

CNEA 362

Determinación de Acidez Libre en Soluciones de Fluocirconato de Potasio Técnico

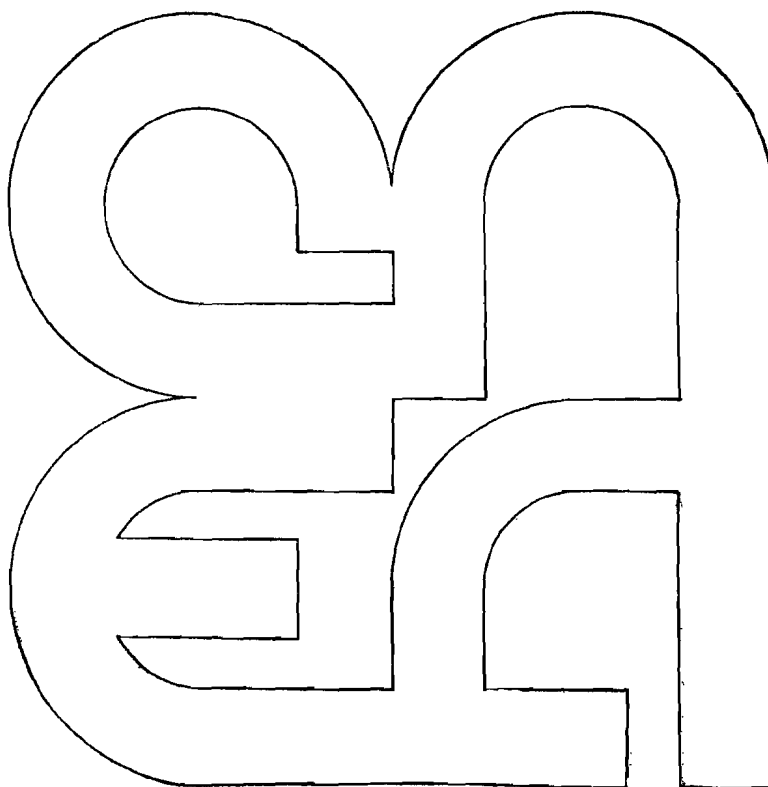
A. Suñer
J. Botbol

A. M. La Gamma
de Batistoni
R. Aprile

Comisión
Nacional
de Energía
Atómica

República Argentina

Buenos Aires, 1973



INIS CLASSIFICATION AND KEYWORDS

B11

CHEMICAL ANALYSIS

PH VALUE

AQUEOUS SOLUTIONS

POTASSIUM COMPOUNDS

ZIRCONIUM FLUORIDES

HIDROFLUORIC ACID

POTENTIOMETRY

INTERFERING ELEMENTS

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

DETERMINACION DE ACIDEZ LIBRE EN
SOLUCIONES DE FLUOCIRCONATO
DE POTASIO TECNICO

A. Suñer, J. Botbol, A. M. La Gamma de Batistoni y R. Aprile

RESUMEN

Se describe un método para medir la acidez libre de soluciones acuosas del fluocirconato de potasio en las que hay presente ácido fluorhídrico en exceso.

La técnica de medición es la siguiente: se agrega a la muestra solución de cloruro de sodio saturada y se titula con hidróxido de sodio valorado. El punto final puede determinarse potenciométricamente empleando electrodos de oro y quinhidrona, con electrodo de calomel de referencia resistentes al ácido fluorhídrico. También puede titularse empleando bromocresol púrpura como indicador.

Los resultados de las determinaciones hechas en muestras sintéticas son satisfactorios, igualmente que los obtenidos en muestras reales producidas durante el procesamiento de circonio.

El método ha sido ensayado con éxito en presencia de Al y Fe; la sílice interfiere cuando se halla en concentraciones mayores al 1% del circonio presente.

SUMMARY

*DETERMINATION OF FREE ACIDITY IN SOLUTIONS OF
TECHNICAL POTASSIUM FLUOZIRCONATE*

A method for determination of free acidity in aqueous solutions of

potassium fluozirconate excess hydrofluoric acid, is described.d.

The technique is as follows: a volume of saturated sodium chloride solution is added to the sample and then titrated with standard sodium hydroxide solution. The end point is detected potentiometrically with gold - and quinhydrone electrodes using calomel as reference, which are hydrofluoric acid resistant. The end point can be detected too using bromocresol purple as indicator.

The method has been applied with satisfactory results. It works well in presence of Al and Fe. Silica interferes when present in excess of 1%.

INTRODUCCION

Cuando se procesan sales de circonio, se presenta generalmente la necesidad de medir la acidez libre* que tienen sus soluciones acuosas que contienen ácido fluorhídrico. Ellas pueden contener además como componentes menores Al, Fe y Si, lo cual plantea un dificultoso problema químico a resolver.

La bibliografía registra algunos antecedentes sobre el tema (1 a 3), pero al presente no se ha propuesto un método que resuelva el problema. Bezier (2) determinó las curvas de neutralización de sales de Zr, de cuyo estudio propone un método potenciométrico para la medición de Zr. Moeken y van Neste (1) hacen también un estudio de las curvas de neutralización de soluciones de fluocirconato de amonio y proponen un método para la medición de Zr, amonio y fluoruro, pero no de la acidez de dicha solución. Sawaya y Yamashita (3) agregan FNa a las soluciones de Zr, con lo que generan iones hidrógeno; estos son medidos por titulación potenciométrica con hidróxido, usando electrodo de vidrio como sensor. Con el dato de la acidez liberada calculan el contenido de Zr de la muestra.

Los autores citados si bien miden en una forma u otra concentraciones de iones hidrógeno o acidez, no determinan la acidez libre que hay originalmente en la muestra. Además usan electrodo de vidrio como sensor de iones hidrógeno, técnica no recomendable pues el electrodo es atacado por el HF.

Para medir pH en este tipo de soluciones Westcott (4) y Bhattacharya y Jha (5) recomiendan los electrodos Beckman N°40459 de calomel con cuerpo de resina fenólica y de oro N°39276 con cuerpo análogo. La medición se hace en soluciones saturadas de quinhidrona.

En consecuencia se planeó emplear los electrodos recomendados por Westcott y por Bhattacharya, para estudiar potenciométricamente curvas de neutralización de las soluciones mencionadas, pero con el fin de medir la acidez libre de ellas y no el contenido de catión hidrolizable, que es el objetivo de los autores mencionados anteriormente.

* Entendiendo por acidez libre la cantidad de iones hidrógeno libres que tiene la muestra, más los que pueda generar el sistema por la disociación de sus ácidos. Empíricamente se mide por agregado de hidróxido valorado hasta un dado pH el cual se lo elige como punto de equivalencia.

ENSAYOS REALIZADOS

a) SOLUCIONES ACIDAS DE CIRCONIO

Uso de los electrodos

Se emplearon los electrodos mencionados por Bhattacharya y Jha y por Westcott, con una variante: el electrodo de calomel con cuerpo de baquelita N°40459 en existencia en el laboratorio tenía un potencial de -200 mVolts respecto a uno de calomel con cuerpo de vidrio. En consecuencia, para hacer los cálculos se tuvo en cuenta ese valor del potencial del electrodo de referencia que se usaba. Además ese valor de 200 mV no era fijo y debía ser medido diariamente, pues variaba entre 180 y 230 mV.

Valoración de HF

Las soluciones de HF empleadas, fueron valoradas titulándolas con OHNa e indicador fenolftaleína o potenciométricamente. Un ejemplo de curva de valoración potenciométrica puede verse en la Figura 1, donde se puede calcular $\Delta \text{pH} / (\text{ml OHNa}, 0,1 \text{ N}) = 7$.

Curvas de neutralización de soluciones de circonio

Moeken y van Neste emplean electrodo de vidrio para medir la curva de neutralización de soluciones ácidas muy diluidas de $\text{F}_2\text{Zr}(\text{NH}_4)_2$, pero no para medir acidez libre. Se ensayó lo hecho por dichos autores (ver Figura 2) y se determinó el $\Delta \text{pH} / (\text{ml OHNa}, 0,1 \text{ N})$ era ≈ 5 , lo que indicaría una buena precisión, pero el hecho de emplear electrodo de vidrio, hace inaplicable el método para numerosas mediciones. Se trató de extender el método empleando los electrodos resistentes al HF y en mayor concentración de circonio. La curva obtenida (ver Figura 3) tiene un $\Delta \text{pH} / (\text{ml OHNa}, 0,1 \text{ N})$ de $\approx 1,0$ lo que significa una baja precisión en caso de emplearse para medir la acidez. La causa de la poca pendiente de la curva es debida a la existencia de una serie de reacciones hidrolíticas del circonio. En consecuencia, se orientaron los ensayos a lograr eliminar el circonio, sin desplazar los equilibrios de los ácidos existentes en el sistema.

Curvas de neutralización con agregado de ClNa

Con el fin de eliminar el circonio que dificulta la titulación se hicieron ensayos agregando soluciones de ClNa a soluciones ácidas de fluorocirconato de potasio. El F_2ZrNa , precipita por ser menos soluble y por efecto de ion común. Luego se tituló potenciométricamente la acidez libre. Las curvas obtenidas son excelentes, con un $\Delta \text{pH} / (\text{ml OHNa } 0,1 \text{ N}) = 5$ (ver una curva típica en la Figura 4).

Se estudió la influencia que tiene la concentración del ClNa, encontrándose que la reproducibilidad de los datos y la pendiente de la curva son excelentes cuando la concentración (al final de la titulación) es mayor de 5 M en ClNa.

La concentración de sal de circonio no influye mayormente y se obtuvieron resultados excelentes en concentración de hasta 0,1 M de Zr.

Uso de ClO_4Na

Puesto que dicha sal es más soluble que el ClNa , se ensayó su uso pues es mejor portador de ion sodio, para eliminar el circonio. Los ensayos realizados no confirmaron la suposición, dando curvas de neutralización con inflexiones extras que hacen suponer la aparición de complejos y un $\Delta \text{pH/ml OHNa } 0,1 \text{ N}$, menor. En consecuencia no se prosiguieron los ensayos.

Uso de indicador

Puesto que la variación de pH en el entorno del punto de equivalencia es de ≈ 3 unidades de pH, y la iniciación y finalización de él es a pH constante, independiente de la cantidad de ácido libre y de la concentración de circonio, se buscó un indicador que tuviera un viraje dentro del rango de pH de 4,5-8,0. El indicador seleccionado no debe decolorarse por los iones fluoruro y se eligió uno de la familia de las sulfoftaleínas: el bromocresol púrpura (pH 5,2-6,8). Se ensayó este indicador, empleado en solución al 0,1% encontrándose que los valores de acidez medidos por titulación del indicador y por potenciometría no diferían en más del 1%.

b) INFLUENCIA DEL ALUMINIO

Se estudió la influencia del aluminio empleando soluciones de nitrato de aluminio a las que se agregaba HF valorado en cantidad suficiente como para formar F_6Al^{3-} . La titulación de estas soluciones dió una excelente recuperación del ácido agregado (>99%) y la curva potenciométrica tiene un salto suficientemente grande como para poder emplear el indicador (ver una curva típica en la Figura 5).

La determinación de la acidez libre en mezclas de F_6ZrK_2 y F_6Al^{3-} en concentración de Al de hasta 0,05 M dió también excelente recuperación de ácido (mayor del 99%), cuando se tituló empleando púrpura de bromocresol o determinando el punto final potenciométricamente.

c) INFLUENCIA DEL HIERRO

Los ensayos hechos en forma análoga a los anteriores, pero empleando sal de hierro en vez de aluminio, dieron también recuperación de la acidez agregada mayor del 99% y curvas potenciométricas similares (ver una curva típica en la Figura 6).

d) EFECTO DE LA SILICE

Si se agrega F_6SiH_2 a soluciones de F_6ZrK_2 y HF, se obtienen curvas de neutralización que presentan varias inflexiones y con un salto de pH pequeño. En consecuencia, en presencia de sílice no es permitida la determinación si se encuentra en concentraciones mayores al 1% del circonio presente.

CONCLUSIONES

1- Es posible determinar la acidez libre presente en soluciones con exceso de ácido, de los fluoruros complejos de Zr, Al, Fe, si se agrega solución saturada de ClNa y se titula potenciométricamente usando electrodos de calomel y oro-quinhidrona.

2- La concentración de Zr puede ser de hasta 2mM.

3- En la determinación anterior no interfieren la presencia de Fe y/o Al, si están en concentración molar igual ó menor que la del circonio.

4- No se tolera la presencia de sílice en cantidad mayor de 1% a la del circonio.

5- El punto final de la titulación, puede hallarse empleando púrpura de bromocresol como indicador.

TECNICA OPERATIVA

Medir un volumen de muestra que contenga hasta 3 mM de Zr. Agregarle 5 veces su volumen de solución saturada de ClNa. Agitar durante 2 minutos.
Titulación: puede efectuarse de dos maneras:

a) Potenciométrica: se emplean los electrodos Beckman N°40459 y 39276 y peachímetro conveniente. El punto final corresponde al de inflexión. ubicado en las cercanías de pH 6,0.

b) Con Indicador: se agregan 4-6 gotas de solución 0,1% de púrpura de bromocresol. El rango de color varia del rojo vinoso en medio ácido al azul en el alcalino.

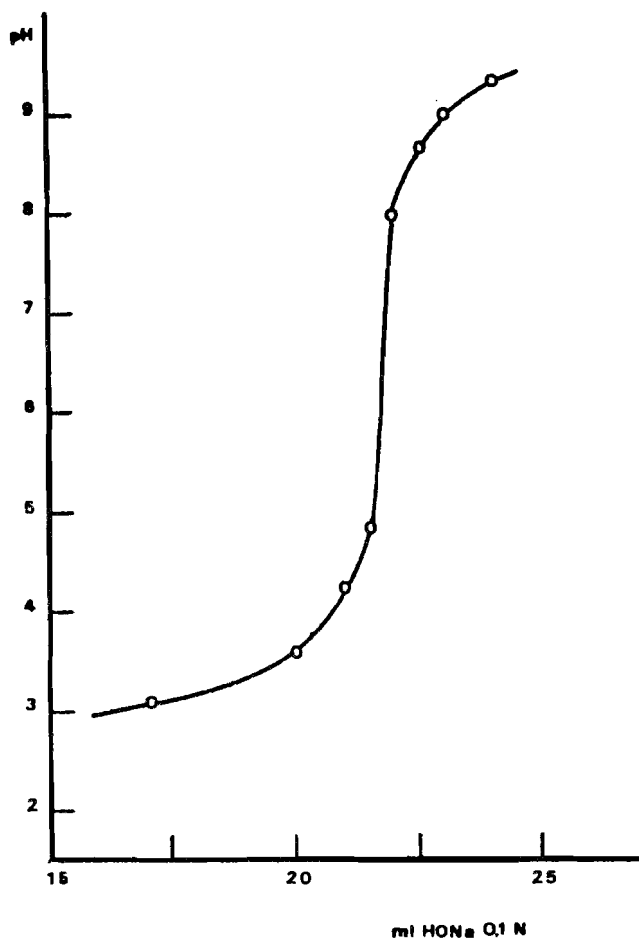


Figura 1
Curva típica de neutralización
de HF con HONa 0,1 N.

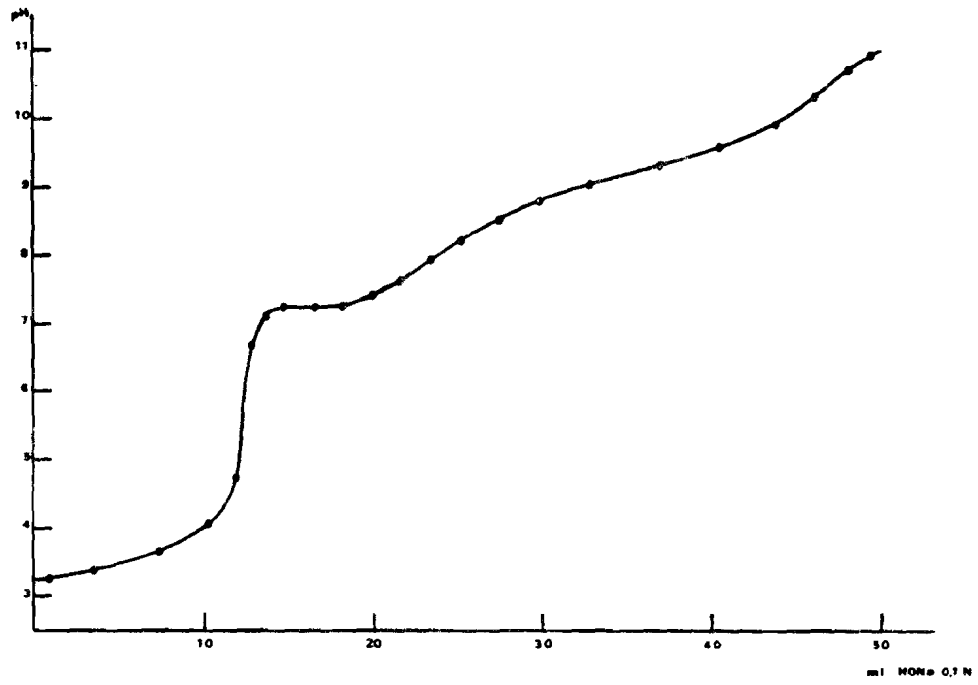


Figura 2 : Curva de neutralización de sal ácida de $F_6Zr(NH_4)_2$ determinada con electrodo de vidrio

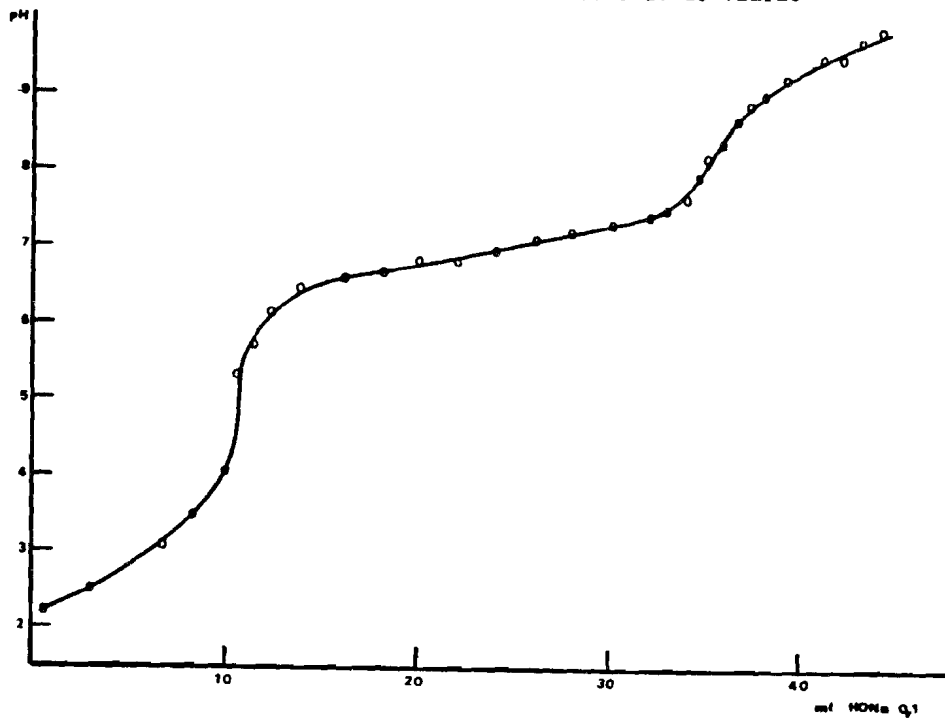


Figura 3 : Curva de neutralización de solución ácida de $F_6Zr(NH_4)_2$ determinada con electrodos resistentes al HF.

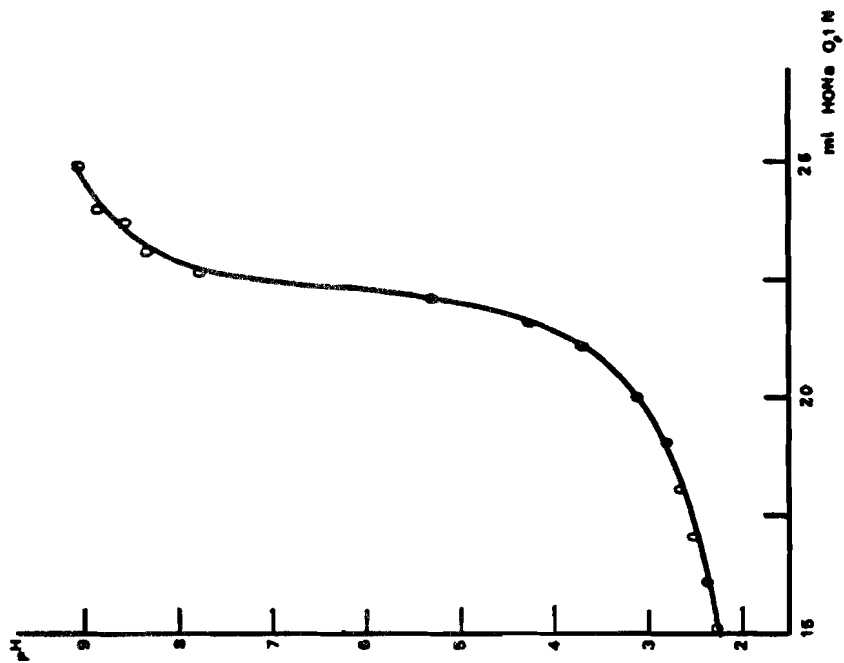


Figura 5

Curva de neutralización de soluciones de F_6Al^3- con agregado de ClNa determinada con electrodos resistentes al HF.

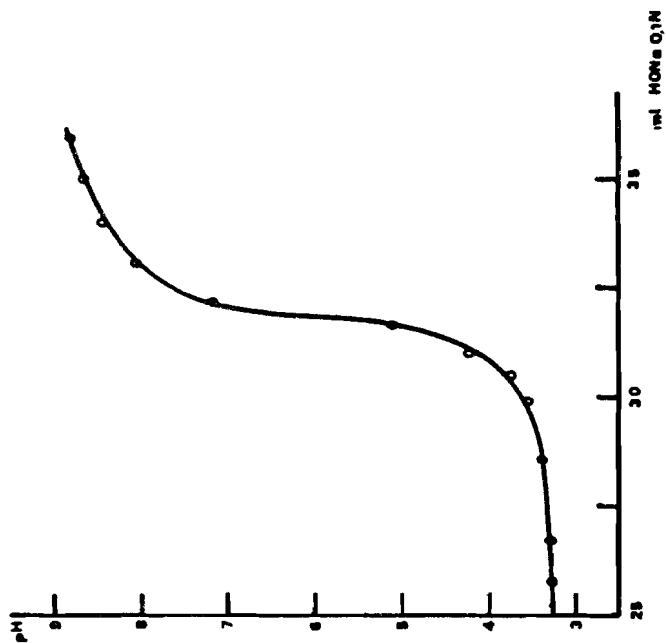


Figura 4

Curva de neutralización de soluciones de F_6ZrK_2 con agregado de ClNa determinada con electrodos resistentes al HF.

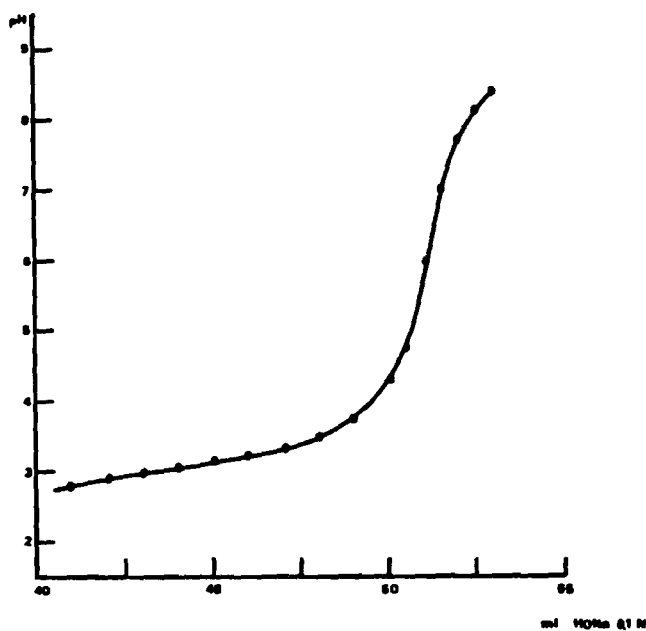


Figura 6.

Curva de neutralización de soluciones de F_6Fe^{3-} con el agregado de ClNa determinada con electrodos resistentes al HF.

BIBLIOGRAFIA

- 1 - MOEKEN, H.H. and van NESTE, W.A.: A rapid empirical method for the simultaneous determination of ammonium, fluorine and zirconium in ammonium hexafluorocirconate solutions: Anal. Chim. Acta, 37, 532-534, (1967)
- 2 - BEZIER, D.: Chim. Anal. 36, 175 (1954)
- 3 - SAWAYA, T. and YAMASHITA, M.: J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sect. 72, 356 (1951).
- 4 - WESTCOTT, C.C.: Standard Techniques for pH measurements with troublesome samples: Beckman Application Data Sheet, pH-8115.
- 5 - BHATTACHARYA, A.K. and JHA, J.B.: Z. Für Anal. Chem. 205, 113 (1956)
- 6 - RYSS, I.G.: The chemistry of Fluorine and its Inorganic Compounds: USA-AEC-tr-3927. pag. 778.