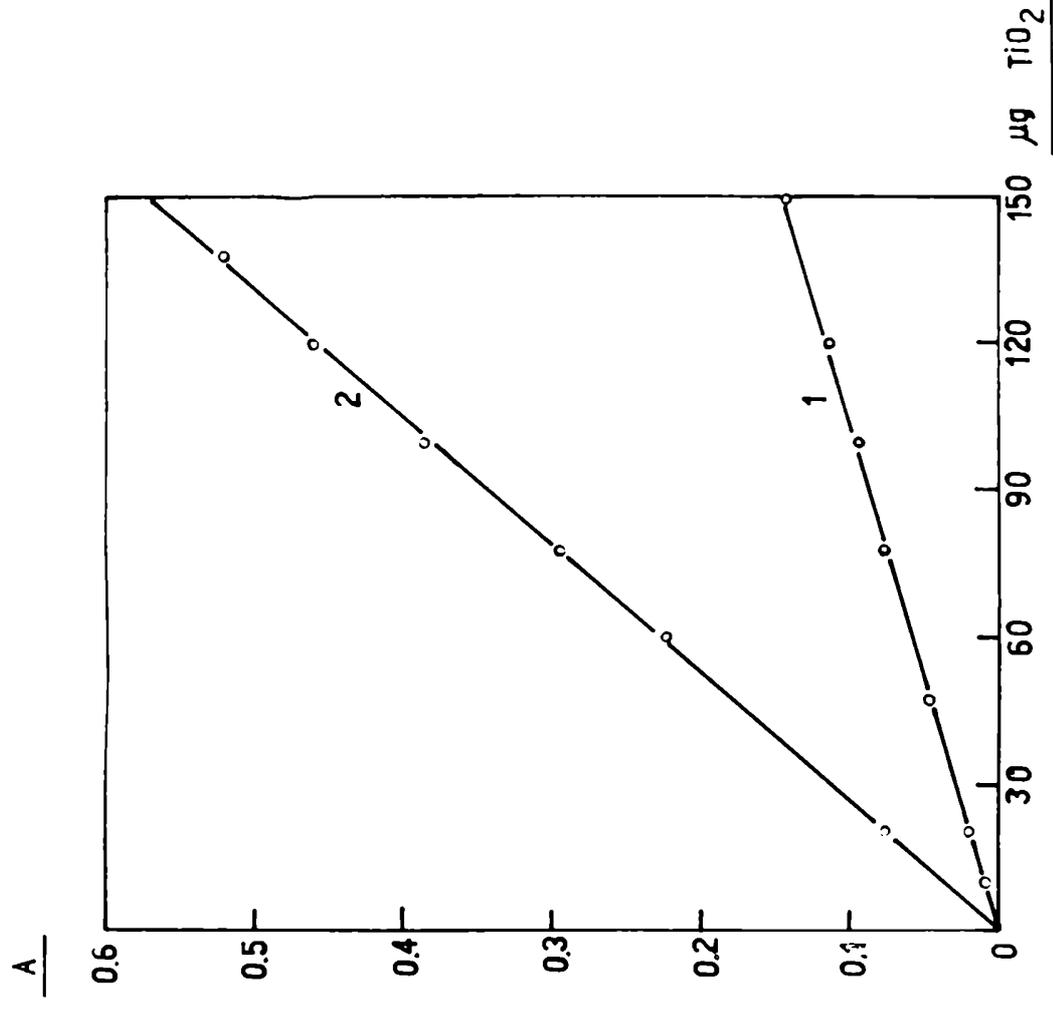


Figura 3 .- Curvas de calibración para titanio - óxido cromotrópico.

preparada fundiendo  $\text{TiO}_2$  con bisulfato de potasio, y disolviendo y llevando a volumen con solución de ácido oxálico al 2 %. Esta solución se valoró precipitando el titanio con hidróxido de amonio en presencia de ácido tánico (8).

En la Fig. 3, la curva 1 es la curva de calibración correspondiente a un volumen final de 25 ml, a 470 m $\mu$ , en medio oxálico al 2 %, y ACT ( 0,04 % (1 ml de la solución de ACT al 1 % en los 25 ml). En estas condiciones, la sensibilidad, definida según SANDELL (17), resulta ser 0,100  $\mu\text{g TiO}_2/\text{cm}^2$ . La curva 2 de la misma figura, en las condiciones en que finalmente se trabajó, corresponde a un volumen final de 10 ml, ácido oxálico 2 %, y ACT 0,1 %. La sensibilidad en este caso es de 0,025  $\mu\text{g TiO}_2/\text{cm}^2$ , a 470 m $\mu$ .

#### 6. Interferencias .

Niobio : en las condiciones de trabajo, hasta 800  $\mu\text{g Nb}_2\text{O}_5/\text{ml}$  presentan, a 470 m $\mu$ , una absorbancia menor a 0,005. Para 2  $\mu\text{g}$  de  $\text{TiO}_2$ , el error producido por esta cantidad de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  es menor del 5 %, es decir, puede decirse que el niobio prácticamente no interfiere, por lo menos hasta la relación estudiada ( $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2 = 400$ ). El niobio no presenta absorbancia apreciable, en estas condiciones, entre 360 y 560 m $\mu$ .

Tantalio : en las mismas condiciones, hasta 320  $\mu\text{g Ta}_2\text{O}_5/\text{ml}$  presentan, a 470 m $\mu$ , una absorbancia menor de 0,001, y puede decirse que prácticamente no interfiere. El tantalio no presenta absorbancia apreciable entre 360 y 560 m $\mu$ .

Hierro : como los reactivos contienen vestigios de hierro, se estudió la posible interferencia de pequeñas cantidades de este elemento. Hasta 32  $\mu\text{g}$  de Fe/ml muestran absorbancias menores de 0,002. Esta concentración de Fe es bastante mayor que la introducida por los reactivos.

Sulfato ácido ( $\text{SO}_4\text{H}^-$ ) : se estudió su interferencia, ya que está siempre presente puesto que se parte de fusiones en bisulfato de amonio. En cada fusión se utilizan unos 100 mg de  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ . Se encontró que hasta 8,5 mg de  $\text{SO}_4\text{H}^-/\text{ml}$  no producen error apreciable en la determinación de titanio, dentro de los límites de concentraciones de este elemento que comprende la curva de calibración.

#### 7. Procedimiento general.

La solución muestra conteniendo el titanio (proveniente de fase acuosa

u orgánica), se somete al procedimiento de evaporación, destrucción y fusión con bisulfato, descrito en el Cap. III. Disolver la pastilla proveniente de la fusión, en el mismo tubo, con 3 - 4 ml de ácido oxálico al 2 %, calentando hasta ebullición; enfriar y pasar a un matrâz de 10 ml. Agregar 1 ml de solución de ácido cromotrópico, llevar a volumen con oxálico al 2 %, y homogeneizar. El desarrollo del color es prácticamente inmediato. Leer la absorbancia a 470 m $\mu$ , usando como blanco una solución preparada de la misma manera, con idénticas cantidades de reactivos.

- CAPITULO V -

DETERMINACION DEL NIOBIO .

A. METODO RADIOQUIMICO.

Para el estudio general de variables se utilizó el radiosíotopo Nb-95 como trazador. Este isótopo del niobio ha sido ampliamente utilizado para estudios sobre el comportamiento químico de este elemento, tanto analíticos como de tipo general (52).

1. Control del radioisótopo.

La muestra de Nb-95 libre de portador estaba disuelta en ácido oxálico al 0,5 %, y tenía una actividad total de 10 micro-Curie. La vida media del Nb-95 es de 35 días, decayendo por beta y gama a Mo-95, inactivo.

Se controló su pureza haciendo un espectro de la emisión gama. Se utilizó para ello un espectrómetro TRACERLAB "Compu-matic II - Scaler", con cronómetro automático, acoplado a un cristal de INa (Tl) y fotomultiplicador. (Esta determinación se realizó en los Laboratorios del Departamento de Física de la Facultad de Ciencias Exactas). Se usó una fuente de alta tensión de 900 volts, y ancho de canal de 2 volts, variandose la altura de los pulsos a intervalos de a 1 volt. El espectro obtenido corresponde al del Nb-95, con un máximo para una energía de 0,765 MeV (53). La energía correspondiente al máximo se ubicó haciendo una curva de calibración con Co-60 y Cs-137. No se observaron otros máximos, por lo que se concluyó que la actividad medida correspondía solamente al Nb-95.

2. Preparación de las soluciones marcadas.

En el frasco conteniendo la muestra radiactiva se inyectó 1 ml de solución al 2 % de ácido oxálico; con jeringa hipodérmica se tomaron 0,2 ml, y se trataron en tubo de evaporación con gotas de ácidos sulfúrico-nítrico-perclórico, evaporando hasta humos sulfúricos. La solución así obtenida (0,1 a 0,2 ml), se agregó a una solución de niobio en ácido sulfúrico concentrado, resultando un volumen final de 25 ml y una concentración de 0.8 ng Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ml. Con esta solución se cargó la microbureta (Cap. III).

3. Procedimiento.

Siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo III, las alícuotas de fase orgánica y acuosa se colocaban en tubos de ensayos comunes. La medición de la actividad se llevó a cabo colocando el tubo en el "hueco" del

crystal de centelleo; el número de cuentas en un determinado intervalo de tiempo se reducía a cuentas/minuto, (c/m), y se corregía por la radiación de fondo. En general, se contaban alrededor de 10,000 cuentas, para tener un error estadístico del orden del 1 % (54). Teniendo en cuenta las variaciones de volúmenes de las fases, se calculaba la actividad total en cada fase, y el porcentaje de extracción:

$$\% E = \frac{\text{o/m fase orgánica}}{\text{o/m fase orgánica} + \text{o/m fase acuosa}} \times 100 ;$$

Dada la vida media relativamente larga del Nb-95, no se hicieron correcciones por decaimiento de la actividad.

## B METODO COLORIMETRICO .

### 1. Introducción.

Hay dos métodos colorimétricos ampliamente estudiados para el niobio: el del peróxido, en medio sulfúrico concentrado, y el del tiocianato (en sus dos variables: medio acuoso-acetónico, ó extracción con solventes oxigenados). Han sido propuestos muchos otros métodos (p.ej., con derivados fenólicos), pero los citados son los más difundidos. El del tiocianato presenta ciertas ventajas frente al del peróxido: mayor sensibilidad y mayor selectividad, es decir, menores interferencias (en particular del titanio, si se usa extracción). Este método fué el utilizado en este trabajo para determinar el niobio en los ensayos de separación de mezclas de los tres elementos en estudio.

En el Cap. II se han citado ya algunos antecedentes bibliográficos. El complejo Nb-tiocianato puede formarse en fase acuosa en presencia de acetona. FREUND y LEVITT (55) propusieron por primera vez este método, midiendo la absorbancia a 385 m $\mu$ , con 20 % (V/v) de acetona en la fase acuosa. Estos autores indican que en idénticas condiciones el tantalio forma un complejo incoloro que absorbe en la ultra-violeta. La interferencia del titanio es muy grande, y se han propuesto métodos diversos de separación de este elemento (56,57). MARZYS (58), al hacer una revisión crítica de este método, indica que para altas cantidades de titanio debe usar-

se el método por extracción. GROUTHAMEL y col. (59) indican la separación de niobio del titanio y otros elementos por extracción del mismo con metil-isobutil-cetona, en medio fluorhídrico-sulfúrico ( $\text{HF}$  2,8 M;  $\text{SO}_4\text{H}_2$  3,6 M;  $\text{FNH}_4$  0,002 M); luego de evaporar el solvente orgánico, destruir materia orgánica con sulfúrico-nítrico, y llevar a humos sulfúricos, agregan la solución sulfúrica resultante (luego de dilución con agua) a una solución que contiene los reactivos apropiados para el desarrollo del color ( $\text{ClH}$ ,  $\text{Cl}_2\text{Sn}$ ,  $\text{SCN}(\text{NH}_4)$ ) y acetona, leyendo la absorbancia a 383 m $\mu$ . Es de hacer notar que esta técnica es estrechamente similar a la seguida en el presente trabajo, con la diferencia de que los autores mencionados diluyen la solución sulfúrica, y no hacen extracción. Estudiando los espectros de absorción, llegan a la conclusión de que en ese medio no hay evidencia de formación de algún tiocianato complejo de tantalio. Han aparecido posteriores aplicaciones de este método (60, 61, 62, 63), utilizando diversos arbitrios para disminuir ó eliminar la interferencia del titanio.

En el método por extracción la interferencia del titanio es mucho menor (debido a su bajo coeficiente de extracción). El método original de ALILARIN y PODVAL'NAYA (33), ya comentado en el Cap. II, ha sido seguido por otros autores con variantes más o menos importantes, la principal de las cuales es la de HUME y col. (34,35), también ya comentada, lo mismo que los trabajos de VANOSSE (37, 38) y de HASTINGS y McCLARITY (36). WARD y MARRANZINO (64) agregan acetona al extracto etéreo para estabilizar el color (presuntamente impide la polimerización del ácido tiociánico); extraen el niobio conjuntamente con vanadio, hierro, titanio (parte), wolfranio, molibdeno y uranio; retroextraen vanadio y hierro con solución de cloruro estannoso, y titanio con  $\text{ClH}$  2 M. Molibdeno y wolfranio deben separarse previamente. Estos autores aplican el método á análisis de rocas, y en tal sentido es recomendado por SANDELL (17), y por FAYE (65). BERGSTRESSER (66) determina entre 4 y 9 microgramos de niobio por este método en presencia de hasta 100 microgramos de tantalio, haciendo una separación previa de éste con resinas de intercambio aniónico, según el método propuesto por CABELL y MILLNER (67), en medio  $\text{HF}$  0,1 M -  $\text{ClH}$  3 M, adsorbiéndose preferiblemente el tantalio en la resina.

Otros autores han aplicado la colorimetría del niobio con tiocianato

via extracción, luego de diversas separaciones : hidrólisis del niobio con ácido tánico (39), precipitación con hidróxido de sodio en presencia de hierro como coprecipitante (40), destilación de interferencias volátiles, como el bismuto (68), y coprecipitación con bióxido de manganeso (69).

Para las determinaciones colorimétricas de niobio, en el presente trabajo, se utilizó el método de BUKHSH y HUME (35); con el fin de adaptarlo a los fines perseguidos, se introdujeron las siguientes modificaciones : a) se usó acetato de etilo, en lugar de éter etílico, debido a su menor volatilidad; b) no se agregó ácido tartárico a las soluciones de los reactivos, puesto que no se hicieron determinaciones en presencia de mucho tantalio; c) no se hizo doble extracción, ya que la sensibilidad alcanzada con una sola resultó suficiente; d) ligeras modificaciones de detalle.

## 2. Instrumental, drogas, reactivos.

Instrumental y drogas, ver Cap. III.

Tubos Pyrex 12 x 2,5 (diámetro int.), para las extracciones (tapa esm.).

Acido tartárico al 5 %; tiocianato de amonio 8 M; cloruro estannoso al 10 % (en ClH 1 : 3); ácido clorhídrico 8 M.

## 3. Procedimiento.

La muestra conteniendo el niobio a determinar se somete a los tratamientos de evaporación, destrucción y fusión descritos en el Cap. III. Disolver la pastilla, en el mismo tubo, con 3 ml de ácido tartárico, calentando a ebullición; enfriar y trasvasar al tubo Pyrex, completando a 5 ml con el tartárico usado en los lavados del tubo de evaporación. Agregar 2 ml de tiocianato de amonio, 5 ml de cloruro estannoso, y 5 ml de ácido clorhídrico, mezclando bien luego de cada adición. Agitar 30 segundos. Agregar 10 ml de acetato de etilo, exactamente medidos, y agitar 2 minutos. Luego de 20 minutos de reposo (tiempo suficiente para alcanzar el máximo desarrollo de color, y permitir la perfecta separación de las fases), tomar suficiente cantidad de la fase orgánica, con una pipeta seca, como para llenar las celdas del espectrofotómetro. Leer la absorbancia a 385 m $\mu$ , usando como referencia un blanco preparado en idénticas condiciones, pero sin niobio.

## 4. Curvas de calibración.

Se construyeron a partir de una solución tipo de niobio (1 ml = 100 mg Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), preparada fundiendo pentóxido de niobio con piro sulfato de po-

tasio, y disolviendo y llevando a volumen con ácido tartárico al 5 %. Esta solución se valoró gravimétricamente, precipitando el niobio en una parte alícuota con hidróxido de amonio en presencia de ácido tánico (8).

La curva 1 (Figura 7) se obtuvo tomando alícuotas de la solución tipo de niobio y desarrollando la colorimetría en la forma descripta. La curva 2, de la misma figura, se construyó tomando alícuotas de la misma solución tipo en tubos de evaporación, evaporando, destruyendo y fundiendo con bisulfato, y siguiendo luego el procedimiento descripto (disolución en tartárico, etc.). Puede observarse que en este caso la sensibilidad disminuye ligeramente, debido a la acción interferente del sulfato ácido, que actúa disminuyendo la extracción del niobio. Sin embargo, utilizando siempre la misma cantidad de sulfato de amonio (100 mg), se obtienen resultados reproducibles, y se cumple la ley de Beer. Esta última curva de calibración fué la que se utilizó para las determinaciones. En estas condiciones, la sensibilidad resulta ser de  $0,002 \mu\text{g Nb}_2\text{O}_5/\text{cm}^2$ , a 385 m $\mu$ .

Finalmente, se destaca que usando acetato de etilo, el máximo de absorción del complejo niobio-tiocianato se presenta a la misma longitud de onda que con éter etílico (385 m $\mu$ ).

#### 5. Control de la extracción.

Se controló la extracción del niobio en las condiciones usadas para la determinación colorimétrica, agregando Nb-95 a la solución tipo de niobio, y usando distintos solventes. Los resultados son los siguientes (para 40  $\mu\text{g}$  de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  en total) :

Solvente	% E
acetato de etilo	86,4
éter etílico	88,4
acetato de iso-amilo	85,2

Para los tres solventes se tiene aproximadamente la misma extracción. Con una doble extracción, como indican BUKHSH y HUME (35), previo agregado de más tiocianato y ácido clorhídrico, puede llegarse a mayores porcentajes de extracción.

Es evidente que la extracción relativamente baja en una sola extrac-

ción, es la razón de la crítica reproducibilidad del método encontrada por todos los autores, en general. Es probable que usando mayor concentración de tiocianato, es decir, extrayendo más niobio en una sola etapa, la reproducibilidad mejore, aunque el uso de altas concentraciones de tiocianato no es recomendable, puesto que se extrae más ácido tiocianico, intensificándose la interferencia debida a sus productos de polimerización. En ausencia de ácido tartárico, la extracción del niobio alcanza valores más elevados (ver Cap. VII).

#### 6. Interferencias.

Titanio : se comprobó que 0.4 mg de  $TiO_2$  producen un error inferior al 1 % en la determinación de 40  $\mu g$  de  $Nb_2O_5$  (relación  $TiO_2/Nb_2O_5 = 10$ ). Relaciones mayores no se ensayaron (aunque es probable que provoquen una interferencia apreciable), porque no se hicieron determinaciones de niobio en presencia de titanio para relaciones más altas.

Tantalio : en presencia de 0,4 mg de  $Ta_2O_5$ , el error cometido al determinar 40  $\mu g$  de  $Nb_2O_5$  es menor del 1 %. Sobre la interferencia del tantalio se hizo referencia anteriormente.

Sulfato ácido ( $SO_4H^-$ ) : se hizo referencia a esta interferencia en el párrafo 4 de este capítulo.

Hierro : no se ensayó su interferencia, debido a que es muy pequeña por la presencia de cloruro estannoso.

#### 7. Comparación con el método radioquímico.

La concordancia entre los datos obtenidos por métodos colorimétricos y radioquímicos fué satisfactoria. En la Tabla 3 se compara resultados obtenidos por ambos métodos para la extracción de Nb-tiocianato en distintas condiciones.

TABLA 3 . Comparación de resultados.

Extracción de Nb-tiocianato. Concentración inicial de  $Nb_2O_5$  : 40  $\mu g/ml$ . (Datos promedios de dos determinaciones).

concentraciones iniciales		% E m. radioquímico	% E m. colorimétrico
M, $SCN^-$	M, $SO_4H_2$		
1	1	97,8	96,3
2	1	98,8	99,3
3	1	99,1	99,5
1	2	93,2	93,0
2	2	98,0	98,8
3	2	99,2	99,0

- CAPITULO VI -

DETERMINACION DEL TANTALIO .

A METODO RADIOQUIMICO.

1. Control del radioisótopo.

Para el estudio general de variables se utilizó el radioisótopo Ta-182 como trazador. Este isótopo ha sido utilizado para estudiar reacciones del tantalio (52). El Ta-182 tiene una vida media de 110 días, decayendo a W-182, inactivo, por emisión beta y gama de distintas energías.

Se controló la pureza radiactiva haciendo un espectro de la emisión gama, en forma similar a la descrita para el Nb-95 (Cap. V). La interpretación del espectro obtenido fué algo dificultosa, dada su complejidad, por la gran cantidad de niveles energéticos presentes (70). El máximo más destacado correspondía a una energía de aproximadamente 1,20 MeV, y se identificó como perteneciente al Ta-182 haciendo una curva de calibración con Co-60 y Na-22.

2. Preparación de las soluciones marcadas.

Para instrumental y reactivos, ver Cap. III. Un trozo de la chapa de tantalio metálico irradiada se disolvió con ácidos fluorhídrico y nítrico en una cápsula de platino; se agregó ácido sulfúrico, y se llevó a humos. La solución sulfúrica así obtenida (0.1 - 0.2 ml), se agregó a 25 ml de una solución de tantalio en ácido sulfúrico concentrado, resultando una concentración final de 1,22 mg Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / ml.

Con esta solución se cargó la microbureta.

3. Procedimiento.

Se siguió la misma técnica de medición y cálculos que en el caso del Nb-95 (Cap. V).

B METODO COLORIMETRICO.

1. Introducción.

El tantalio es un elemento que presenta una notable escasez de compuestos coloreados. Esto se debe, fundamentalmente, a su gran tendencia a la hidrólisis (cf. Cap. I), lo que hace que, en medio acuoso, sea necesaria

la presencia de agentes fuertemente complejantes (fluoruro, oxalato, etc.), para mantenerlo en solución. Esto impide, naturalmente, su coordinación con ligantes apropiados como para formar compuestos coloreados. Las posibilidades de colorimetría en fase acuosa están, por lo tanto, sumamente limitadas, y solo se ha desarrollado un método colorimétrico importante, el pirogalol, aunque de baja sensibilidad. Las posibilidades de colorimetría del tantalio en medios no acuosos son más promisorias; sin embargo, el hecho de ser el  $Ta^{+5}$  un ión pobremente polarizante (mucho menos que el  $Nb^{+5}$ ), hace que sus uniones con cualquier ligante sean relativamente débiles. Además, se presenta un corrimiento de las bandas de absorción hacia el ultravioleta; tal es el caso de los peroxi-complejos, en medio sulfúrico concentrado (71) y de los tiocianato-complejos en acetato de etilo (ver APENDICE). Un método basado en principios algo diferentes se presenta como muy promisorio: la formación de asociaciones iónicas entre el anión fluotantalato con bases orgánicas como el violeta de metilo (72), ó el verde malaquita (73), extraíbles por el benceno, con máximos de absorción en el visible, y muy poca interferencia de otros elementos, en particular el titanio.

Prácticamente todos los métodos colorimétricos para tantalio en medio acuoso se basan en el empleo de derivados fenólicos (pirogalol, ácido gálico, catecol, resorcinol, fenil-fluorona, quercetina, etc.), y, recientemente, fenol-sulfónicos, como el Arsenazo. En todos estos métodos, las interferencias de titanio, niobio y otros elementos son considerables. VANOSSI (38) utilizó el ácido tánico en medio oxalato de amonio, para la identificación de trazas de tantalio (límite de identificación: 4,5 a 7  $\mu$ g de Ta).

El pirogalol fué propuesto por FLATONOV y KRIVOSHLIKOV, en 1936, sucediéndose una serie de trabajos de autores rusos sobre el tema (15, 16, 17, 74). Estos autores encontraron que el tantalio forma un compuesto coloreado (amarillo) con el pirogalol, en medio oxalato de amonio ligeramente acidificado con ácido sulfúrico, con un máximo de absorción a 400  $m\mu$ . La interferencia del titanio es muy seria; el niobio también interfiere, pero más aún en medio alcalino (sulfito de sodio); esto ha sido también propuesto y estudiado como método de determinación colorimétrica del niobio. DINNIN (75) encontró que acidificando el medio el máximo se desplaza

hacia el ultravioleta, y para ClH 4 M se encuentra a 325 m $\mu$ , disminuyendo la interferencia del titanio y el niobio. MARZYS (76) aplicó el método a minerales, con ligeras modificaciones (medio tartárico y medición de las absorbancias a 350 m $\mu$ ). El titanio interfiere algo más que en el método de DINNIN, y además interfieren en mayor o menor grado V, Mo, W, U, Ni, Cr, Th, Sn, Bi, Pt y Mg; el Nb relativamente poco.

Los ulteriores trabajos sobre este método han preferido el medio oxalato de amonio, midiendo a 400 m $\mu$  (77, 78, 79, 80, 86). Otros autores recomiendan acidificar con ácido fosfórico (81, 82). También se ha usado espectrofotometría diferencial, para altas cantidades de tantalio (83, 84). THEODORE (85) usa el método del pirogalol en medio tartárico, midiendo a 355 m $\mu$ , para determinar tantalio en niobio metálico, luego de separar éste extrayendo el tantalio con FH-ClH-metil-isobutil-cetona, y retroextrayéndolo de la fase orgánica con hidróxido de amonio diluido.

## 2. Parte experimental. Instrumental, drogas, reactivos.

Instrumental y drogas, ver Cap. III.

Pirogalol resublimado (MERCK).

## 3. Solución de pirogalol.

Se usó la solución recomendada por MARZYS (76) : disolver 50 g de pirogalol en agua hervida, agregar 25 ml de ácido clorhídrico concentrado y 10 ml de cloruro estannoso 2 M (en ClH 1 : 3); filtrar y llevar a 250 ml con agua destilada. Estas soluciones se mantienen estables por lo menos durante tres meses. (Las soluciones de pirogalol en ácido sulfúrico diluido, como indican por ejemplo HUNT y WELLS (80), son estables sólo por pocos días).

En el procedimiento general, la pastilla proveniente de la fusión con bisulfato se disuelve en oxalato de amonio saturado hirviendo, se agrega el pirogalol, y se lleva a volumen. Se ensayó cuál era la concentración óptima de pirogalol. Siguiendo dicho procedimiento, se agregaron cantidades crecientes de solución de pirogalol a una solución de 100  $\mu$ g de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en oxalato de amonio saturado, llevando a un volumen final de 10 ml con el mismo oxalato de amonio, y leyendo la absorbancia a 400 m $\mu$ . Los resultados fueron:

ml solución de pirogalol	concentración final de pirogalol, g % ml	A
0,5	1,0	0,1013
1,0	2,0	0,1415
2,0	4,0	0,1752
4,0	8,0	precipitación

Se observa un aumento de la absorbancia al aumentar la concentración del pirogalol, pero llega un momento en que se produce precipitación (precipitado blanco), tanto en la solución que contiene tantalio como en el blanco. En consecuencia, en las determinaciones se utilizaron 2 ml de la solución de pirogalol al 20 % para 10 ml de volumen final.

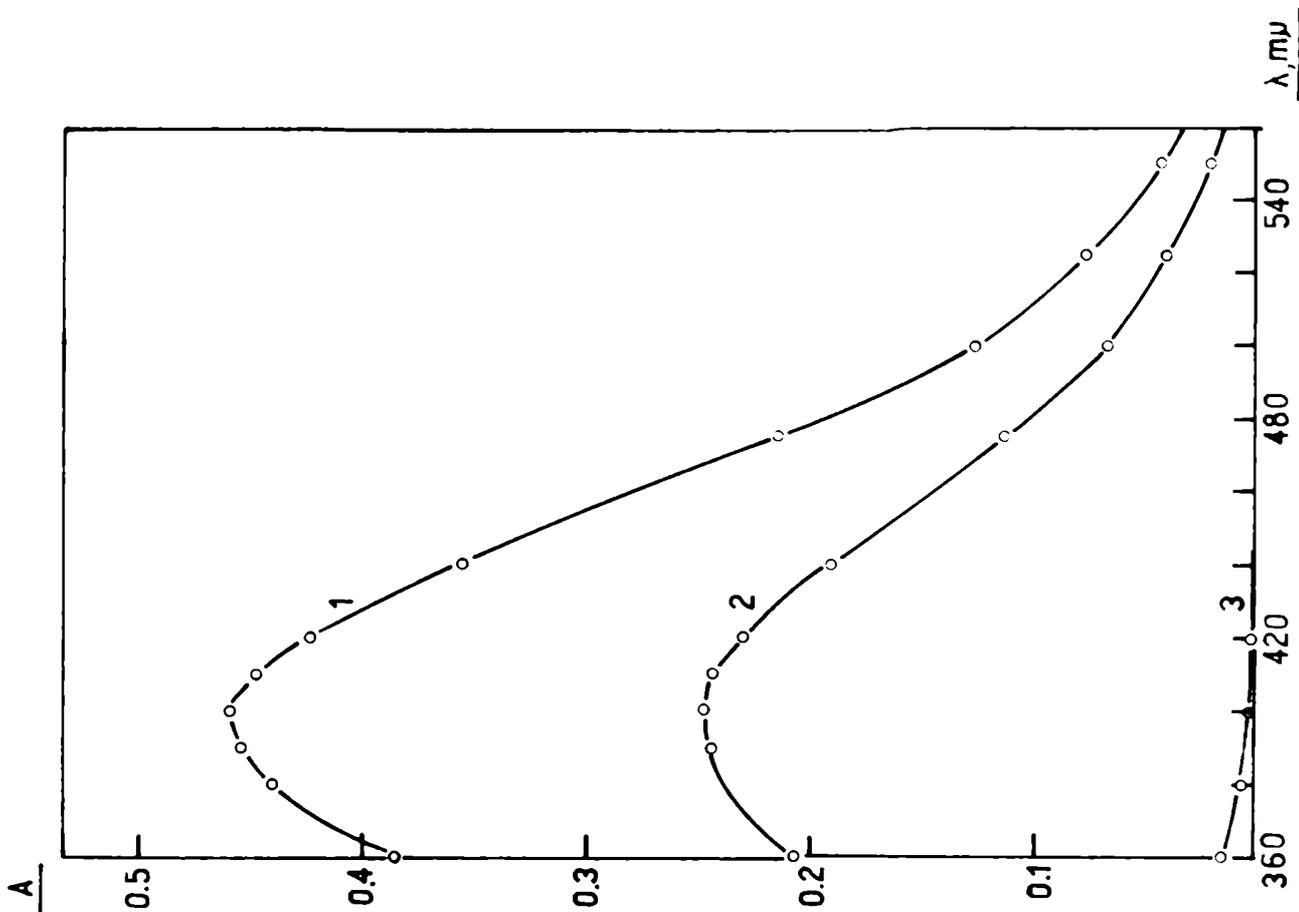
#### 4. Espectros de absorción.

La curva 1 (Figura 7) muestra el espectro de absorción del blanco (4 % pirogalol, en solución saturada de oxalato de amonio), usando agua destilada como referencia; se observa una absorción continua que decrece al aumentar la longitud de onda. Las curvas 2 y 3 de la misma figura son los espectros de soluciones conteniendo 22  $\mu\text{g}$  de  $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{ml}$  y 5  $\mu\text{g}$   $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{ml}$ , respectivamente, conteniendo las mismas cantidades de pirogalol y oxalato de amonio; y usando como blanco el indicado. Se observa el máximo característico, correspondiente al complejo Ta-pirogalol, a 400  $\text{m}\mu$ .

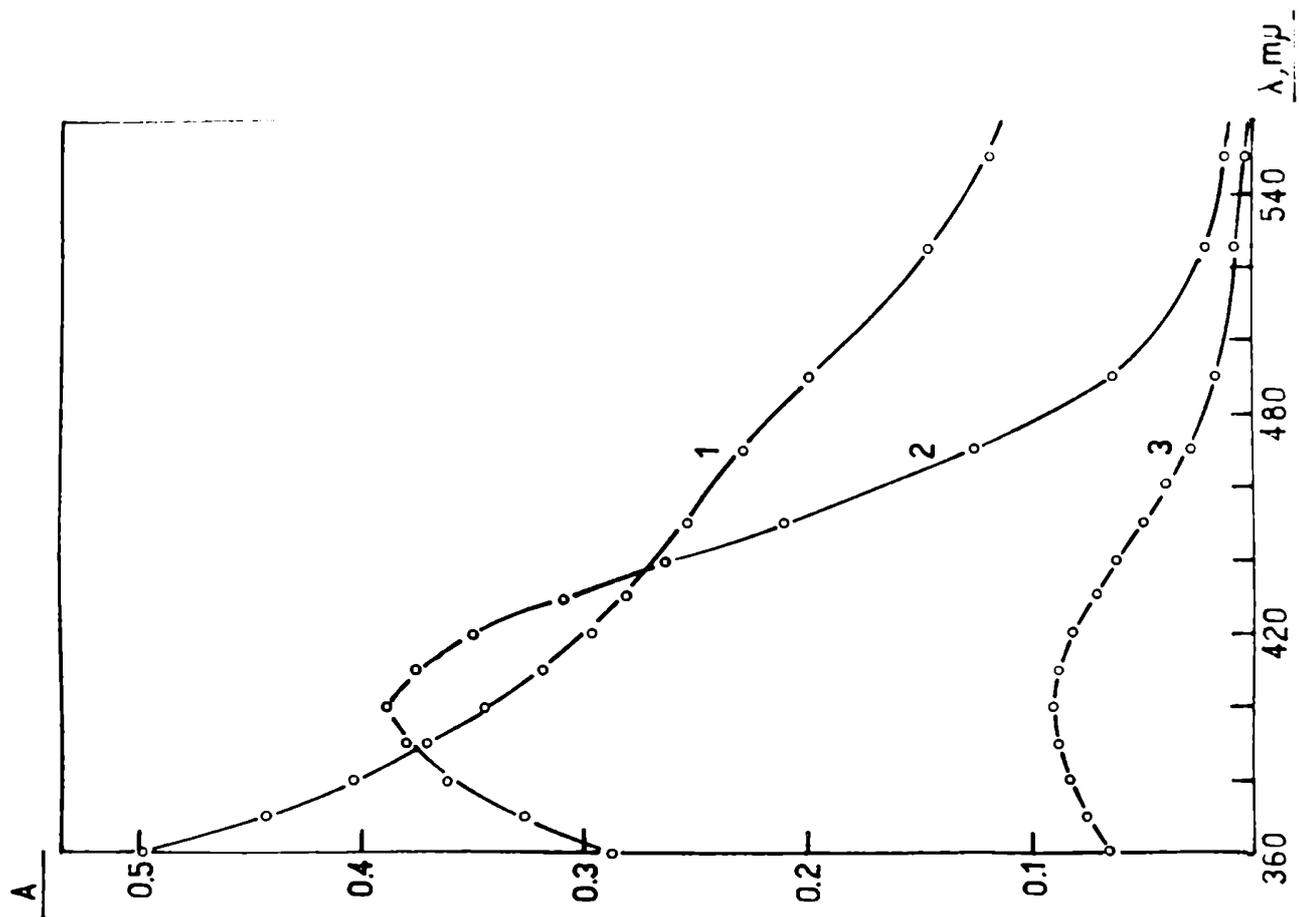
#### 5. Curvas de calibración.

Se partió de una solución tipo de tantalio conteniendo 0,1  $\text{mg}$   $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{ml}$ , preparada fundiendo  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  con bisulfato de potasio, y disolviendo y llevando a volumen con solución saturada de oxalato de amonio; esta solución se valoró por gravimetría, precipitando el tantalio en una parte alícuota con hidróxido de amonio en presencia de ácido tánico (8).

Las condiciones en que se hizo la curva de calibración fueron: pirogalol, 4 %; oxalato de amonio, aprox. 4 % (saturado); longitud de onda, 400  $\text{m}\mu$ . Se obtuvo una recta (curva 1, fig. 6), agregando alícuotas de la solución tipo de tantalio, 2 ml de pirogalol, y llevando a 10 ml con solución saturada de oxalato de amonio. En el ámbito de concentraciones considerado, se cumple la ley de Beer. La sensibilidad resulta ser de 0,045  $\mu\text{g}$   $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{cm}^2$ .



**Figura 4 .-** Espectros de absorción de titanio pirogalol (1 y 2) y niobio-pirogalol (3)



**Figura 5 .-** Espectros de absorción de pirogalol (1) y de tantalio-pirogalol (2 y 3) .

Se observó un ligero aumento de la absorbancia con el tiempo (debido quizás a oxidación del pirogalol), por lo que todas las lecturas se hicieron luego de 15 minutos del agregado del reactivo.

## 6. Interferencias.

**Titanio :** la interferencia de este elemento es muy grande. Las curvas 1 y 2 de la Figura 4 son los espectros de absorción producidos, en las mismas condiciones en que se trabajó para el tantalio, por 10 y 5  $\mu\text{g}$  de  $\text{TiO}_2/\text{ml}$ , respectivamente. Se presenta un máximo de absorción a la misma longitud de onda que para el tantalio (400  $\text{m}\mu$ ), y puede observarse que una parte de  $\text{TiO}_2$  produce la misma absorbancia, aproximadamente, que 4 de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Ambos resultados coinciden con los de HUNT y WELLS (80) y otros autores. La importancia de esta interferencia, dentro del esquema separativo propuesto en el presente trabajo, se discutirá más adelante.

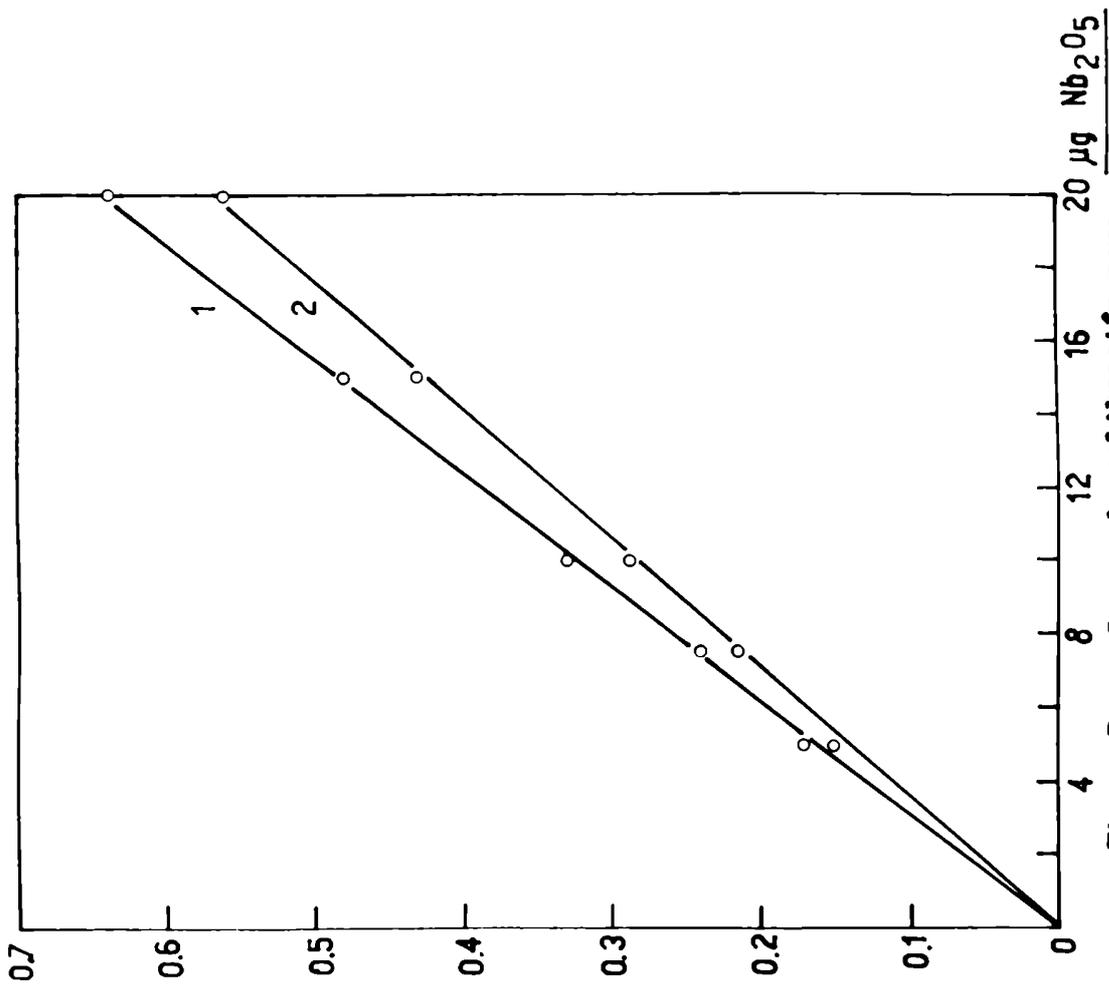
**Niobio :** la curva 3 (Figura 4) es el espectro de absorción producido, en las mismas condiciones, por 66  $\mu\text{g}$  de  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{ml}$ . A 400  $\text{m}\mu$  la absorbancia es muy baja; puede considerarse que este elemento no es una interferencia seria.

**Hierro :** se encontró que concentraciones de 32  $\mu\text{g}$  de  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ml}$  presentan una absorbancia menor de 0,001 a 400  $\text{m}\mu$ . Esta concentración de Fe es bastante mayor que la proveniente de los reactivos empleados.

**Acido bórico :** esta interferencia se estudió porque se encontraron resultados anómalos en determinaciones del tantalio proveniente de la evaporación de soluciones fluorhídricas en presencia de ácido bórico (Ver Cap. III). El ácido bórico tiene una influencia depresiva; en presencia de 0,08 g  $\text{BO}_3\text{H}_3$  % ml, se encuentran 8,7  $\mu\text{g}$  de  $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{ml}$  en lugar de los 10  $\mu\text{g}$  agregados. La influencia depresiva podría explicarse suponiendo que el bórico se combina con los grupos fenólicos del pirogalol, disminuyendo así la concentración de pirogalol libre. Por lo tanto, y con respecto a lo dicho en el Cap. III sobre el uso del ácido bórico, convendrá agregarlo en la menor cantidad posible, y eliminar el exceso con metanol.

**Sulfato ácido :** la presencia de  $\text{SO}_4\text{H}^-$  también disminuye la absorbancia. como su presencia es inevitable, ya que se parte de fusiones con bisulfato, se hizo una curva de calibración (curva 2, Figura 6), en las mismas condiciones que se hicieron las determinaciones : tomando alícuotas de la

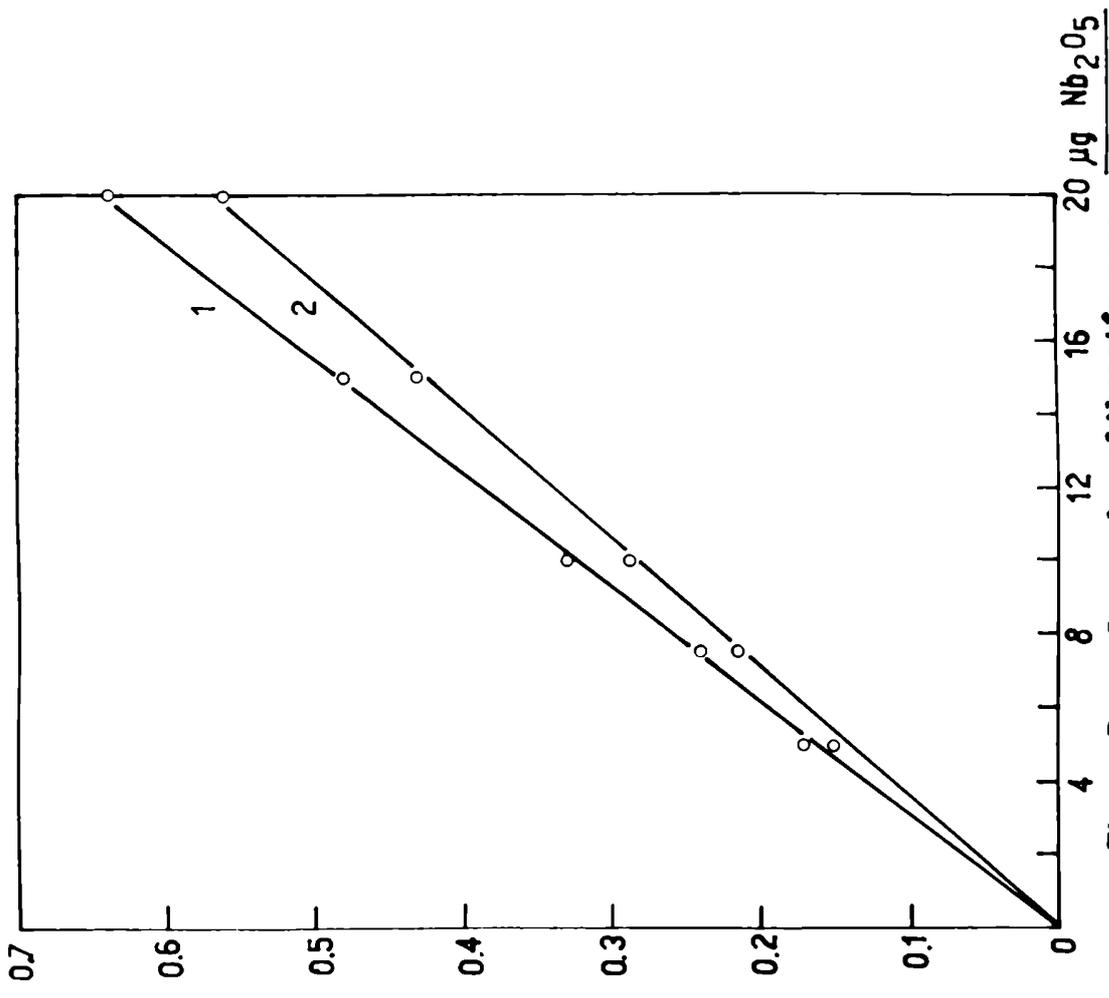
A



**Figura 6 .-** Curvas de calibración para

tantalio - pirogalol.

A



**Figura 7 .-** Curvas de calibración para

niobio - tiosulfato.

solución tipo de tantalio, evaporando, destruyendo y fundiendo con bisulfato de amonio. Utilizando la misma cantidad de  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$  por fusión (100 mg) se obtiene una recta. Esta fué la curva de calibración que se utilizó en definitiva para las determinaciones de tantalio.

#### 7. Procedimiento general.

4 La solución conteniendo el tantalio a determinar, se evapora, destruye y funde, según la técnica descrita en el Cap. III. Agregar al tubo 3 a 4 ml de solución saturada de oxalato de amonio hirviendo, y calentar a ebullición hasta disolución completa. (Si se agrega el oxalato de amonio frío se corre el riesgo de hidrólisis del tantalio). Enfriar y pasar a un matraz de 10 ml; agregar 2 ml de solución de pirogalol, completar con oxalato de amonio saturado, y homogeneizar. Luego de 15 minutos, leer la absorbancia a 400 m $\mu$ , contra un blanco preparado en iguales condiciones, pero sin tantalio. De la curva de calibración correspondiente (curva 2, Figura 6), calcular la cantidad de tantalio presente.

- CAPITULO VII -

LA EXTRACCION DE LOS TIOCIANATO COMPLEJOS DE TITANIO,  
NIOBIO Y TANTALIO.

ESTUDIO GENERAL DE VARIABLES.

El objeto de este estudio fué, fundamentalmente, buscar las condiciones que posibiliten, en un grado aceptable, la separación de estos elementos. Las técnicas experimentales, cálculos, etc., ya se han descrito en el Cap. III. En todos los casos (salvo especificaciones en contrario) se usaron volúmenes iniciales iguales de ambas fases (4 ml); tiempo de agitación de 2 minutos y temperatura ambiente.

1. Solventes.

Se ensayó la influencia del tipo de solvente sobre la extracción, en distintas condiciones. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 4. En los casos de extracción de titanio y niobio, la fase orgánica se colorea de amarillo, el que se hace anaranjado en presencia de hierro. En el caso de tantalio, la fase orgánica es incolora.

De la observación de los resultados se desprenden las siguientes conclusiones:

- para la extracción de los tiocianatos es necesaria la presencia de un solvente oxigenado (lo que ya de por sí indica un mecanismo de extracción tipo "oxonio"), aunque en algunos casos la extracción con solventes no oxigenados no es del todo despreciable.
- la extracción es más alta, para los tres elementos, con los ésteres (acetatos de etilo e iso-amilo) y con alcohol isoamílico; con metil-isobutil-cetona, éter etílico y nitrobenzono, es menor.
- desde el punto de vista separativo, los mejores solventes serían los acetatos de etilo e iso-amilo, con los cuales el niobio y el tantalio muestran una elevada extracción, mientras que la del titanio es relativamente menor.
- los porcentajes de extracción del titanio son apreciablemente menores que los correspondientes al niobio y al tantalio en iguales condiciones.
- la presencia de ácido clorhídrico aumenta la extracción, en particular en el caso del titanio.

Tabla 4. Extracción de los tiocianatos de titanio niobio y tantalio por distintos solventes orgánicos.

Elemento	Concentraciones iniciales			Solvente	% E	
	elemento ( $\mu\text{g}$ óxido/ml).	$\text{SCN}^-$ M	$\text{SO}_4\text{H}_2$ M			
Ti	74	2	1	Eter etílico	2,0	
	30	5	2 (a)	Eter etílico	85,0	
	74	0,5	2	Acetato de etilo	apr.0	
	74	2	1	Acetato de etilo	18,0	
	30	5	2 (a)	Acetato de etilo	89,5	
	74	2	1	Alcohol iso-amílico	45,0	
	74	2	1	Acetato de iso-amilo	10,0	
	74	2	1	Metil-isobutil-cetona	3,0	
	30	5	2 (a)	Metil-isobutil-cetona	41,7	
	74	2	1	Nitrobenzenceno	3,7	
	74	2	1	Cloroformo	0,5	
	30	5	2 (a)	Tetracloruro de carbono	3,3	
	30	5	2 (a)	Benceno	8,3	
	Nb	40	2	1	Eter etílico	27,5
		40	1	- (b)	Eter etílico	88,4
40		2	1	Acetato de etilo	98,8	
40		5	2	Acetato de etilo	99,5	
40		1	- (b)	Acetato de etilo	86,4	
40		2	1	Alcohol iso-amílico	99,0	
40		2	1	Acetato de iso-amilo	99,0	
40		1	- (b)	Acetato de iso-amilo	85,2	
40		2	1	Metil-isobutil-cetona	95,0	
40		2	1	Nitrobenzenceno	85,2	
40		2	1	Cloroformo	1,0	
Ta	25	2	1	Eter etílico	18,5	
	25	4	0,5	Eter etílico	73,5	
	25	0,5	2	Acetato de etilo	42,0	
	25	2	1	Acetato de etilo	99,0	
	25	4	2	Acetato de etilo	99,5	
	25	4	0,5	Alcohol iso-amílico	99,5	
	25	2	1	Acetato de iso-amilo	99,0	
	25	4	0,5	Acetato de iso-amilo	99,5	
	25	4	0,5	Metil-isobutil-cetona	96,0	
	25	4	0,5	Nitrobenzenceno	60,5	
	25	4	0,5	Cloroformo	6,0	

(a) ClH 3 M; (b) ClH 2 M y tartárico 0,01 M.

Entre el acetato de etilo y el de iso-amilo, se eligió el primero, fundamentalmente por ser más volátil y más fácilmente destruíble el residuo (en la etapa de evaporación, destrucción, etc.), y por ser menos propenso a la formación de peróxidos que el acetato de iso-amilo. Tiene, sin embargo, la desventaja de sufrir marcadas variaciones de volumen al ser equilibrado con una fase acuosa, especialmente a alta acidez. El estudio de variables que se detalla a continuación fué llevado a cabo exclusivamente con este solvente.

## 2. Variaciones de volumen de la fase orgánica.

Durante las extracciones se observaron variaciones de volumen de las fases, a veces considerables. Estas variaciones dependen solamente de las concentraciones de tiocianato, ácido sulfúrico, y otras sustancias presentes (por ej. ácido clorhídrico), y no de la presencia de titanio, niobio ó tantalio. En la Tabla 5 se muestran las variaciones de volumen observadas, para diferentes concentraciones iniciales de tiocianato de amonio y ácido sulfúrico, expresadas en porcentaje de aumento de volumen de la fase orgánica.

Tabla 5 . Incremento porcentual de volumen de la fase orgánica. Volúmenes iniciales:  $V_o = V_a = 4$  ml.

SCN <sup>-</sup> , M inicial	SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> , M inicial				
	1	2	3	4	5
1	0	5	5	5	5
2	5	12	15	12	7
3	7	15	20	20	15
4	8	17	20	22	22
5	10	20	22	25	25

Los datos consignados son promedios de los valores observados, tanto en ausencia ó presencia de variables cantidades de titanio, niobio y tantalio, y están afectados de una desviación absoluta aproximada de  $\pm 2$ , proveniente del error en la lectura de los volúmenes.

Puede observarse que el volumen de la fase orgánica aumenta notablemente al aumentar la concentración de tiocianato inicial, y también al aumentar la de ácido sulfúrico, aunque al aumentar mucho éste el aumento relativo decrece. Este aumento de volumen de la fase orgánica se debe a la extracción del ácido tiociánico, que debe transportar, al atravesar la interfase, una cantidad considerable de agua de hidratación; además, como ya se ha visto, la extracción del ácido tiociánico aumenta al aumentar la concentración de tiocianato y de ácido. La disminución del volumen al aumentar mucho la acidez puede ser debida al aumento de la solubilidad del acetato de etilo en la fase acuosa (ver Cap. II) ; con altas concentraciones de ácido clorhídrico se observa el mismo fenómeno. En ausencia de tiocianato, con ClH 6 M, el volumen de la fase acuosa aumenta en un 40 %.

### 3. Extracción del titanio - tiocianato.

En la Tabla 6 se indican los porcentajes de extracción hallados para distintas concentraciones iniciales de tiocianato de amonio y ácido sulfúrico.

Tabla 6. Extracción de Ti-tiocianato.

Concentración inicial de titanio : 74  $\mu\text{g}$   $\text{TiO}_2/\text{ml}$ .

Volúmenes iniciales :  $V_o = V_a = 4$  ml.

SCN <sup>-</sup> , M inicial	SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> , M inicial						
	0,5	1	1,5	2	3	4	5
0,5		1,3		apr.0			
1	5,4	4,0	2,8	1,4	apr.0		
2	19,0	18,1	16,8	12,7	8,2	4,0	2,7
3	33,8	33,8	33,5	30,0	24,4	14,8	9,7
4	46,5	45,6	46,4	43,8	38,0	27,8	19,2
5	53,8	53,6	53,0	53,3	52,5	49,0	34,6

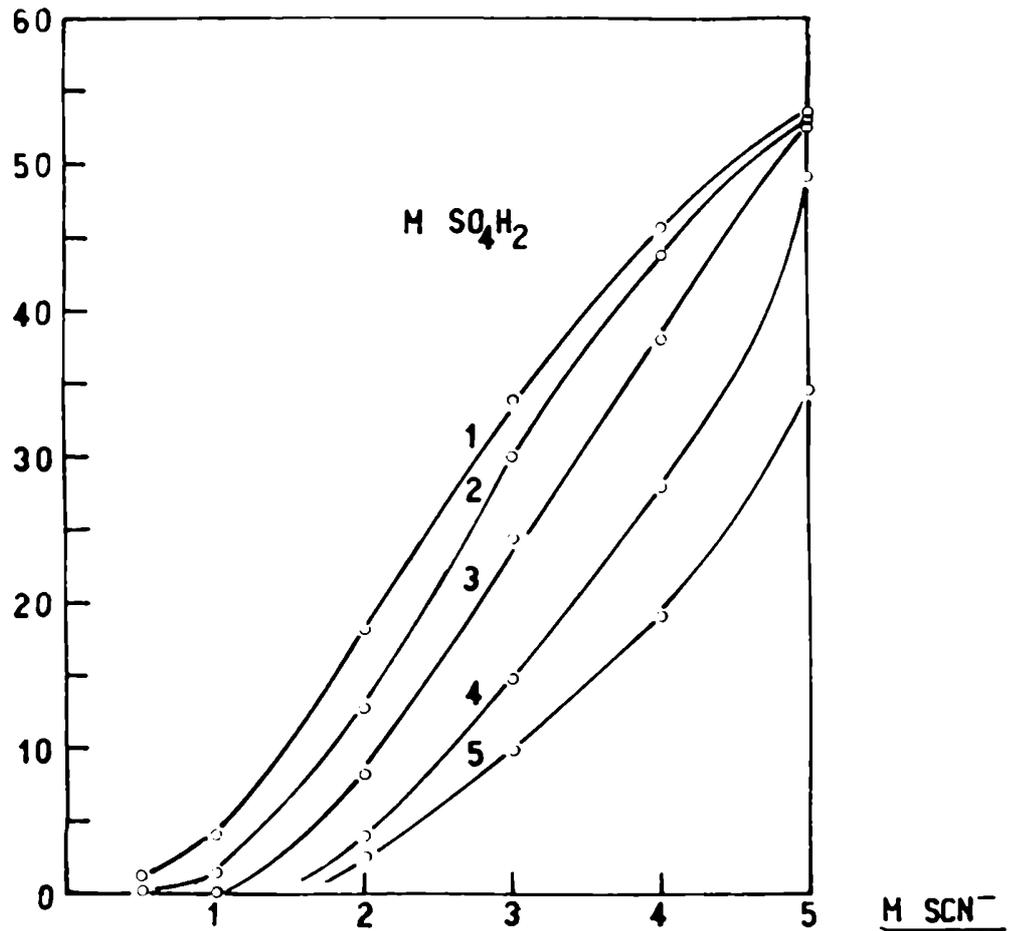
En la figura 8 se representan estos resultados, correspondiendo cada curva a una concentración inicial diferente de ácido sulfúrico.

Se observa que al aumentar la concentración de tiocianato aumenta la extracción, y que ésta disminuye al aumentar la concentración de ácido sulfúrico, lo que indica una competencia entre tiocianato-complejos en fase orgánica y sulfato-complejos en fase acuosa. Al aumentar la concentración de  $\text{SCN}^-$ , el % E tiende a un valor límite.

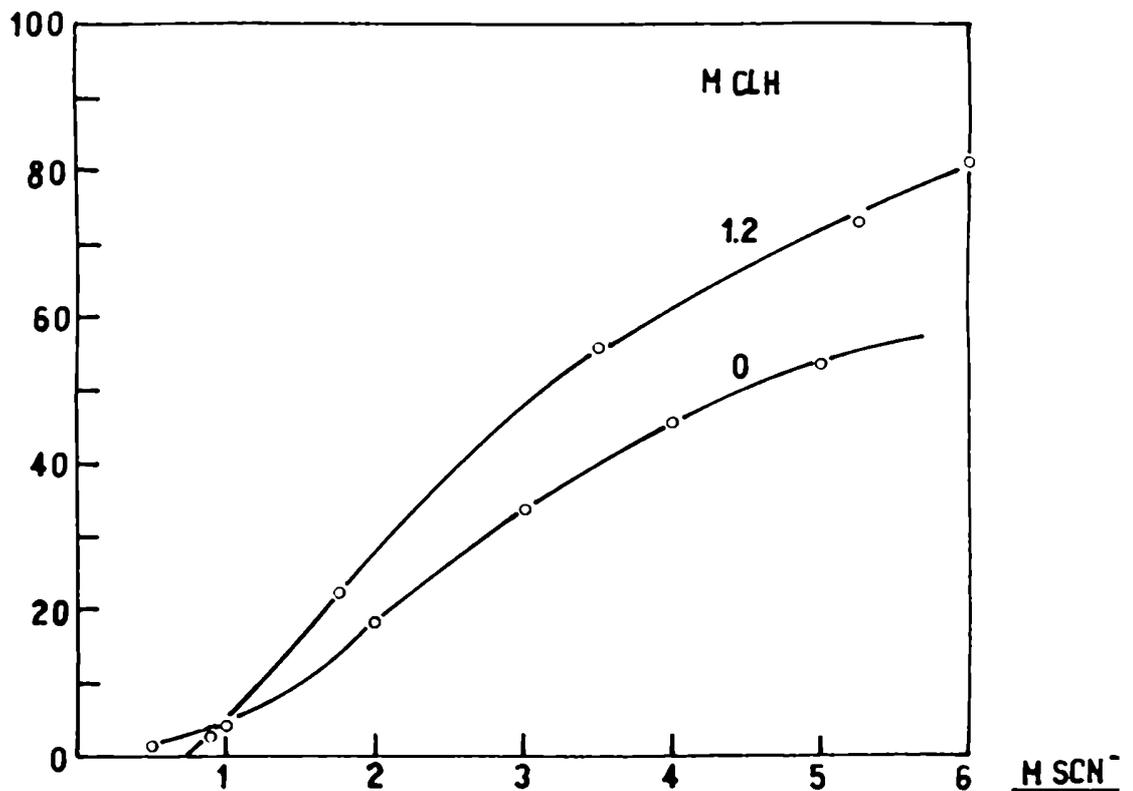
La presencia de ácido clorhídrico en la fase acuosa aumenta notablemente la extracción del titanio; los datos correspondientes están en la Tabla 7, y representados en las figuras 9 y 10. Es de hacer notar que VANOSI (37, 38, 44), realiza las extracciones de los tiocianatos en presencia de ácido clorhídrico, para solubilizar posibles sulfatos extraños insolubles (con fines cualitativos). Sin embargo, de los datos presentados se concluye que su presencia debe ser evitada, para que la extracción de titanio sea lo menor posible.

Tabla 7. Influencia del ácido clorhídrico en la extracción del Ti-tiocianato. (Condiciones iguales que en Tabla 6).

concentraciones iniciales (M)			% E
$\text{SO}_4\text{H}_2$	ClH	$\text{SCN}^-$	
1	1,2	0,88	1,7
1	1,2	1,75	22,4
1	1,2	3,50	55,8
1	1,2	5,25	72,8
1	1,2	6,00	81,2
2	1,2	2,0	15,5
2	1,2	4,0	50,0
2	1,2	6,0	72,0
2	3,0	2,0	27,0
2	3,0	4,0	78,0
2	3,0	5,0	89,5
2	6,0	2,0	48,5
2	6,0	3,0	71,5
2	6,0	4,0	89,0

% E

**Figura 8 .-** Extracción de titanio - tiocianato.

% E

**Figura 9 .-** Extracción de titanio - tiocianato en presencia de ácido clorhídrico.

Al aumentar la concentración de ácido clorhídrico disminuye el volumen de la fase orgánica, (cf. párrafo anterior), hasta que, para concentraciones mayores de 6 M, se forma una sola fase; lo mismo ocurre si aumenta mucho la concentración de tiocianato de amonio (por ej., si se agitan 2 ml de  $\text{SCN}(\text{NH}_4)$  8 M con 2 ml de acetato de etilo, se forma una sola fase). Esto se debe a la solubilidad del tiocianato de amonio en el acetato de etilo. Si las concentraciones de tiocianato y clorhídrico son ambas altas, cristaliza cloruro de amonio (por ejemplo, con  $\text{SCN}^-$  4 M y  $\text{ClH}$  6 M).

La presencia de sulfato y sulfato ácido tiene un efecto similar al del ácido sulfúrico, disminuyendo la extracción; la tabla 8 muestra los resultados del agregado de sulfato de amonio a la fase acuosa.

Tabla 8. Influencia del sulfato de amonio en la extracción del titanio-tiocianato.

Condiciones iniciales :  $\text{SCN}^-$  1 M;  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1 M;  
 $\text{TiO}_2$  74  $\mu\text{g/ml}$  ;  $V_o = V_a = 4$  ml.

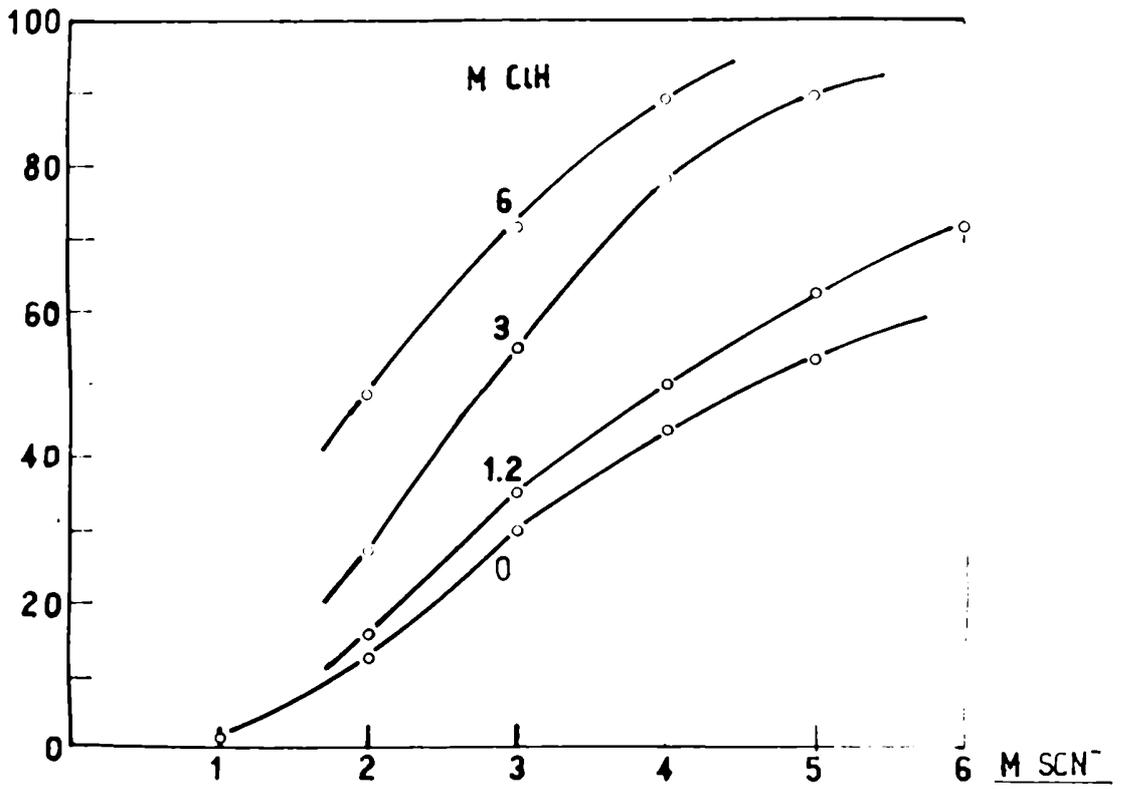
$\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ , M	% E
0	4,0
1,5	1,4
3,0	0,4
4,0	0,1
5,0	apr. 0

Usando mayores volúmenes de acetato de etilo con respecto a la fase acuosa, la extracción disminuye, como puede verse de los datos de la Tabla 9.

Tabla 9. Influencia de la relación de volúmenes orgánico/acuoso sobre la extracción del Ti-tiocianato.

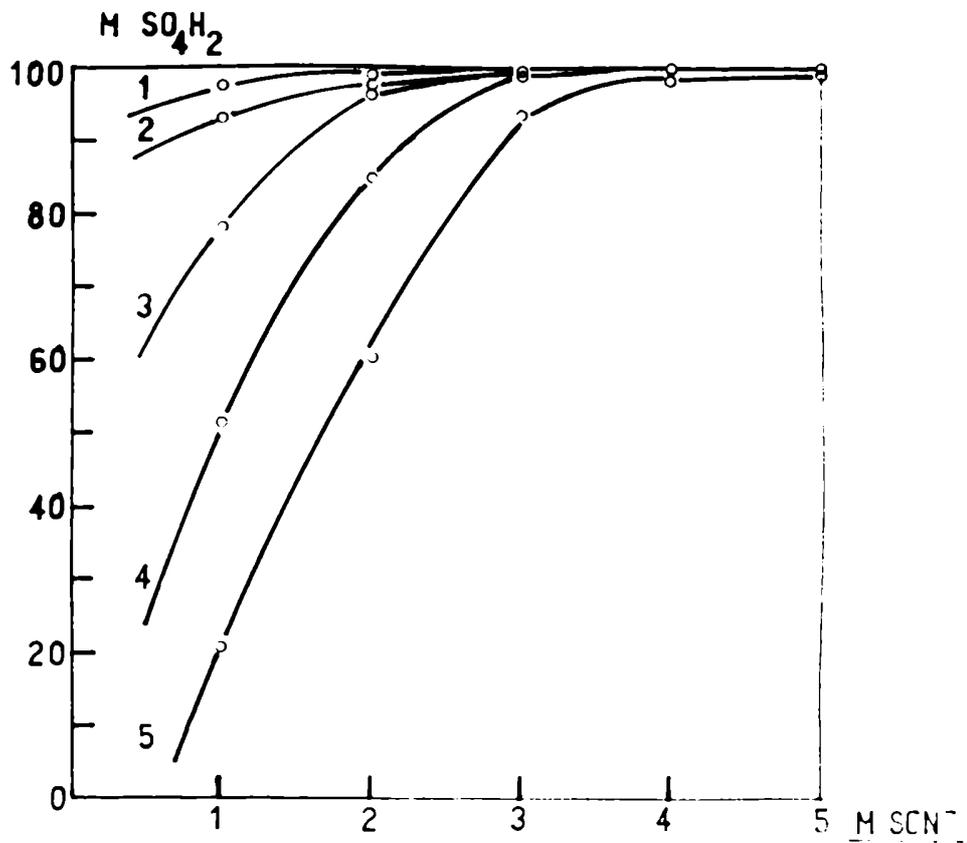
Condiciones iniciales :  $\text{SCN}^-$  1 M;  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1 M;  
 $\text{TiO}_2$  37  $\mu\text{g/ml}$ ;  $V_a = 4$  ml.

relación de volúmenes orgánico/acuoso	% E
1 : 1	4,0
2 : 1	1,3
3 : 1	1,0



**Figura 10 .- Extracción de titanio - tiocianato en presencia de ácido clorhídrico.**

% E



**Figura 11 .- Extracción de niobio - tiocianato.**

El niobio presenta un comportamiento similar, que BUKHSH y HUME (35) explican como debido a la alta extracción del ácido tiocianico al aumentar el volumen del solvente orgánico; sin embargo, las razones pueden ser más complejas.

Los porcentajes de extracción indicados se mantienen constantes dentro de un amplio ámbito de concentraciones de titanio, como lo indican los datos de la Tabla 10.

Tabla 10. Influencia de la concentración de titanio sobre la extracción del Ti-tiocianato.

$V_o = V_a = 4$  ml iniciales.

concentraciones iniciales			% E
SCN <sup>-</sup> , M	SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> , M	TiO <sub>2</sub> , µg/ml	
1	1	38,5	3,9
1	1	74,0	4,0
1	1	243,0	3,3
1	1	467,0	3,6
3,5	1	4,0	40,0
3,5	1	7,8	41,0
3,5	1	35,2	38,5
3,5	1	68,0	39,5
3,5	1	265,5	38,0
3,5	1	530,0	41,5

De los resultados detallados en el Cap. IX se puede deducir también la constancia de los % E, para otras condiciones, al variar la concentración de titanio entre amplios límites, y asimismo que la presencia de niobio y tantalio, aún en altas concentraciones, no influyen sobre la extracción de titanio.

#### 4. Extracción de niobio - tiocianato.

Los porcentajes de extracción para distintas concentraciones iniciales de tiocianato de amonio y ácido sulfúrico se muestran en la Tabla 11. En la figura 11 puede verse el gráfico correspondiente.

Tabla 11. Extracción de niobio-tiocianato.Condiciones iniciales:  $40 \mu\text{g Nb}_2\text{O}_5/\text{ml}$ ;  $V_o = V_a = 4 \text{ ml}$ .

SCN <sup>-</sup> , M inicial	SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> , M, inicial				
	1	2	3	4	5
1	97,8	93,2	78,5	51,8	20,5
2	98,8	98,0	96,8	85,2	60,5
3	99,1	99,2	99,3	99,0	93,8
4	99,5	99,5	99,2	99,2	98,5
5	99,2	99,1	99,5	99,5	99,1

La extracción es elevada en todos los casos, mostrando una notable diferencia con el titanio. Al aumentar mucho la concentración de ácido sulfúrico, para bajas concentraciones de tiocianato, la extracción disminuye. Esto puede atribuirse a dos causas: formación de sulfato-complejos de niobio en fase acuosa, y aumento de la extracción de ácido tiociánico al aumentar la acidez.

La presencia de ácido clorhídrico también aumenta la extracción, aunque los efectos son menos notables que con el titanio, porque aquella es ya de por sí alta en este caso. La Tabla 12 muestra el efecto del ácido clorhídrico.

Tabla 12. Efecto del ácido clorhídrico en la extracción del niobio-tiocianato.Condiciones iniciales:  $40 \mu\text{g Nb}_2\text{O}_5/\text{ml}$ ;  $V_o = V_a = 4 \text{ ml}$ .

Concentraciones iniciales, en M			% E
SCN <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	ClH	
1	1	0	97,8
1	1	0,5	99,2
1	1	1	99,5
1	1	2	más de 99,5
1	1	4	más de 99,5
1 a 6	2	1,2	más de 99,5

No puede descartarse totalmente la posible extracción de cloro-

complejos de niobio (43; ver también próximo párrafo).

La presencia de sulfatos tiene menor efecto que en caso del Ti; con concentraciones iniciales de  $\text{SCN}^-$  1 M,  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1 M, y  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$  1 M, se extrae el 95 % del niobio.

Usando doble volumen de acetato de etilo con respecto a la fase acuosa, la extracción es menor (ver caso del Ti); para  $\text{SCN}^-$  1 M y  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1 M, es 94 %, en lugar de 98 % con volúmenes iguales.

En cuanto a la variación de la concentración de Nb, los resultados indicados más adelante (Cap. IX) indican que los porcentajes de extracción, para diversas condiciones iniciales, no varían dentro de una amplia gama de concentraciones de Nb; también se deduce de dichos resultados que la presencia de titanio y tantalio, aún en altas cantidades, no afectan la extracción del niobio. Es de remarcar que WERNER (43), usando metil-isobutil-cetona, encuentra que la extracción de Nb-tiocianato disminuye al aumentar la concentración inicial de niobio, atribuyendo ésto a disociación del complejo en la fase orgánica. En el caso del acetato de etilo, esto podría no ocurrir debido a su menor constante dieléctrica.

#### 5. Extracción de tantalio-tiocianato.

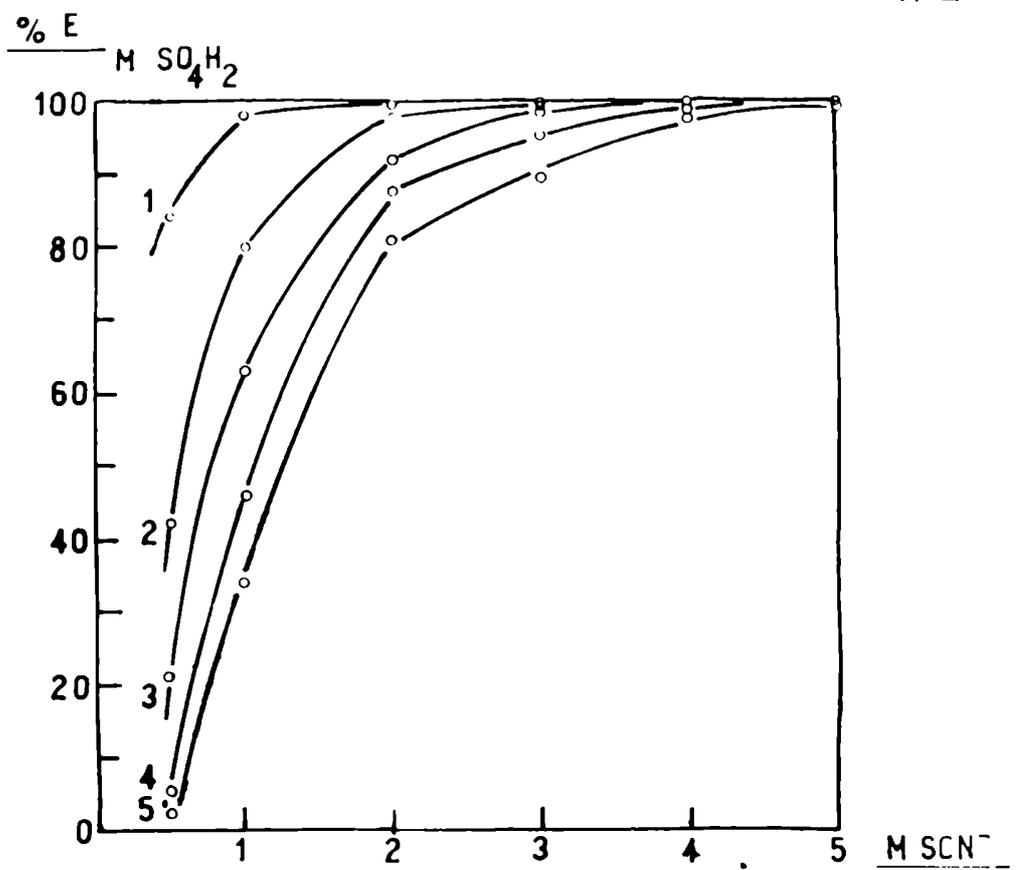
La influencia de las concentraciones de tiocianato y ácido sulfúrico se detalla en la Tabla 13 y en la figura 12.

Tabla 13. Extracción de Ta-tiocianato.

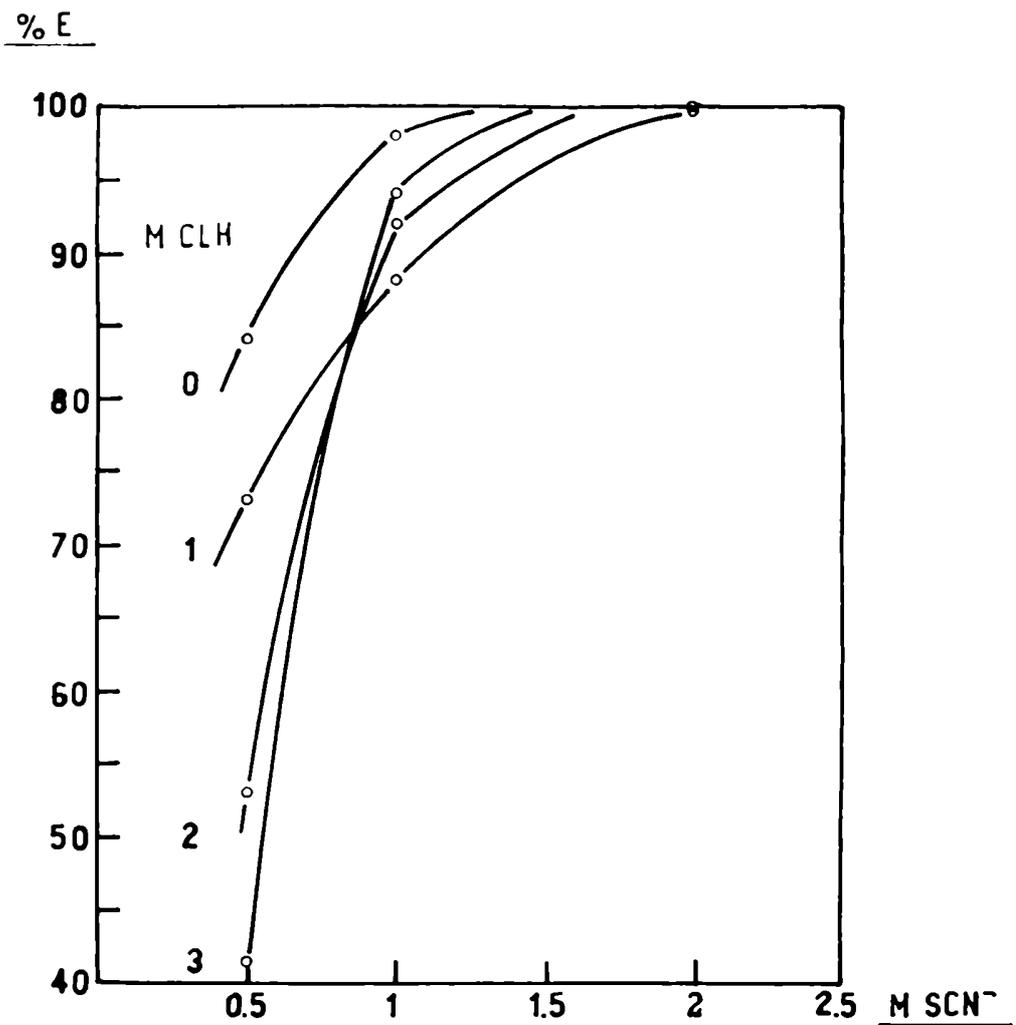
Condiciones iniciales: 50  $\mu\text{g}$   $\text{Ta}_2\text{O}_5$ /ml;  $V_o = V_a = 4$  ml.

$\text{SCN}^-$ , M inicial	$\text{SO}_4\text{H}_2$ , M, inicial				
	1	2	3	4	5
0,5	84,0	42,0	21,0	5,5	3,0
1	98,0	80,0	63,0	46,0	34,0
2	99,0	98,0	92,0	87,5	81,5
3	+ 99,0	99,0	99,0	95,0	89,0
4	+ 99,0	+ 99,0	99,5	99,0	98,0
5	+ 99,0	+ 99,0	+ 99,0	+ 99,0	99,5

Nuevamente se observa aumento de la extracción al aumentar la concentración de tiocianato y disminuir la de sulfúrico. Es notable la similitud con los datos obtenidos para el niobio, lo que indicaría idénti-



**Figura 12 .-** Extracción de tantalio - tiocianato.



**Figura 13 .-** Extracción de tantalio - tiocianato en presencia de ácido clorhídrico.

o mecanismo de extracción.

La presencia de ácido clorhídrico también aumenta la extracción; los datos respectivos figuran en la Tabla 14. Los correspondientes a  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1 M y  $\text{SCN}^-$  0,5, 1 y 4 M, están representados en la Fig. 13.

Tabla 14. Influencia del ácido clorhídrico en la extracción del Ta-tiocianato,  $50 \mu\text{g Ta}_2\text{O}_5/\text{ml}$ ;  $V_o = V_a = 4 \text{ ml}$ .

Concentraciones iniciales, en M			% E
$\text{SCN}^-$	$\text{SO}_4\text{H}_2$	ClH	
0,5	1	0	84,0
0,5	1	1,0	73,0
0,5	1	2,0	53,0
0,5	1	3,0	41,5
1	1	0	98,0
1	1	1,0	88,0
1	1	2,0	92,0
1	1	3,0	94,0
4	1	0	+ 99,0
4	1	1,0	99,0
4	1	2,0	+ 99,0
4	1	3,0	+ 99,0
2	5	0	81,5
2	5	1,0	84,0
2	5	2,0	89,0
3	1	0	+ 99,0
3	1	4,0	97,0
3	4	0	95,0
3	4	1,0	93,0

Para concentraciones bajas de tiocianato, la extracción disminuye al aumentar la concentración de clorhídrico, pero ésta no tiene tanto efecto para concentraciones más altas de tiocianato. Sin embargo, si se aumenta mucho la concentración de ClH, para concentración de tiocianato baja, la extracción aumenta; por ejemplo, para  $\text{SCN}^-$  0,5 M,  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1 M y ClH 5 M, se encontró un % E entre el 70 y el 80 %. (Debe remarcarse que para muy bajas concentraciones de  $\text{SCN}^-$  (0,5 M ó menores), los datos son muy poco reproducibles, debido posiblemente a hidrólisis del tantalio). Para explicar ese comportamiento, podría suponerse que se extrae algún cloro-

complejo del Ta. Se hicieron ensayos sin tiocianato presente y variando la concentración de ClH; hasta ClH 4 M no hay extracción apreciable, pero a ClH 6 M se encontró un 5 % de extracción. Hay trabajos publicados sobre la extracción de cloro-complejos de tantalio y niobio, con cetonas, en concentraciones de ClH entre 10 y 12 M (43, 87, 88, 89, 90); con fosfatos de tri-butilo, ClH 8 a 10 M (91); con óxido de tri-octil fosfina (92), y con aminas de alto peso molecular (93).

En lo que respecta a la presencia de sulfato, tiene una influencia similar a la del ácido sulfúrico; la tabla 15 muestra los resultados obtenidos agregando bisulfato de amonio ó bisulfato de potasio a la fase acuosa inicial.

Tabla 15. Influencia del bisulfato en la extracción del Ta-tiocianato.

Condiciones iniciales :  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1 M;  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  50  $\mu\text{g/ml}$ ;  
 $V_o = V_a = 4$  ml.

Concentraciones iniciales			% E
$\text{SCN}^-$	$\text{SO}_4\text{H}^-$	obs.	
1	3	(a)	63,0
2	3	(a)	93,0
3	3	(a)	97,0
4	3	(a)	99,0
1	0,5	(b)	95,0
1	1,0	(b)	93,5
1	2,0	(b)	75,5
3	1,0	(b)	98,5
3	2,0	(b)	97,5

Obs. : (a),  $\text{SO}_4\text{H}_4\text{NH}_4$  ; (b) ,  $\text{SO}_4\text{HK}$ .

Variación de la concentración del tantalio: tampoco en este caso influye sobre la extracción; para  $\text{SCN}^-$  4 M y  $\text{SO}_4\text{H}_2$  3 M, variando la concentración de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  entre 2,5 y 150  $\mu\text{g/ml}$ , el % E se mantiene por encima de 98 - 99 %. Para concentraciones más bajas de reactivos, puedo deducirse también esta constancia de los datos del Cap. IX.

La presencia de Nb y Ti no influye sobre la extracción del Ta. Para  $\text{SCN}^-$  4 M y  $\text{SO}_4\text{H}_2$  3 M, la presencia de hasta 100  $\mu\text{g Nb}_2\text{O}_5/\text{ml}$

y 100  $\mu\text{g}$   $\text{TiO}_2$ /ml, no afectan la extracción de 50  $\mu\text{g}$   $\text{Ta}_2\text{O}_5$ /ml.  
Otras confirmaciones pueden deducirse de los datos del Cap. IX.

## - CAPITULO VIII -

## RETROEXTRACCION DE LOS ELEMENTOS DE LA FASE ORGANICA

1. Introducción.

De los resultados del estudio general de variables detallados en el capítulo anterior, se desprende la posibilidad de separar el titanio del niobio y el tantalio, ya que, a bajas concentraciones de tiocianato de amonio y ácido sulfúrico, la extracción del primero es baja, y la de los segundos elevada. Pudiendo lograrse en una primera etapa la extracción prácticamente cuantitativa de niobio y tantalio, y de parte del titanio, una solución posible del problema sería retroextraer el titanio con ácidos diluidos, lo cual ha dado resultados aceptables en el terreno cualitativo (37,38,44).

La separación de tantalio y niobio entre sí es un problema más complejo. De los resultados del estudio general de variables se desprende que no hay posibilidad de separarlos por extracción de sus tiocianatos. Los métodos de separación basados en la extracción selectiva de sus fluoruros complejos por solventes oxigenados han sido ampliamente estudiados, y aparecen como muy promisorios, por lo que se intentó combinar su aplicación con la extracción de los tiocianatos.

MILNER y WOOD (94) encontraron que en medio fluorhídrico-clorhídrico, el niobio y el tantalio se extraen apreciablemente con solventes oxigenados. STEVENSON y HICKS (95) estudiaron la aplicación analítica de dicha extracción, usando trazadores radiactivos, y con otros ácidos además del clorhídrico (nítrico, sulfúrico y perclórico). Con di-isopropil-cetona como solvente, el tantalio se extrae más que el niobio, y la extracción de ambos aumenta al aumentar las concentraciones de fluorhídrico y del otro ácido; en base a sus resultados propusieron un método de separación de ambos elementos.

WERNING y col. (96) estudiaron la aplicación industrial del método, usando metil-isobutil-cetona, y FOOS y WILHELM (97) investigaron la eficacia de numerosos solventes oxigenados y de aminas, encontrando que con cetonas, y en particular con la con la metil-isobutil-cetona, se tienen los factores de separación más favorables. CROUTHAMEL y col. (59), en su trabajo ya citado, extraen el niobio para separarlo de otros ele-

mentos con metil-etil-cetona. Sin embargo, la metil-isobutil-cetona (hexona, MIBK), es el solvente que ha tenido mayor difusión, tanto en aplicaciones analíticas como industriales. (85, 98-104).

También se ha estudiado la extracción de los fluoocomplejos de niobio y tantalio con éter etílico (105), con di-isopropil-carbinol (106, 107), con ciclohexanona (108, 109), y, extensivamente con fosfato de tri-butilo (110-116).

## 2. Retroextracción del titanio.

Se ensayó la recuperación del titanio extraído, tratando la fase orgánica con soluciones de ácidos clorhídrico, sulfúrico y fluorhídrico de diversas concentraciones. En la Tabla 16 figuran los resultados obtenidos, con una sola operación de retroextracción. En la tercera columna, % R indica el porcentaje de titanio recuperado, con respecto al inicial, en la fases acuosas (inicial y de retroextracción)reunidas. El volumen de la solución de retroextracción fué igual al de la fase acuosa (y orgánica) inicial (4 ml).

Tabla 16. Retroextracción del titanio.

TiO<sub>2</sub> inicial : 74 µg / ml . Datos de concentraciones en molaridad M .

Condiciones iniciales de extracción	Condiciones de retroextracción.	% R
SCN <sup>-</sup> 1 - SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> 1	ClH 0,5	mayor del 99 %
" 1 " 4 <sub>2</sub> 1	ClH 1,5	mayor del 99 %
" 1 " 1	SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> 0,5	98 - 99 %
" 1 " 1	SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> 1,5	98 - 99 %
" 1 " 1	FH 0,05	mayor del 99 %
" 1 " 1	FH 0,25	98 - 99 %
" 2 " 1	ClH 0,5	98 - 99 %
" 2 " 1	FH 1 - ClH 6	98 - 99 %
" 4 " 2 (a)	ClH 0,5	aprox. 80 %

(a) ClH 3 M.

Puede verse que, excepto en el último caso (en que la extracción inicial de titanio fué elevada), se consigue una retroextracción prácticamente cuantitativa tratando la fase orgánica con ácidos diluidos. Para altas concentraciones de titanio (ver Cap. IX) puede ser necesario más de un tratamiento de retroextracción.

### 3. Retroextracción del niobio.

En la tabla 17 se muestran los resultados obtenidos, procediendo en forma similar al caso anterior, y siendo % R el porcentaje de niobio recuperado (con respecto al inicial) en las fases acuosas (inicial y retroextracción) reunidas.

Tabla 17. Retroextracción del niobio.

$Nb_2O_5$  inicial : 40  $\mu g/ml$ . Datos en molaridad M.

Condiciones iniciales de extracción				Condiciones de retroextracción		% R	
SCN <sup>-</sup>	1	-	SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	1	ClH	0,5	aprox. 0
"	1	"	"	4	ClH	1,5	aprox. 0
"	1	"	"	1	FH	0,01	86,5
"	1	"	"	1	FH	0,05	mayor de 99 %
"	1	"	"	1	FH	0,10	mayor de 99 %
"	1	"	"	1	FH	0,50	mayor de 99 %
"	1	"	"	1	FH	1,00	mayor de 99 %
"	2	"	"	1	ClH	0,5	aprox. 0
"	2	"	"	1	ClH	1,5	aprox. 0
"	2	"	"	1	FH	0,5 - ClH 4	98 - 99 %
"	2	"	"	1	FH	0,5 - ClH 6	aprox. 90 %
"	2	"	"	1	FH	1 - ClH 4	aprox. 80 %
"	2	"	"	1	FH	1 - ClH 6	aprox. 65 %

Puede verse que en presencia de ácido fluorhídrico sólo la retroextracción es prácticamente cuantitativa, pero al haber presente clorhídrico disminuye, debido posiblemente a extracción de fluo-complejos de niobio. Con ácido clorhídrico diluido no hay prácticamente retroextracción.

### 4. Retroextracción del tantalio.

Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 18. Se usó un procedimiento similar a los anteriores, y % R tiene la misma significación.

Tabla 18. Retroextracción del tantalio.

Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> inicial : 50 µg/ml. Datos en molaridad M.

condiciones iniciales de extracción				condiciones de retroextracción		% R	
SCN <sup>-</sup>	1	-	SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	1	ClH	0,5	aprox. 0
"	1	"	"	1	FH	0,05	71,0
"	1	"	"	1	FH	0,1	53,5
"	1	"	"	1	FH	0,5	27,0
"	1	"	"	1	FH	1,0	aprox. 20
"	1	"	"	1	FH	0,5 - ClH 4	aprox. 10
"	2	"	"	1	ClH	0,5	aprox. 0
"	2	"	"	1	ClH	1,5	aprox. 0
"	2	"	"	1	FH	0,5 - ClH 4	6,0
"	2	"	"	1	FH	0,5 - ClH 6	3,0
"	2	"	"	1	FH	1,0 - ClH 4	4,0
"	2	"	"	1	FH	1,0 - ClH 6	aprox. 1
"	2	"	"	1	cítrico	2 %	8,0
"	4	"	"	1	ClH	0,5	aprox. 0
"	4	"	"	1	SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	0,5	aprox. 0
"	4	"	"	1	ClO <sub>4</sub> H	0,5	aprox. 0
"	2	"	"	1	-ClH	0,5	06,5
"	2	"	"	1	"	3,0	mayor de 99
"	2,5	"	"	4	"	1,0	aprox. 90
"	3	"	"	1	"	1,0	19,0
"	3	"	"	1	"	2,0	17,0
"	3,5	"	"	4,2	oxalato de amonio	4 % - SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> 1 %	aprox. 95.

Puede observarse que con ácido clorhídrico diluido no hay prácticamente retroextracción de tantalio. Con fluorhídrico diluido es muy baja, y disminuye al aumentar la concentración de FH, indicando la formación, en la fase orgánica, de fluocomplejos del Ta. Con mezclas FH - ClH la retroextracción es muy baja. Con oxalato de amonio es casi cuantitativa, en las condiciones estudiadas.

- CAPITULO IX -

SEPARACION DE MEZCLAS DE TITANIO, NIOBIO Y TANTALIO.

1. Selección de condiciones.

De los resultados de las experiencias de retroextracción se deduce que el titanio puede recuperarse cuantitativamente de la fase orgánica con ácido clorhídrico diluido (0,5 M), sin pérdidas importantes de niobio ó tantalio. El problema reside entonces en seleccionar adecuadas condiciones de extracción inicial. Estas deben ser, en principio: baja concentración de tiocianato ( 1 ó 2 M), para evitar alta extracción inicial de titanio, y baja concentración de ácido sulfúrico ( 1 M ó menor) para lograr alta extracción de niobio y tantalio en la primera etapa. En la tabla 19 se resumen los datos correspondientes a esas condiciones, incluyéndose los factores de separación correspondientes, calculados en base a los porcentajes de extracción. Se define el factor de separación (S) como la relación entre los coeficientes de extracción D de los elementos en idénticas condiciones :

$$S_A^B = \frac{D_B}{D_A}$$

Tabla 19. Datos de extracción correspondientes a bajas concentraciones iniciales de SCN<sup>-</sup> y SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>.

condiciones iniciales de extracción.	% E			D			S
	Ti	Nb	Ta	Ti	Nb	Ta	
SCN <sup>-</sup> 1 M - SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> 1 M (relación volúmenes finales V <sub>o</sub> /V <sub>a</sub> = 1)	4,0	97,8	98,0	0,04	44,5	49,0	S <sub>Ti</sub> <sup>Nb</sup> = 1.100 S <sub>Ti</sub> <sup>Ta</sup> = 1.225
SCN <sup>-</sup> 2 M - SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> 1 M (relación volúmenes finales V <sub>o</sub> /V <sub>a</sub> = 1,1)	18,1	98,8	99,0	0,24	90,5	109,0	S <sub>Ti</sub> <sup>Nb</sup> = 374 S <sub>Ti</sub> <sup>Ta</sup> = 450

Para que la separación de dos elementos sea efectiva en una sola eta-

pa, el factor de separación debe ser mayor de 10.000, como puede deducirse fácilmente (117). Cuando es menor, como en el caso que nos ocupa, hay que aplicar etapas sucesivas de re-extracción y retroextracción.

El hecho de que en el primer caso los factores de separación sean mayores que en segundo, induce a pensar que esas son las mejores condiciones iniciales, si se hace una re-extracción de la fase acuosa para recuperar las pocas unidades por ciento de niobio y tantalio no extraídas en la primera operación. Sin embargo, las experiencias realizadas prueban lo contrario, al aparecer nuevos factores.

Haciendo la re-extracción de la fase acuosa por agregado de una nueva porción de solvente orgánico solamente, (luego de haber separado la primera por decantación), no se observa nueva extracción, en ninguno de los tres casos. Esto es debido, evidentemente, a que queda en la fase acuosa una concentración muy pequeña de tiocianato, puesto que la mayor parte se extrajo como ácido tiociánico en la primera extracción; y queda también una alta concentración de sulfato de amonio, proveniente de la reacción:



El mismo puede quedar - según las concentraciones iniciales de tiocianato y ácido sulfúrico, una cierta cantidad de éste. Todos estos factores concurren (junto con posibles fenómenos de hidrólisis) para que la ulterior extracción de estos elementos, agregando solvente orgánico solamente, no sea apreciable.

Si se hace la re-extracción previo agregado de más tiocianato de amonio, los resultados son distintos. En el caso del titanio, se extrae en la segunda extracción una cantidad del mismo orden que la que se extrajo en la primera, si se repone la misma concentración de tiocianato. Para condiciones iniciales  $\text{SCN}^-$  1 M y  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1 M, agregando en la re-extracción una cantidad igual de tiocianato a la agregada inicialmente, se extrae alrededor de un 10 % más de titanio, el cual no se retroextrae por completo tratando las fases orgánicas reunidas con  $\text{ClH}$  0,5 M (se recupera, reuniendo las fases acuosa, un 97 - 98 % del Ti inicial). Haciendo la re-extracción con una cantidad de tiocianato de amonio igual a la mitad de la agregada inicialmente, se extrae entre un 5 y un 10 %

más de titanio, el cual puede retroextraerse en forma prácticamente total con ClH 0,5 M. Para condiciones iniciales  $\text{SCN}^-$  2 M, y  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1 M, re-extrayendo con la misma cantidad de tiocianato, se extrae entre un 10 y un 20 % más de titanio, el cual no es completamente retroextraído por un tratamiento de la fase orgánica con ClH 0,5 M (se recupera un 98 % del titanio total).

En el caso del niobio, para condiciones iniciales  $\text{SCN}^-$  1 M y  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1 M, re-extrayendo previo agregado de la mitad del tiocianato inicial (con igual volumen de acetato de etilo, como en los casos anteriores), se recupera en las fases orgánicas reunidas el 99 % ó más del niobio inicial. Partiendo de  $\text{SCN}^-$  2 M, y  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1 M, y procediendo en la misma forma, se recupera en las fases orgánicas más del 99,5 % del niobio inicial. En ambos casos, el tratamiento de las fases orgánicas reunidas con ClH 0,5 M no retroextrae nada de Nb.

Para el tantalio, no se recupera prácticamente nada en la reextracción, partiendo ya sea de  $\text{SCN}^-$  1 ó 2 M y  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1 M, y agregando una cantidad de tiocianato de amonio igual a la inicial. Esto debe atribuirse a hidrólisis del tiocianato-complejo de tantalio, poco estable en fase acuosa.

En conclusión : para separar titanio de niobio puede trabajarse en condiciones iniciales  $\text{SCN}^-$  1 M y  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1 M, haciendo una re-extracción con igual volumen de acetato de etilo, previo agregado de una cantidad de tiocianato de amonio igual a la mitad de la introducida inicialmente. Tratando las fases orgánicas reunidas con ClH 0,5 M, se retroextraerá todo el titanio extraído, sin pérdidas de niobio. También podrán separarse titanio y niobio partiendo de  $\text{SCN}^-$  2 M -  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1 M, sin necesidad de hacer re-extracción, y retroextrayendo el titanio en la misma forma.

Para separar titanio de tantalio, convendrá extraer en condiciones  $\text{SCN}^-$  2 M -  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1 M, y no hacer re-extracción, retroextraer el titanio con ClH 0,5 M, es decir, por idéntico procedimiento al segundo de los dos posibles para el caso titanio-niobio. Como se verá más adelante, si la concentración de Ti es elevada, hay que repetir 2 y hasta 3 veces el tratamiento con ClH 0,5 M, para recuperarlo completamente.

A continuación se detallan los resultados obtenidos siguiendo estos lineamientos generales.

## 2. Separación de titanio y niobio.

Procedimiento "A" : en una ampolla de decantación colocar suficiente cantidad de solución de tiocianato de amonio y agua como para tener una concentración final 1 M en un volumen de 10 ml. Agregar 10 ml de acetato de etilo y agitar 30 segundos. Agregar gota a gota, rotando la ampolla para imprimir la mayor agitación posible, 0,5 ml de la solución sulfúrica concentrada conteniendo el titanio y niobio (obtenida de la manera descrita en el Cap. III). Agitar 2 minutos, y dejar en reposo un tiempo prudencial como para que se separen perfectamente las fases (unos 15 minutos). Pasar la capa acuosa a otra ampolla ; agregar la mitad del tiocianato de amonio agregado inicialmente y 10 ml de acetato de etilo ; agitar 2 minutos. Pasar la fase acuosa a un matrás aforado (25 ó 50 ml) ; pasar el orgánico a la primera ampolla, agregar 10 ml de ClH 0,5 M, y agitar 2 minutos. Pasar la fase acuosa de retroextracción al matrás que contenía la fase acuosa de extracción; llevar a volumen con ácido sulfúrico diluido (1:9) ; tomar una parte alícuota en tubo de evaporación, y determinar titanio de acuerdo con las técnicas descritas en los capítulos III y IV. Trasvasar la fase orgánica a un matrás seco ; lavar la ampolla y llevar a volumen con acetato de etilo ; tomar una parte alícuota y determinar niobio siguiendo los detalles indicados en los capítulos III y V.

En la Tabla 20 se muestran los resultados obtenidos con mezclas de titanio y niobio en diferentes proporciones, aplicando este procedimiento.

Procedimiento "B" : Extraer en la misma forma, pero con una concentración inicial 2 M de tiocianato de amonio. (En este caso no se hace re-extracción). Pasar la fase acuosa a un matrás aforado. A la fase orgánica, contenida en la ampolla, agregar 10 ml de ClH 0,5 M y agitar 2 minutos. Pasar la capa acuosa al matrás, llevar a volumen, tomar una parte alícuota y determinar titanio. Trasvasar la fase orgánica a un matrás seco (enjuagar la ampolla con acetato de etilo), llevar a volumen, tomar una alícuota y determinar niobio.

Los resultados de la aplicación de este procedimiento se muestran en la Tabla 20.

Tabla 20. Separación de mezclas de titanio y niobio.

Los resultados son promedios de dos determinaciones.

Agregado ( $\mu\text{g}$ )		Relación $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$	Hallado ( $\mu\text{g}$ )		Error abs. ( $\mu\text{g}$ )		Error relat. %	
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	$\text{TiO}_2$		$\text{Nb}_2\text{O}_5$	$\text{TiO}_2$	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	$\text{TiO}_2$	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	$\text{TiO}_2$
<u>PROCEDIMIENTO "A"</u>								
4	1998	1 : 500	4,0	2.000	-	+ 2,0	-	+ 0,1
8	592	1 : 75	8,0	597	-	+ 5,0	-	+ 1,0
40	666	1 : 17	39,9	665	- 0,1	- 1,0	- 0,3	- 0,2
200	370	1 : 2	198,0	369	- 2,0	- 1,0	- 1,0	- 0,3
384	29,5	13 : 1	379,0	29,2	- 5,0	- 0,3	- 1,3	- 1,0
360	7,5	50 : 1	362,0	7,4	+ 2,0	- 0,1	+ 0,5	- 2,0
1080	7,5	145 : 1	1080,0	8,0	-	+ 0,5	-	+ 6,0
3600	7,5	480 : 1	3590,0	7,5	-10,0	-	- 0,3	-
<u>PROCEDIMIENTO "B"</u>								
4	1998	1 : 500	5,8	1995,0	- 0,2	- 0,3	- 5,0	- 0,2
80	7,5	10 : 1	79,0	7,4	- 1,0	- 0,1	- 1,1	- 2,0
1080	7,5	145 : 1	1062,0	7,5	-18,0	-	- 2,0	-

Con ambos procedimientos los errores son aceptables. El procedimiento "B" es preferible por su mayor simplicidad.

### 3. Separación de titanio y tantalio.

Por las razones mencionadas al comienzo del capítulo, se utilizó el PROCEDIMIENTO "B" detallado en el párrafo anterior. Sin embargo, surgió aquí un serio inconveniente, no con respecto a la separación en sí, que se logra perfectamente, sino con respecto a la alta interferencia del titanio en la determinación colorimétrica del tantalio con pirogalol (ver Cap. V): una parte de Ti produce la misma absorbancia que cuatro de Ta. Por lo tanto, para relaciones altas Ti/Ta, aún cuando la recuperación del

primero sea elevada (más del 98 - 99 %), los pocos microgramos que quedan pueden introducir un error enorme en la determinación de tantalio, que, para pequeñas cantidades de éste último, puede llegar a ser del 100 ó 200 % ó aún más. Este problema se obvió repitiendo la retroextracción con ClH 0,5 M, y, si hay mucho titanio, haciendo una tercera retroextracción con FH 1 M - ClH 6 M. De este modo se obtuvieron resultados aceptables para relaciones  $TiO_2/Ta_2O_5$  tan altas como 600/1. De todas maneras, el lavado de la fase orgánica con FH-ClH hay que hacerlo para retroextraer el niobio, como se verá en el próximo párrafo. Es evidente que, disponiendo de un método para la determinación de tantalio en el cual el titanio interfiera poco, será suficiente hacer uno sólo (ó a lo sumo dos) tratamientos de retroextracción.

Para separar mezclas de titanio-tantalio se siguió el siguiente procedimiento: en una ampolla de decantación colocar 10 ml de solución acuosa 2 M de tiocianato de amonio y 10 ml de acetato de etilo, agitar 30 segundos; agregar, con agitación, 0.5 ml de la solución sulfúrica conteniendo el Ti y el Ta (Cap. III) y agitar 2 minutos. Pasar la capa acuosa a un matraz, y agregar a la contenida en la ampolla 10 ml de ClH 0,5 M. Agitar 2 minutos. Reunir la fase acuosa con la anterior en el matraz, y llevar a volumen con  $SO_4H_2$  1 : 9. Si la relación  $TiO_2/Ta_2O_5$  es mayor de 1/1, repetir el lavado de la fase orgánica con otros 10 ml de ClH 0,5 M; previo agregado de 1 ml de acetato de etilo (para reponer lo que se disuelve en la fase acuosa). Si la relación es mayor que 50/1, hacer un tercer lavado de la fase orgánica con FH 1 M - ClH 6 M, previo agregado de 2 ml de acetato de etilo. En todos los casos reunir la fase acuosa inicial con las provenientes de las retroextracciones, llevar a volumen, tomar una alícuota y determinar titanio según los procedimientos descriptos.

Pasar la fase orgánica a un matraz seco, enjuagar la ampolla con acetato de etilo, llevar a volumen con el mismo solvente, tomar una parte alícuota, y determinar tantalio (Cap. III y VI).

En la Tabla 21 se resumen los resultados obtenidos aplicando este método a mezclas de titanio y tantalio en diversas proporciones.

Si bien los errores son algo mayores que en caso de la separación Ti - Nb, los resultados son aceptables.

Tabla 21. Separación de mezclas de titanio y tantalio.

Los resultados son los promedios de dos determinaciones.

Agregado ( $\mu\text{g}$ )		Relación	Hallado ( $\mu\text{g}$ )		Error abs. ( $\mu\text{g}$ )		Error rel. %	
$\text{Ta}_2\text{O}_5$	$\text{TiO}_2$	$\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$	$\text{Ta}_2\text{O}_5$	$\text{TiO}_2$	$\text{Ta}_2\text{O}_5$	$\text{TiO}_2$	$\text{Ta}_2\text{O}_5$	$\text{TiO}_2$
4298	7,5	574 : 1	4225	7,5	-7,3	-	- 2,0	-
965	7,5	130 : 1	956,5	7,3	-8,5	- 0,2	-1,0	- 4,0
772	148	5,2 : 1	761,0	147,5	-11,0	- 0,5	-1,5	- 0,5
386	444	1 : 1,1	380,0	440,0	-6,0	- 4,0	-1,5	- 1,0
42	740	1 : 17,5	41,0	738,0	-1,0	- 2,0	-2,5	- 0,3
10	6168	1 : 635	11,0	6150,0	+1,0	-18,0	+10,0	- 0,3

#### 4. Separación de titanio, niobio y tantalio.

Una vez separado el titanio según el método descrito, se llevó a cabo la separación del niobio retroextrayéndolo con  $\text{FH}$  1 M -  $\text{ClH}$  6M, las condiciones más apropiadas de acuerdo a los resultados de los ensayos de retroextracción. Sin embargo, una sola operación no da buenos resultados, pues no se recupera más del 60 - 70 % del niobio inicial. Con dos tratamientos la recuperación es del orden del 90 - 95 %, y con tres, alcanza al 97 - 98 %, lo que se consideró aceptable. El procedimiento seguido se describe a continuación.

Proceder como en el procedimiento "B" indicado para la separación de niobio y titanio, ó, lo que es lo mismo, en el procedimiento detallado para separar titanio y tantalio. Una vez retroextraído el titanio, tratar la fase orgánica con 10 ml de  $\text{FH}$  1 M -  $\text{ClH}$  6 M, agregando previamente 2 ml de acetato de etilo, y agitando 2 minutos. Decantar, y repetir la operación dos veces más. Reunir las fases acuosas, llevar a volumen con  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1 : 9, y tomar una alícuota para determinar el niobio. Pasar la fase orgánica a un matraz seco, llevar a volumen con acetato de etilo, y tomar una alícuota para determinar el tantalio. La tabla 22 resume los resultados obtenidos para la separación de mezclas conteniendo cantidades variables de estos elementos.

Si bien los errores son algo elevados, en especial en el caso del niobio, el método parece ser muy promisorio en lo que respecta a la separación de los tres elementos en estudio, por lo menos para las concentraciones y relaciones estudiadas, y, posiblemente con algún ajuste ulterior pueda mejorarse más la separación. Los dos inconvenientes principales del método propuesto son: la baja sensibilidad y la alta interferencia del titanio en la determinación colorimétrica de tantalio con pirogalol, y las pequeñas pérdidas de niobio en la retroextracción.

Tabla 22. Separación de titanio, niobio y tantalio.  
Resultados promedio de dos determinaciones.

Composición de las mezclas:

N°	Agregado ( $\mu\text{g}$ )			Relación aproximada $\text{TiO}_2 : \text{Nb}_2\text{O}_5 : \text{Ta}_2\text{O}_5$
	$\text{TiO}_2$	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	$\text{Ta}_2\text{O}_5$	
1	518	8	96,5	50 : 1 : 10
2	2825	320	10	300 : 30 : 1
3	74	1080	10	7 : 100 : 1
4	7,5	1080	96,5	1 : 100 : 10
5	74	8	772	10 : 1 : 100
6	7,5	80	772	1 : 10 : 100

Resultados de la separación :

N°	Hallado ( $\mu\text{g}$ )			Error absoluto ( $\mu\text{g}$ )			Error relativo %		
	$\text{TiO}_2$	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	$\text{Ta}_2\text{O}_5$	$\text{TiO}_2$	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	$\text{Ta}_2\text{O}_5$	$\text{TiO}_2$	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	$\text{Ta}_2\text{O}_5$
1	519,0	7,8	95,0	+1,0	- 0,2	- 1,5	+0,2	-2,5	- 1,5
2	2817,5	312,5	9,5	-7,5	- 7,5	- 0,5	-0,3	-2,0	- 5,0
3	72,5	1050,0	9,5	-1,5	- 3,0	- 0,5	-2,0	-3,0	- 5,0
4	7,5	1052,5	95,0	-	-27,5	- 1,5	-	-3,0	- 1,0
5	73,0	7,7	762,0	-1,0	- 0,3	-10,0	-1,5	-4,0	- 1,5
6	7,5	78,0	762,0	-	-2,0	-10,0	-	-2,5	- 1,5

## 5. Aplicación del método a muestras.

Para la aplicación del método a muestras complejas, debe tenerse en cuenta que otros elementos pueden extraerse como tiocianatos en las condiciones propuestas en el presente trabajo, y podrían interferir seriamente en las determinaciones de titanio, niobio y tantalio, por lo que resultará inevitable llevar a cabo separaciones previas. No existe ningún procedimiento que permita aislar juntos, de una muestra cualquiera, la totalidad de titanio, niobio y tantalio. Existen, en cambio, métodos que permiten separar conjuntamente niobio, tantalio y parte del titanio. Ellos incluyen hidrólisis ácida en presencia de ácido tánico; precipitación con amoníaco, precipitación con hidróxido de sodio en presencia de algún coprecipitante, extracción de fluocomplejos, etc. (8, 9, 10, 15, 16, 17, 118).

Una sistemática conveniente en el orden cualitativo, y que podría tener aplicación cuantitativa con ciertas modificaciones y adaptaciones, aplicable a muestras de la más diversa composición, es la indicada por VANOSI (37, 38, 44, 119 - 121). Sin entrar a considerar su adaptación al terreno cuantitativo, esta sistemática permite desde ya tener una información previa sobre la composición cualitativa - semi-cuantitativa de la muestra a analizar, y puede esquematizarse así:

- a) ataque de la muestra por fusión ácida (bisulfato) ó alcalina (hidróxido de sodio) y ulterior acidificación.
- b) destilación de elementos volátiles, en dos etapas : la) con mezcla de ácido nítrico, perclórico, sulfúrico y clorhídrico, eliminándose Os, Ru y Ge, y parte de Se, Hg, Re, y pequeñas cantidades de otros. 2a) ídem, con el agregado de ácido bromhídrico : se eliminan totalmente Re, Se, Hg, As, Sb y Sn.
- c) tratamiento con hidróxido de sodio del residuo de la destilación; precipitan Ti, Nb, Ta, Zr, Hf, tierras raras (incluidos Sc, e Y), Mn, Fe, Co, Ni, Ir, Rh, Pd, Pt, Cu, Ag, Cd, In, Tl, Bi, U y Th, con arrastre de pequeñas cantidades de otros elementos, y, si están en alta proporción los alcalinotérreos como sulfatos.
- d) acidificación del precipitado y precipitación amoniacal : precipitan todos los nombrados menos los alcalinotérreos, Mn, Co, Ni, Cu y Cd.

- e) acidificación del precipitado y extracción de cloruros con acetato de etilo ; se extraen Fe, Pt, Tl y restos de otros elementos que pudieran haber coprecipitado ; si hay Rh e Ir pueden extraerse en presencia de cloruro estannoso, eliminándose luego el estaño por volatilización como bromuro. Puede haber pequeña extracción de Nb.
- f) extracción de ioduros con acetato de etilo ; se extraen Pd, Ag, In, Bi, y restos de Pt y otros elementos que pudieron haber llegado hasta esta etapa.
- g) en caso de haber uranio, extracción como nitrato con acetato de etilo ú otro solvente adecuado.
- h) en caso de haber Si ó B, eliminación como fluoruros volátiles.
- i) luego de todo el tratamiento anterior, fusión del residuo con bisulfato, disolución en ácido sulfúrico concentrado, y extracción de los tiocianatos con mezcla de alcohol amílico y acetato de etilo. Según VANOSSE (122), esta mezcla de solventes extrae la totalidad de titanio, niobio y tantalio, y parte del escandio. La fase orgánica es destruida y sometida a los procesos separativos detallados en el capítulo anterior. El escandio extraído se retroextrae totalmente, junto con el titanio, con ácidos diluídos.

## CAPITULO X

### CONCLUSIONES.

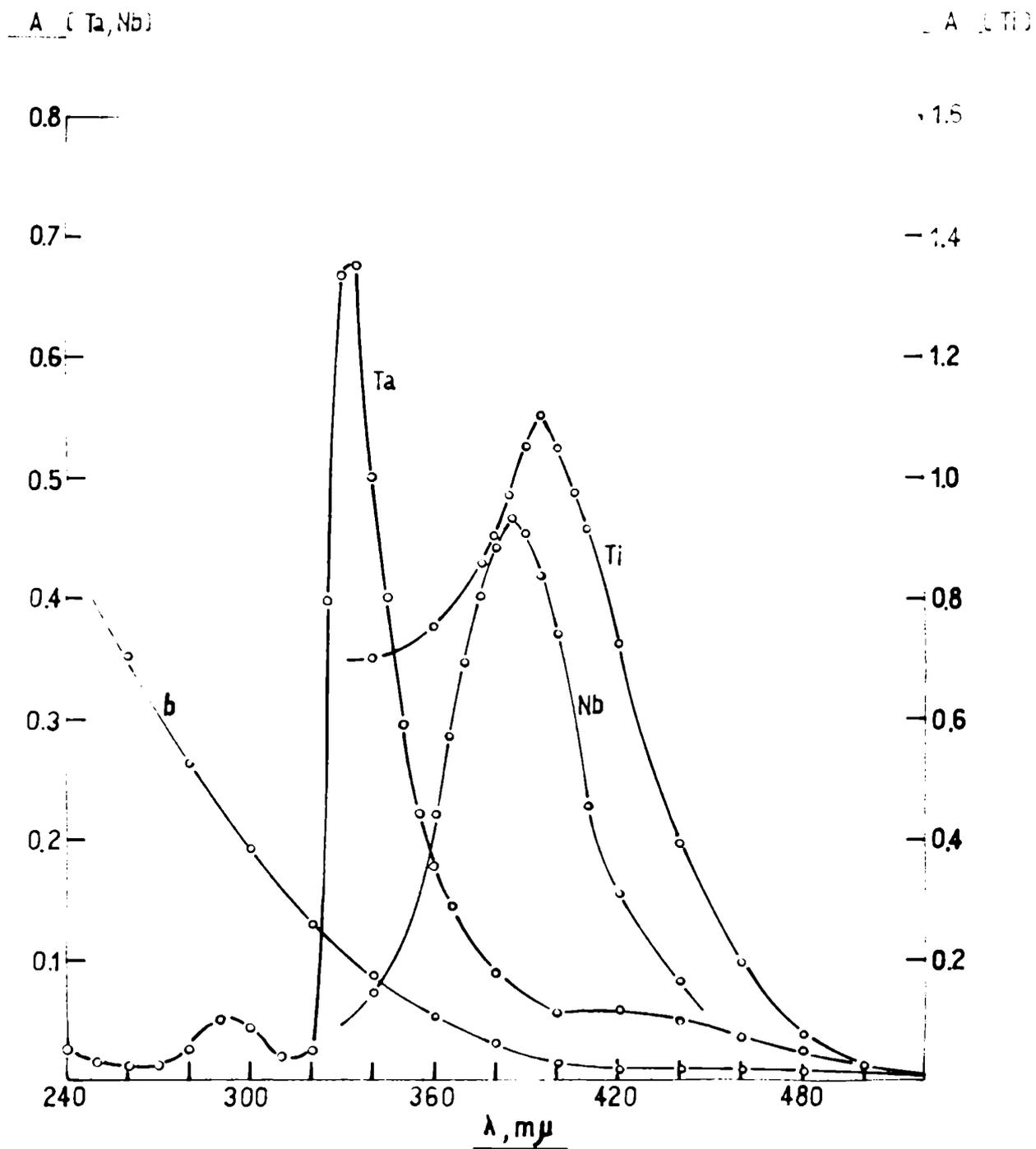
El método de separación delineado en el capítulo anterior puede, en principio, aplicarse directamente a cualquier mezcla de óxidos de los tres elementos, la cual, luego de fusión con bisulfato y disolución en ácido sulfúrico concentrado, se sometería a los tratamientos descriptos. En las mezclas estudiadas, el total de óxidos ( $TiO_2 + Nb_2O_5 + Ta_2O_5$ ) fué, desde pocos microgramos, hasta cantidades del orden de 6 mg, para volúmenes de fase acuosa y orgánica de 10 ml cada una. Esto indica una gran amplitud de aplicación, dentro del orden de las semi-micro cantidades, e indica que podría trabajarse con cantidades mayores aún, modificando ligeramente las condiciones.

Para mezclas de titanio - niobio y titanio - tantalio se han obtenido resultados satisfactorios con proporciones de hasta 500 a 1 de un elemento con respecto al otro, con pérdidas no mayores del 1 al 2 %, (excepto para pequeñas cantidades, donde los errores altos deben atribuirse a los métodos de determinación principalmente).

Para mezclas de los tres elementos, los resultados han sido aceptables con proporciones de hasta 100 a 1 de niobio con respecto a tantalio y viceversa. Las pérdidas son menores del 1 % para el titanio, del 1 al 2 % para el tantalio, y del 2 al 3 % para el niobio. Los resultados obtenidos, y la elasticidad del método (en lo que respecta a las distintas variables que entran en juego), permiten predecir, sin embargo, que podrían obtenerse resultados aún mejores, y también trabajarse con mayores proporciones de un elemento respecto de los otros, mediante adecuadas modificaciones, como ser repetición de etapas de re-extracción y retroextracción, y aún variación apropiada de las concentraciones de los reactivos.

El conocimiento previo cualitativo - semi - cuantitativo de la composición de la mezcla de óxidos será, a este respecto, de suma utilidad. Pero, cualesquiera sean esas modificaciones de detalle, deberá mantenerse el esquema fundamental del método, es decir, la combinación de la extracción de los tiocianatos con la de los fluoruros, que es lo que ha permitido resolver satisfactoriamente las distintas mezclas ensayadas.

Según lo publicado a este respecto por otros autores, mediante la aplicación de la extracción de fluoruros solamente (85, 96 - 104), es posible, en principio, la separación de titanio, niobio y tantalio, extrayendo estos últimos con alta concentración de fluorhídrico y clorhídrico, con baja extracción de titanio; la mayor parte del niobio podrá retroextraerse de la fase orgánica con ácidos diluidos. Estas separaciones requerirían varias etapas, para lograr una separación aceptable. La combinación del sistema tiocianato con el del fluoruro permite la separación en menos etapas y evita el uso de concentraciones elevadas de ácido fluorhídrico. El método propuesto permite, además, la inmediata aplicación de técnicas colorimétricas para la determinación de los elementos (ya sean las usadas en este trabajo ú otras) mediante la evaporación de las fases líquidas después de las separaciones, seguida de destrucción y fusión en bisulfato.



**Figura 14** .- Espectros de absorci3n.

## A P E N D I C E .

## ESPECTROS DE ABSORCIÓN.

Como complemento del estudio de la extracción de los tiocianatos y su aplicación analítica, se estudiaron los espectros de absorción de las soluciones en acetato de etilo de los tiocianato-complejos de titanio, niobio y tantalio. Como en todos los casos hay pequeñas cantidades de hierro presente, proveniente de los reactivos, las extracciones se hicieron en presencia de cloruro estannoso. La figura 14 muestra los espectros de absorción correspondientes a concentraciones iniciales de extracción:  $\text{SCN}(\text{NH}_4)$  1,6 M,  $\text{SO}_4\text{H}_2$  9,8 M,  $\text{ClH}$  0,8 M (proveniente de la solución de cloruro estannoso),  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  0,14 M;  $V_a = 26$  ml;  $V_o = 20$  ml de acetato de etilo. La concentración de los elementos en la fase acuosa inicial fué, respectivamente, de 62,5  $\mu\text{g TiO}_2/\text{ml}$ ; 42,5  $\mu\text{g Nb}_2\text{O}_5/\text{ml}$ , y 74,5  $\mu\text{g Ta}_2\text{O}_5/\text{ml}$ . La fase orgánica correspondiente al niobio, como era muy intensamente coloreada, debió diluirse 10 veces con acetato de etilo para poder hacer el espectro.

Para el titanio se observa un máximo de absorción a 395  $\text{m}\mu$ . La sensibilidad es alta, si se tiene en cuenta que en esas condiciones sólo una fracción del titanio (alrededor del 20 %) se extrae. En medio acuoso-acetónico, CROUTHAMEL y col (59) encuentran un máximo de absorción correspondiente a Ti-tiocianato, a 415  $\text{m}\mu$ . Según MUNDY (60), la posición del máximo varía con la concentración de tiocianato.

Para el niobio, el máximo se halla a 385  $\text{m}\mu$ , correspondiendo al encontrado por otros autores para otros solventes (55, 59, 60, 61, 34, 35, 36, 43). La sensibilidad es muy alta (aproximadamente del mismo orden que la obtenida según el método detallado en el Cap. V).

Por último, para el tantalio, se encuentra un máximo entre 330 y 335  $\text{m}\mu$ . Este espectro no ha sido registrado anteriormente, y podría servir de base a un estudio sobre su posible aprovechamiento como nuevo método espectrofotométrico para el tantalio. Sin embargo, la sensibilidad no parece ser muy alta, sino del mismo orden que la obtenida con el método del pirogalol (Cap. VI).

La posición relativa de los tres máximos es la misma que la de las bandas de absorción correspondientes a los peroxi-complejos en ácido sul-

fúrico concentrado (71), que son : 287 mμ para el Ta, 362 para el Nb y 430 para el Ti. En el caso de los tiocianatos las bandas están mucho más cercanas entre sí, en especial las de niobio y titanio, lo que indica, en principio, imposibilidad de aplicación de algún método de determinación espectrofotométrica simultánea.

BIBLIOGRAFIA

- (1) RANKAMA, K. y SAHAMA, T. G. , "Geoquímica". Ed. Aguilar, Madrid, 1954.
- (2) PALACHE, Ch. ; BERMAN, H., and FRONDEL, C. , "The Dana's System of Mineralogy" . J. Wiley & Sons, New York, 1958.
- (3) ANGELELLI, V. , "Recursos minerales de la República Argentina". Tomo I. Revista del Instituto Nacional de Investigaciones de las Ciencias Naturales, Buenos Aires, 1950.
- (4) DERIBERE, M. , "Le titane et ses composés dans l 'industrie" . Dunod, Paris, 1954.
- (5) MILLER, G.L. , "Tantalum and niobium". Butterworths Scient. Publ. , London, 1959.
- (6) REMY, H. , "Treatise on inorganic chemistry" , Vol. II, Cap. 3 Elsevier Publ. Co., Amsterdam, 1956.
- (7) MELLOR, J. W. "A comprehensive treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry" . Vol. IX, Cap. LV . Longmans, Green & Co, London, 1939.
- (8) SCHOELLER, W. R., "The analytical chemistry of tantalum and niobium" Chapman and Hall, London, 1937.
- (9) SCHOELLER, W. R., and POWELL, A. R. , "The analysis of minerals and ores of the rarer elements". Griffin & Co., London, 1955.
- (10) HILLEBRAND, W. F. ; LUNDSELL, G. E. F. ; BRIGHT, H. A., and HOFFMAN, J. I., "Applied Inorganic Analysis" , 2a. Ed. Cap. 39. J. Wiley & Sons, New York, 1959.
- (11) ATKINSON, R. H. ; STEIGMAN, J., and HISKEY, C. F., Anal. Chem. 24 , 477 (1952).
- (12) CUTTITTA, F., "Anotated bibliography of the analytical Chemistry of niobium and tantalum ; January 1935- June 1953". U. S. Geological Survey , Bulletin n° 1029 A.
- (13) KOERNER, E. L., and SMUTZ, M., U. S. Atomic Energy Comm., ISC - 793 , aug. 15, 1956.
- (14) CODELL, M., "Analytical chemistry of titanium metals and compounds". Interscience Publ. Co., New York, 1959.
- (15) ELWELL, W. T., and WOOD, D. F., Anal. Chim. Acta, 26 , 1 (1962).

- (16) COCKBILL, M. H., *Analyst* 87, 611 (1962).
- (17) SANDELL, E. B., "Colorimetric determination of traces of metals", 3a. Ed. Interscience Publ. Co., New York, 1959.
- (18) APPLETON, D. B., and SELWOOD, P. W., *J. Am. Chem. Soc.* 63, 2029 (1941).
- (19) FISCHER, W., and CHALYBAEUS, W., *Z. anorg. Chem.* 254, 79 (1947).
- (20) BOCK, R., *Z. Anal. Chem.* 133, 110 (1951).
- (21) DIAMOND, R. M., and TUCK, D. G., "Extraction of inorganic compounds into organic solvents"; en "Progress in Inorganic Chemistry", Ed. F. A. COTTON, Vol. II. Interscience Publ. Co., New York, 1960.
- (22) WEST, T. S., *Anal. Chim. Acta*, 25, 405 (1961).
- (23) PASCAL, P., "Traité de chimie minérale", T. V. Masson et Cie., Paris, 1932.
- (24) GMELIN'S, "Handbuch der anorganischen Chemie", 1951.
- (25) PATSCHEKE, G., und SCHALLER, W., *Z. anorg. u. allg. Chem.* 235, 257 (1938).
- (26) YOUNG, J. P., and WHITE, J. C., *Anal. Chem.* 31, 393 (1959).
- (27) HIBBITS, J. O.; DAVIS, W. F., and MENKE, M. R., U.S. Atomic Energy Comm., APEX- 523 (1959); cf. *Chem. Abstr.* 54, 4246a (1960).
- (28) PENNINGTON, M. E., *J. Am. Chem. Soc.* 18, 38 (1896).
- (29) MOIR, J., *J. Chem. Met. Min. Soc. S. Africa*, 16, 189 (1916); cit. por NIEWENBURG, BOTTOGER, FEIGL, KOMAROVSKY and STRAFFORD, "Tables of reagents", Ist. Inf. Comm. Int., 1938.
- (30) SHAPIRO, M. Y., *J. Appl. Chem. USSR* 11, 1028 (1938); *Chem. Abstr.* 33, 1624<sup>2</sup> (1939).
- (31) DOBKINA, A. A., y PLATONOV, M. S. *J. Appl. Chem. USSR*, 14, 421 (1941); *Chem. Abstr.* 36, 2497<sup>9</sup> (1942).
- (32) MONJAKOVA, D., y FEDOROV, A., *Bull. Dept. Invention Gosplan, Council Nat. Commisr. USSR*, 1942, 41; citado por (33).
- (33) ALIMARIN, I. P., and PODVAL'NAYA, *Zhur. Anal. Khim.* 1, 30, (1946); *Chem. Abstr.* 43, 2543 d (1949).
- (34) LAW-ZECHA, A. B. H.; LORD, S. S., and HUME, D. N., *Anal. Chem.* 24, 1169 (1952).
- (35) BUKHSH, M. N., and HUME, D. N., *Anal. Chem.* 27, 116 (1955).

- (36) HASTINGS, J., and McCLARITY, T. A., Anal. Chem. 26, 683 (1954).
- (37) VANOSSE, R., Anales Asoc. Quim. Argentina, 41, 127 (1953).
- (38) VANOSSE, R., Anales Asoc. Quim. Argentina, 42, 59 (1954).
- (39) ROSOTTE, R., et JAUDON, E., Chin. Anal. 41, 229 (1959).
- (40) GRIMALDI, F. S., Anal. Chem. 32, 119 (1960).
- (41) ZIEGLER, M. ; GLEMSER, O., und VON BAECKMANN, A., Z. anal. Chem. 172, 105 (1960).
- (42) TROITSKY, K. V., J. Anal. Chem. USSR (Engl. Transl.), 12, 363 (1957).
- (43) WERNER, H. B., Anales Facultad Quim. y Farmacia, Sgc. de Chile, XI, 130 (1959).
- (44) VANOSSE, R., Anales Asoc. Quim. Argentina, 40, 176 (1952).
- (45) KUK KIM, Ch., "The radiochemistry of titanium" ; National Acad. of Sciences, U.S.A., NS-3034 (1961).
- (46) WELCHER, F. J., "Organic Analytical Reagents" ; Van Nostrand Co., New York, 1947.
- (47) BRANDT, W. W., and PREISER, A. E., Anal. Chem. 25, 567 (1953).
- (48) VANOSSE, R., Anales Asoc. Quim. Argentina, 32, 5 (1944).
- (49) SOMMER, L., Bull. Soc. Chim. France, (5), 26, 863 (1959) ; Z. Anal. Chem. 163, 412 (1958) ; id., 164, 299 (1958) ; id., 187, 263 (1962) ; Talanta, 2, 439 (1962).
- (50) SOCOLOVSKI, R., Rev. Chim., Bucarest, 12, 737 (1961).
- (51) KLINGER, P., und KOCH, W., Tech. Mitt. Krupp Forschungber. (2), 14, 179 (1939) ; Arch. Eisenhüttenw. 13, 127 (1939).
- (52) STEINBERG, E. P., "The radiochemistry of niobium and tantalum" ; National Acad. of Sciences, U.S.A. NS-3039 (1961).
- (53) HEATH, R. L., U. S. Atomic Energy Comm., IDO-16408 (July 1957) ; cit. por (52).
- (54) FAIRES, R. A., y PARKS, B. H., "RADIOISOTOPOS. Técnicas de laboratorio" ; EUDEBA, Bs. As. , 1960.
- (55) FREUND, H. and LEVITT, A. E., Anal. Chem. 23 , 1813 (1951).
- (56) NORWITZ, G. ; CODELLI, M., and VERDERAME, F. D., Anal. Chim. Acta, 2, 561 (1953).

- (57) MILNER, G. W. C., and SMALES, A. A., *Analyst* 79, 315 (1954).
- (58) MARZYS, A. E. O., *Analyst* 79, 327 (1954).
- (59) CROUTHAMEL, C. E. ; HJELTE, B. E. , and JOHNSON, C. E. ,  
*Anal. Chem.* 27, 507 (1955).
- (60) MUNDY, R. J., *Anal. Chem.* 27, 1408 (1955).
- (61) BACON, A., and MILNER, G. W. C., *Anal. Chim. Acta* 15, 129 (1956).
- (62) Mc DUFFIE, B. ; BANDI, W. R. , and MELNICK, L. M., *Anal. Chem.*  
31, 1311 (1959).
- (63) EPHSTEIN, R. Y., and GRINBERG, G. P., *Trudy Nauch. Issled  
Inst. Geol. Arktiki* 119 , 84 (1961) ; cf. *Anal. Abstracts*,  
9, abstr. n° 1872 (1962).
- (64) WARD, F. N., and MARRANZINO , A. P., *Anal. Chem.* 27, 1325  
(1955).
- (65) FAYE, G. H., *Chem. in Canada*, 10, 90 (1958).
- (66) BERGSTRESSER, K. S., *Anal. Chem.* 31, 1812 (1959).
- (67) CABELL, M. J., and MILNER, I., *Anal. Chim. Acta* 13, 258 (1955).
- (68) WILD, F. E. , United Kingdom Atomic Energ. Auth.,  
*AERE-An 28* (1959) ; *Chem. Abstr.* 54, 15084 o (1960).
- (69) DOROSH, V. M., *Zhur. Anal. Khim.* 16 , 250 (1961).
- (70) STROMINGER, D. ; HOLLANDER, J. M., and SEABORG, G. T.,  
*Rev. Modern Phys.* 30, 585 (1958).
- (71) PALILLA, F. C. ; ADLER, N., and HISKEY, C. F., *Anal. Chem.*  
25, 926 (1953).
- (72) POLUETKOV, N. S. ; KONONENKO, L. I., and LAUER, R. S. ;  
*J. Anal. Chem. USSR (Engl. Transl.)*, 13, 449 (1958).
- (73) KAKITA, Y., and GOTO, H., *Anal. Chem.* 34, 618 (1962).
- (74) PLATONOV, M. S., and KRIVOSHLIKOV, N. F., *Trudy  
Vsesoyuz. Konf. Anal. Khim.*, 2 , 359 (1943).
- (75) DINNIN, J. I., *Anal. Chem.* 25, 1803 (1953).
- (76) MARZYS, A. E. O., *Analyst* 80, 194 (1955).
- (77) GOTO, H. , y KAKITA, Y., *Tohoku Univ., Research Inst.  
Sci. Repts., ser. A*, 2, 249 (1950) ; cit. por (15).
- (78) THANHEISER, G., *Kaiser-Wilhelm Inst., Eisenforsch.  
Düsseldorf Mitt.*, 22 , 255 (1940).

- (79) NORWITZ, G. ; CODELL, M., and MIKULA, J. J., Anal. Chim. Acta 11 , 173 (1954).
- (80) HUNT, E. G., and WELLS, R. A., Analyst, 79, 345 (1954).
- (81) IKEMBERRY, L. ; MARTIN, J. L., and BOYER, W. J. , Anal. Chem. 25, 1340 (1953).
- (82) YANA, M. ; MOCHIZUKI, H. ; KAJIYAMA, R., and MISAKI, T. , Japan Analyst 4, 499, (1955).
- (83) DOBKINA, B. M. ; and MALJUTINA, T. M., Zavodskaja Lab., 24, 1336 (1958).
- (84) WOOD, D. F., and SCHOLLES, I. R., Anal. Chim. Acta 21, 121 (1959).
- (85) THEODORE, M. L., Anal. Chem. 30, 465 (1958).
- (86) CATOGGIO, J. A., and ROGERS, L. B., Talanta 9, 387 (1962).
- (87) WERNING, J. R., and HIGBIE, K. B., Ind. Eng. Chem. 46, 2491 (1954).
- (88) HICKS, H. G., and GILBERT, R. S., J. Am. Chem. Soc. 26, 1205 (1954).
- (89) BRUNINX, E., and IRVINE, J. W., UNESCO, NS-RIC-50 (1958).
- (90) CASEY, A. T., and MADDOCK, A. G., J. Inorg. Nucl. Chem. 10, 289 (1959).
- (91) ISEIMORI, T. ; UMESAWA, H., and WATANABE, K. ; J. Atomic Energy Japan, 1, 299 (1959).
- (92) HORTON, C. A., U. S. Atomic Energy Comm., ORNL - 2662 (1958).
- (93) LEDDICOTTE, G. W., and MOORE, F. L., J. Am. Chem. Soc. 74, 1618 (1952).
- (94) MILNER, G. W., and WOOD, A. J., Ministry of Supply, Great Britain, AERE, C/R 895 (1952) ; WOOD, G. A., id., CRL/AE - 62 (1950) ; citados por (95).
- (95) STEVENSON, P. C., and HICKS, H. G., Anal. Chem. 25, 1517 (1953).
- (96) WERNING, J. R. ; HIGBIE, K. B. ; GRACE, T. J. ; SPEECE, B. F., and GILBERT, H. L., Ind Eng. Chem. 46, 644 (1954).

- (97) FOOS, R. A., and WILHELM, H. A., U. S. Atomic Energy Comm., ISC-694 (1954).
- (98) MILNER, G. W. C. ; BARNETT, G. A., and SMALES, D. A., Analyst 80, 380 (1955).
- (99) KOERNER, E. L. ; SMUTZ, M., and WILHELM, H. A., U. S. Atomic Energy Comm., ISC- 802 (1956).
- (100) WATERBURY, G. R., and BRICKER, C. E., Anal. Chem. 29, 1474 (1957).
- (101) TEWS, J. L., and MAY, S. L., "Recent developments in separating tantalum and niobium by solvent-extraction" ; en "Technology of niobium" ; The Electrochemical Soc., London, 1958.
- (102) WRIGHT, M. L., and BLOCK, F. E., Actas Conf. Int. Ginebra, P/697, 327 (1958).
- (103) KUSHIMA, I. ; MORIYAMA, J., and NISHIMURA, S. ; Suiyo Kaishi, 14, 266 (1961) ; Chem. Abstr. 56, 67 c (1962).
- (104) KIDMAN, L., and WHITE, G., Metallurgia, Manchr., 64, 153 (1961) ; cit, por (15).
- (105) BOCK, R., und HERRMANN, M., Z. anorg. u. Allgem. Chem., 284, 288 (1956).
- (106) MOORE, F. L., Anal. Chem. 27, 70 (1955).
- (107) SCHERFF, H. L., und HERRMANN, G., Z. Elektrochem. 64, 1022 (1960).
- (108) CHERNIKOV, Y. A., TRAMM, R. S., and PEVZNER, K. S., Zavodskaja Lab. 22, 637 (1956) ; id. 25, 398 (1959) ; citados por (15).
- (109) GOROSCHENKO, Y. G. ; ANDREEVA, M. I., and BABKIN, A. G., Zhur. Priklad. Khim. 32, 1904 (1959) ; cit. por (15).
- (110) FLETCHER, J. M. ; MORRIS, D. F. C., and WAIN, A. G., Trans. Inst. Min. Metall. 65, 487 (1955).
- (111) MORRIS, D. F. C. ; WAIN, A. G., and FLETCHER, J. M., U. Kingdom Atomic Energy Auth. AERE - C/R 1391 (1954).
- (112) MORRIS, D. F. C., and SCARBILL, D., Anal. Chim. Acta 14, 57 (1956).

- (113) EARLY, C. J., and SCARGILL, D., Anal. Chim. Acta 14, 57 (1956).
- (114) KRIEGER, KAHN, and STRAUB, U. S. Atomic Energy Comm., ORNL- 2297 (1957).
- (115) RYABCHIKOV, D. I., and VOLYNETS, M. P., Zhur. Anal. Khim., 14, 700 (1959) ; cit. por (15).
- (116) CLARK, H. M., U. S. Atomic Energy Comm., TID- 12811 (1961).
- (117) MORRISON, G. H., and FREISER, H., "Solvent extraction in analytical Chemistry" ; J. Wiley & Sons., New York, 1957.
- (118) MARI, E. A., Anales Soc. Cient. Argentina, 173, 23 (1962).
- (119) VANOSSI, R., Anales Asoc. Quím. Arg., 36, 155 (1948).
- (120) VANOSSI, R., Anales Asoc. Quím. Arg., 38, 117 (1950).
- (121) VANOSSI, R., Anales Asoc. Quím. Arg., 43, 151 (1955).
- (122) VANOSSI, R., Comunicación privada.

R. Vanozzi

SP Ali