

## Tesis de Posgrado

# Estudio del comportamiento polarográfico del ion uranilo en presencia de la sal disódica del ácido etilen-diamino tetra acético : Aplicación a la determinación cuantitativa de uranio en minerales

Gori, Aldo

1959

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:**

Gori, Aldo. (1959). Estudio del comportamiento polarográfico del ion uranilo en presencia de la sal disódica del ácido etilen-diamino tetra acético : Aplicación a la determinación cuantitativa de uranio en minerales. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1018\\_Gori.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1018_Gori.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Gori, Aldo. "Estudio del comportamiento polarográfico del ion uranilo en presencia de la sal disódica del ácido etilen-diamino tetra acético : Aplicación a la determinación cuantitativa de uranio en minerales". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1959. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1018\\_Gori.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1018_Gori.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO POLAROGRAFICO DEL ION URANILIO EN PRESENCIA DE LA SAL DISODICA DEL ACIDO ETILEN DIAMINO TETRA ACETICO.-APLICACION A LA DETERMINACION CUANTITATIVA DE URANIO EN MINERALES.-

Se han estudiado las características polarográficas del ion uranilo en presencia de la sal disódica del ácido etilen diamino tetra acético. Esta sal, por su comportamiento frente al microelectrodo gotero de mercurio, puede ser utilizada como electrolito soporte para toda catión que produzca una onda polarográfica entre -0,1 y -1,5 V, con respecto a electrodo de calomel saturado. Frente al ion uranilo, no solamente actúa como electrolito soporte, sino que forma con él un ion complejo órgano metálico cuyo potencial de media onda es -0,350 V, referido a electrodo calomel saturado.-

La reacción electródica experimentada por el complejo, es utilizable para determinaciones cuantitativas de uranio (VI) cuando se realiza a pH entre 4 y 8, aproximadamente. Dentro de estos límites de acidez, es termodinámicamente reversible y está gobernada íntegramente por difusión iónica. Se demostró experimentalmente, por la representación gráfica de los log (i/id-i) con respecto al potencial aplicado (E) y por la determinación de la diferencia de potenciales  $E_{3/4} - E_{1/4}$  de la onda polarográfica, la reversibilidad; y por la constancia de la relación  $I_d/H_C^2$ , que la corriente es íntegramente de difusión.-

Se demuestra además, que las intensidades de difusión de las ondas, son proporcionales a las respectivas concentraciones de uranio.

En el mismo electrolito soporte que para uranio, se estudió el comportamiento de toda una serie de elementos y los resultados permitieron delinear un método para la determinación polarográfica de uranio en minerales. Para ello, se solubiliza la muestra y se somete a una electrolisis con catodo de mercurio en solución 0,1N; se separan así, la casi totalidad de las interferencias. Luego se realiza la polarografía en solución 0,1 M de la sal disódica del ácido etilen diamino tetra acético y a pH  $6 \pm 0,2$ .- Trabajando a este pH, se evita la interferencia de titanio que no es depositable por catodo de mercurio.-

Se realizó también en este trabajo y como anticipo de p

Rev de Terr. 101

////

posteriores investigaciones dirigidas a determinar la composición y estructura del complejo órgano metálico, la deducción del número de faradios (n) requeridos por mol de sustancias reaccionante y la determinación de los números de coordinación p y q que corresponden a las formas oxidada y reducida del mismo.-

-----

*Agüero*  
*Alm*

✓

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO POLAROGRAFICO DEL ION URANILIO  
EN PRESENCIA DE LA SAL DISÓDICA DEL ÁCIDO ETILEN-DIAMINO TETRA  
ACÉTICO.- APLICACIÓN A LA DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE URANIO  
EN MINERALES.-

TRABAJO DE TESIS PRESENTADO POR

ALDO GORI

PARA OPTAR AL TÍTULO DE DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

BUENOS AIRES

1959

T 1008

PADRE DE TEXAS

DOCTOR ARIEL N. GARRIDO

**ESTE TRABAJO FUE REALIZADO EN LOS LABORATORIOS  
DE LA DIVISIÓN QUÍMICA ANALÍTICA DEL DEPARTA-  
MENTO DE QUÍMICA DE LA COMISIÓN NACIONAL DE  
ENERGÍA ATÓMICA.-**

SE HAN ESTUDIADO LAS CARACTERÍSTICAS POLAROGRÁFICAS DEL ION URANILLO EN PRESENCIA DE LA SAL DISÓDICA DEL ÁCIDO ETILEN-DIAMINO TETRAACÉTICO.- ÉSTA SAL, POR SU COMPORTAMIENTO FRENTE AL MICROELECTRODO GOTERO DE MERCURIO, PUEDE SER UTILIZADA COMO ELECTROLITO SOPORTE PARA TODO CATION QUE PRODUZCA UNA ONDA POLAROGRÁFICA ENTRE  $-0.1$  Y  $-1.5$  VOLT, CON RESPECTO A ELECTRODO DE CALOMEL SATURADO.- FRENTE AL ION URANILLO, NO SOLAMENTE ACTÚA COMO ELECTROLITO SOPORTE, SINO QUE FORMA CON ÉL UN COMPLEJO ÓRGANO-METÁLICO SU CUYO POTENCIAL DE MEDIA ONDA ES  $-0.350$  V, REFERIDO A ELECTRODO DE CALOMEL SATURADO.-

LA REACCIÓN ELECTRÓDICA EXPERIMENTADA POR EL COMPLEJO, ES UTILIZABLE PARA DETERMINACIONES CUANTITATIVAS DE URANIO (VI) CUANDO SE REALIZA A PH ENTRE 4 Y 6, APROXIMADAMENTE.- DENTRO DE ESTOS LÍMITES DE AGIDEZ, ES TERMODINÁMICAMENTE REVERSIBLE Y ESTÁ GOBERNADA ÍNTEGRAMENTE POR DIFUSIÓN IÓNICA. SE DEMOSTRÓ EXPERIMENTALMENTE, POR LA REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE  $\log \frac{i}{i_0}$  CON RESPECTO AL POTENCIAL APLICADO Y POR LA DETERMINACIÓN DE LA DIFERENCIA  $E_2 - E_1$  DE LA ONDA POLAROGRÁFICA, LA REVERSIBILIDAD; Y POR LA CONSTANCIA DE LA RELACIÓN  $iD/MC$ , QUE LA CORRIENTE ES ÍNTEGRAMENTE DE DIFUSIÓN.-

SE DEMUESTRA ADEMÁS, QUE LAS INTENSIDADES DE DIFUSIÓN DE LAS ONDAS, SON PROPORCIONALES A LAS RESPECTIVAS CONCENTRACIONES DE URANIO.

EN EL MISMO ELECTROLITO SOPORTE QUE PARA EL URANIO, SE ESTUDIÓ EL COMPORTAMIENTO DE TODA UNA SERIE DE ELEMENTOS Y LOS RESULTADOS PERMITIERON DELINEAR UN MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN POLAROGRÁFICA DE URANIO EN MINERALES. PARA ELLO, SE SOLUBILIZA LA MUESTRA Y SE SOMETE A UNA ELECTROLISIS CON CATODO DE MERCURIO EN SOLUCIÓN SULFÚRICA 1 N.; SE SEPARAN ASÍ, LA GASI TOTALIDAD DE LAS INTERFERENCIAS. LUEGO SE REALIZA LA POLAROGRAFÍA EN SOLUCIÓN 0.1 M DE  $Na_2H_2ED$  Y PH 6 ± 0.2.- TRABAJANDO A ESTE PH, SE EVITA LA INTERFERENCIA DEL TITANIO QUE NO ES DEPOSITABLE POR CATODO DE MERCURIO.-

SE REALIZÓ TAMBIÉN EN ESTA TESIS Y COMO ANTICIPO DE POSTERIORES INVESTIGACIONES DIRIGIDAS A DETERMINAR LA COMPOSICIÓN Y

ESTRUCTURA DEL COMPLEJO, LA REDUCCIÓN DEL NÚMERO DE PARADIGMAS (N) REQUERIDOS POR MOL DE SUSTANCIA REACCIONANTE, Y LA DETERMINACIÓN DE LA RELACIÓN DE LOS NÚMEROS DE COORDINACIÓN QUE CORRESPONDEN A LAS FORMAS CHIBABA Y REDUCIDA DEL NIZMO.



INNOVATION

ANTHROPOLOGY

EL ANÁLISIS POLAROGRAFICO, QUE CONJUNTAMENTE CON EL POTENCIOMÉTRICO, CONDUCTO MÉTRICO, AMPEROMÉTRICO Y COULOMÉTRICO INTEGRAN EL GRUPO DE MÉTODOS ELECTROMÉTRICOS DE LA QUÍMICA ANALÍTICA, PERMITE LOGRAR AL MISMO TIEMPO UNA INFORMACIÓN GUALI-CUANTITATIVA DE LA SUSTANCIA PROBLEMA.- SE UTILIZAN PARA ELLO, CURVAS DE INTENSIDAD DE CORRIENTE - VOLTAJE OBTENIDAS AL SOMETER LA SOLUCIÓN DE LA SUSTANCIA REDUCIBLE U OXIDABLE A LA ELECTROLISIS BAJO LAS CONDICIONES REQUERIDAS POR LA TÉCNICA POLAROGRAFICA.- EN ESTAS CURVAS SE OBSERVA UN RÁPIDO CRECIMIENTO DE LA CORRIENTE EN UN POTENCIAL QUE ES CARACTERÍSTICO DE LA SUSTANCIA REACCIONANTE EN EL ELECTRODO POLARIZABLE EN EL MEDIO CONSIDERADO (ANÁLISIS CUALITATIVO), MIENTRAS QUE LA MAGNITUD DE ESE CRECIMIENTO, ES DIRECTAMENTE PROPORCIONAL A LA CONCENTRACIÓN DE DICHA SUSTANCIA SI SE CUMPLEN DETERMINADAS CONDICIONES (ANÁLISIS CUANTITATIVO). SON ESTAS CONDICIONES LAS QUE SE ESTUDIAN Y FIJAN EN EL PRESENTE TRABAJO CON EL OBJETO DE LOGRAR UN MÉTODO POLAROGRAFICO DE APLICACIÓN PRÁCTICA PARA LA DETERMINACIÓN DE URANIO EN MINERALES

COMO ELECTRODO POLARIZABLE, SE PUEDE UTILIZAR EL CAPILAR GOTERO DE MERCURIO QUE, PARA FINES ANALÍTICOS, DEBERÁ PERMITIR LA CAÍDA DE UNA GOTA DE MERCURIO CADA 3 A 6 SEGUNDOS.-

ES OPORTUNO EXPLICAR AQUÍ, EN FORMA BREVE, EL SIGNIFICADO DE LAS EXPRESIONES A UTILIZAR.

EN UNA ONDA POLAROGRAFICA SE DEFINE LA "CORRIENTE LÍMITE" COMO LA SUMA DE TRES COMPONENTES:

- A) LA CORRIENTE RESIDUAL, DE PEQUEÑO VALOR Y ORIGINADA POR LA PRESENCIA DE MÍNIMAS CANTIDADES DE IMPUREZAS EN LA SOLUCIÓN Y POR LA CARGA ELÉCTRICA DE CADA NUEVA GOTA DE MERCURIO DEL MICROELECTRODO.
- B) LA CORRIENTE DE MIGRACIÓN, DEBIDA A LA REDUCCIÓN DE LOS IONES ATRAÍDOS HACIA EL CATODO POR FUERZAS ELECTROSTÁTICAS. EN LA PRÁCTICA, ESTA CORRIENTE ES ELIMINADA POR EL AGREGADO A LA SOLUCIÓN DE UNA CANTIDAD RELATIVAMENTE GRANDE DE ELECTROLITO (ELECTROLITO SOPORTE), CUYOS IONES NO REACCIONAN EN EL MICROELECTRODO EN EL RANGO DE POTENCIAL CORRESPONDIENTE A LA REACCIÓN ELECTRÓDICA FUNDAMENTAL.
- C) LA CORRIENTE DE DIFUSIÓN, DEBIDA A LA REDUCCIÓN DE LOS IONES

QUE ALCANZAN LA SUPERFICIE DEL CATODO ÚNICAMENTE POR DIFUSIÓN (SE ORIGINA UN GRADIENTE DE CONCENTRACIÓN ENTRE LA SOLUCIÓN TOTAL Y LA QUE RODEA EL MICROELECTRODO).

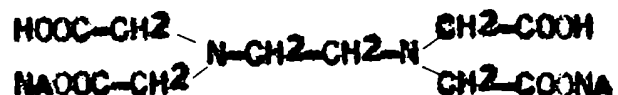
POTENCIAL DE MEDIA ONDA ( $E_{1/2}$ )

EL POTENCIAL DE DESCOMPOSICIÓN NO ES UN VALOR QUE PUEDE SER EXACTAMENTE DEFINIDO PUES VARÍA CON LA CONCENTRACIÓN DE LA SUSTANCIA; POR LO TANTO, SE TOMA COMO POTENCIAL DE OXIDACIÓN O REDUCCIÓN POLAROGRAFICA EL CORRESPONDIENTE AL PUNTO MEDIO DE LA ONDA (EQUIVALENTE A LA MITAD DE LA CORRIENTE DE DIFUSIÓN) Y SE DESIGNA "POTENCIAL DE MEDIA ONDA". ÉSTE ES INDEPENDIENTE DE LA CONCENTRACIÓN DE SUSTANCIA Y SE UTILIZA PARA LA IDENTIFICACIÓN DE LA MISMA.

AL ENCARAR LA EJECUCIÓN DEL MÉTODO, EL PRIMER PUNTO A RESOLVER ES LA OBTENCIÓN DE UNA ONDA POLAROGRAFICA DEL ION CORRESPONDIENTE. PARA ELLO, ES NECESARIO HALLAR UN ELECTROLITO SOPORTE O BASE QUE PERMITA LA REDUCCIÓN ELECTRÓDICA DEL ION, A UN POTENCIAL QUE RESULTE LO MÁS ESPECÍFICO POSIBLE DEL MISMO.

CON EL OBJETO DE LOGRAR UNA MAYOR SELECTIVIDAD PARA EL ION ESTUDIADO, SE ENSAYARON ELECTROLITOS SOPORTES ORGÁNICOS QUE ACTÚAN, ADEMÁS, COMPLEJANDO EL ION PROBLEMA Y LA ONDA POLAROGRAFICA RESULTANTE CORRESPONDE ASÍ, A LA REACCIÓN ELECTRÓDICA DEL ION COMPLEJO ORGANO-METÁLICO PRODUCIDO. LA GRAN VARIEDAD DE COMPLEJANTES ORGÁNICOS UTILIZABLES, PERMITE AUMENTAR LA SELECTIVIDAD PARA EL CORRESPONDIENTE POTENCIAL DE LA REACCIÓN ELECTRÓDICA.

PARA EL CASO ESTUDIADO DEL ION  $UO_2^{++}$  SE UTILIZÓ COMO ELECTROLITO SOPORTE Y COMPLEJANTE, LA SAL DISÓDICA DEL ÁCIDO ETILENDIAMINO-TETRAACÉTICO, CUYA FÓRMULA ESTRUCTURAL ES LA SIGUIENTE:



SE CONOCE TAMBIÉN COMO ETILENDINITRILLO TETRAACÉTICO Y COMERCIALMENTE LLEVA DIFERENTES NOMBRES (COMPLEXON III - VERSENE DISÓDICO - TRILON B - ETC.) EN ADELANTE LA DESIGNAREMOS COMO  $Na_2 H_2 Ed$

ES UN SÓLIDO BLANCO, CRISTALINO, CUYA SOLUBILIDAD EN AGUA A 20°C ES DE 11 g EN 100 ML. ÉSTA SUSTANCIA PUEDE SER OBTENI

DA CON ALTO GRADO DE PUREZA Y ESTÁ CONSIDERADA COMO STANDARD PRIMARIO PARA LA TITULACIÓN DE IONES METÁLICOS.

SU SOLUCIÓN AGUOSA 0,1 M TIENE PH 5 Y EN ELLA EL URANIO PRODUCE UNA ONDA POLAROGRAFICA CUYO POTENCIAL DE REDUCCIÓN ES APROXIMADAMENTE -0,4V.-

AUNQUE ALGUNOS AUTORES NEGABAN LA EXISTENCIA DEL COMPLEJO DE ESTA SUSTANCIA CON EL ION URANILO, M.J.CABELL (1) Y R. HARA - P.WEST (2), INFORMARON SOBRE SU FORMACIÓN Y ESTABILIDAD A PH GERCANO A 4. CONSIDERAN QUE EL MISMO, ES PROBABLEMENTE UNA PSEUDO - SAL CON RELACIÓN MOLECULAR 2:1 (METAL/COMPLEJANTE), EN TANTO QUE LOS DEMÁS ELEMENTOS PESADOS SE COMPLEJAN EN LA RELACIÓN 1:1; TAL COMO LO CONSIDERABAN H.BRINLINGER Y G.HESSE (3) QUE INDICABAN LA FORMACIÓN DE UNA SAL DE LA SIGUIENTE COMPOSICIÓN:



EL CITADO CABELL, BUSIERE PARA EXPLICAR LA FORMACIÓN DEL COMPLEJO, ESTA REACCIÓN:



CON RESPECTO A LA UTILIZACIÓN DEL EDTA COMO SOPORTE ELECTROLÍTICO POLAROGRAFICO, HAY NUMEROSOS ANTECEDENTES; ASÍ, A.SOUCHAY (4) LO UTILIZÓ PARA LA DETERMINACIÓN DE COBRE Y HIERRO, C. HALE Y M. HALE (5) LO EMPLEAN COMO COMPLEJANTE PARA IMPEDIR LA REDUCCIÓN ELECTRÓDICA DE IONES DE CALCIO, MAGNESIO, CROMO, COBALTO, NÍQUEL, CADMIO, MANGANESO Y BINO EN UN MEDIO CON HIDRÓXIDO DE TETRABUTILAMONIO; G. ONSTOTT (6), ESTUDIÓ POLAROGRAFICAMENTE LOS COMPLEJOS DE EU CON EDTA; I.ISHIBASHI Y COLABORADORES (7), LO UTILIZAN EN LA DETERMINACIÓN DE BI, ETC.-

REFERENTE AL COMPORTAMIENTO POLAROGRAFICO DEL COMPLEJO FORMADO CON EL ION URANILO, NO SE HA ENCONTRADO ANTECEDENTES EN LA BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA.

UNA VEZ ELEGIDO EL ELECTROLITO SOPORTE, SE INICIA EL ESTUDIO DE LA ONDA OBTENIDA CON EL OBJETO DE DECIDIR SI ES APLICABLE AL ANÁLISIS CUANTITATIVO.-

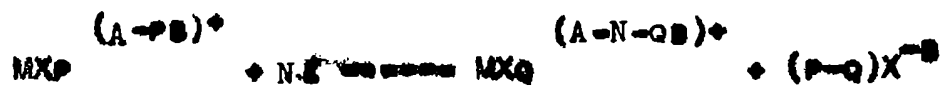
## 1.- ESTUDIO DE LAS CARACTERÍSTICAS DE LA REACCIÓN ELECTRÓDICA

PARA QUE LA REACCIÓN ELECTRÓDICA DE UNA SUSTANCIA SEA APLICABLE CON FINES CUANTITATIVOS, ES NECESARIO EN GENERAL QUE LA MISMA SEA TERMODINÁMICAMENTE REVERSIBLE.

LA DETERMINACIÓN DE LA REVERSIBILIDAD SE PUEDE REALIZAR POR DIFERENTES MÉTODOS.

A) LA REACCIÓN ELECTRÓDICA EN ESTUDIO, PERTENECE AL GRUPO DE IONES COMPLEJOS ÓRGANO - METÁLICOS SOLUBLES QUE PASAN DE UN ESTADO DE OXIDACIÓN A OTRO IGUALMENTE SOLUBLE.

EMPLEANDO LA GENERALIZACIÓN UTILIZADA POR KOLTHOFF Y LINGANE (8) PARA REPRESENTAR ESTE TIPO DE REACCIONES, SE TIENE:



M : ION METÁLICO

X<sup>-B</sup> : ION DEL AGENTE COMPLEJANTE

LA CURVA POLAROGRAFICA, PUEDE SER REPRESENTADA POR UNA ECUACIÓN MATEMÁTICA SIEMPRE QUE LA REACCIÓN ELECTRÓDICA SEA TERMODINÁMICAMENTE REVERSIBLE; QUE HAYA EXCESO DE ELECTROLITO SOPORTE PARA ASEGURAR UNA CORRIENTE DE DIFUSIÓN ÍNTEGRAMENTE CONTROLADA Y QUE EL AGENTE COMPLEJANTE SE ENCUENTRE EN CANTIDAD SUFICIENTE PARA MANTENER PRÁCTICAMENTE CONSTANTE SU CONCENTRACIÓN EN LA SUPERFICIE ELECTRÓDICA. PARA EL CASO CONSIDERADO, EL AGENTE COMPLEJANTE ACTÚA AL MISMO TIEMPO COMO SOPORTE ELECTROLÍTICO Y AFORTUNADAMENTE EN AMBOS ASPECTOS SE NECESITAN CONCENTRACIONES GRANDES.

LA EXPRESIÓN QUE SE DÁ A CONTINUACIÓN DEFINE EL POTENCIAL DEL ELECTRODO GOTERO (E<sub>0</sub>) PARA CUALQUIER PUNTO DE LA ONDA POLAROGRAFICA:

$$E_0 = E^{\circ} - \frac{0.0591}{N} \log \frac{C^{\circ} \text{RED.}}{C^{\circ} \text{OX.}} - \frac{p-q}{N} 0.0591 \log C_X \quad (1)$$

E<sup>o</sup> : POTENCIAL STANDARD DE LA REACCIÓN

C<sup>o</sup> RED. , C<sup>o</sup> OX. : CONCENTRACIONES EN LA SUPERFICIE ELECTRÓDICA DEL ION COMPLEJO EN MENOR Y MAYOR ESTADO DE OXIDACIÓN RESPECTIVAMENTE.-

C<sub>X</sub> : CONCENTRACIÓN DEL AGENTE COMPLEJANTE X<sup>-B</sup>.

POR OTRO LADO ,SE TIENEN LAS SIGUIENTES RELACIONES:

$$(ID)_C = K_{OX} \cdot C_{OX} \quad ; \quad -(ID)_A = K_{RED} \cdot C_{RED}$$

$$C^{\circ}_{OX} = C_{OX} - \frac{i}{K_{OX}} = \frac{(ID)_C - i}{K_{OX}} \quad ; \quad C^{\circ}_{RED} = C_{RED} + \frac{i}{K_{RED}} = \frac{-(ID)_A + i}{K_{RED}}$$

EL SIGNO DE  $i$  ES (+) PARA LA PARTE CATÓDICA DE LA ONDA Y (-) PARA LA ANÓDICA.-

ESTAS EXPRESIONES SE REEMPLAZAN EN LA ECUACIÓN (I) Y SE OBTIENE UNA ECUACIÓN GENERAL APLICABLE TANTO A ONDAS CATÓDICAS COMO ANÓDICAS O COMBINADAS:

$$E_0 = E_{\frac{1}{2}} - 0,0591/n \log \frac{i - (ID)_A}{(ID)_C - i} \quad (II)$$

EL VALOR DE  $E_{\frac{1}{2}}$  ESTA DADO POR:

$$E_{\frac{1}{2}} = E^{\circ} - \frac{0,0591}{n} \log \frac{K_{OX}}{K_{RED}} = \frac{p-q}{n} 0,0591 \log C_X \quad (III)$$

PARA LA REACCIÓN ELECTRÓDICA EN ESTUDIO, SE EMPLEARON LAS EXPRESIONES SIN INTENSIDAD DE DIFUSIÓN ANÓDICA  $(ID)_A$ , PUES NO EXISTE EN LA SOLUCIÓN ORIGINALMENTE LA FORMA REDUCIDA DEL COMPLEJO

$$E_0 = E_{\frac{1}{2}} - \frac{0,0591}{n} \log \frac{i}{ID - i}$$

ESTA ECUACIÓN PROVEE UNO DE LOS MÉTODOS DE DETERMINACIÓN DE LA REVERSIBILIDAD DE LA REACCIÓN ELECTRÓDICA Y DEL POTENCIAL DE MEDIA ONDA DE LA CURVA POLAROGRAFICA. PARA ELLO, SE REPRESENTAN GRÁFICAMENTE VALORES DE  $E_0$ , TOMADOS DEL POLAROGRAMA, CON RESPECTO A LOS  $\frac{i}{ID - i}$  EN UN PAR DE EJES ORTOGONALES.-

LAS REACCIONES ELECTRÓDICAS TERMODINÁMICAMENTE REVERSIBLES, DAN COMO RESULTADO DE ESTA REPRESENTACIÓN, UNA LÍNEA RECTA CUYA PENDIENTE ES  $0,0591/n$ .-

EL PUNTO DE LA RECTA PARA EL CUAL  $\log \frac{i}{ID - i} = 0$ , CORRESPONDE AL POTENCIAL DE MEDIA ONDA ( $E_{\frac{1}{2}}$ ) Y ES EL DE  $i = ID/2$ .- EN LA CURVA POLAROGRAFICA, CORRESPONDE AL PUNTO DE INFLEXIÓN EN EL CUAL LA SEGUNDA DERIVADA DE LA ECUACIÓN DE LA CURVA (IV) ES CERO

$$\frac{\partial^2 E}{\partial i^2} = \frac{RT}{nF} \left( \frac{1}{i^2} - \frac{1}{(ID - i)^2} \right) = 0$$

EMPLEANDO LA ECUACIÓN (III) SE DETERMINA EL VALOR  $(p-q)/n$  MIDIENDO LAS VARIACIONES DE  $E_{\frac{1}{2}}$  EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DEL COMPLEJANTE.

$$\frac{\Delta E_{\frac{1}{2}}}{\Delta \log C_X} = (p-q)/n \cdot 0,0591$$

EN REALIDAD, LA DEDUCCIÓN TEÓRICA INDICA QUE DEBEN EMPLEARSE ACTIVIDADES Y NO CONCENTRACIONES, PERO PARA EL CÁLCULO PRÁCTICO ES SUFICIENTE ESTA ÚLTIMA. POR OTRA PARTE, LA FUERZA IÓNICA DE LA SOLUCIÓN ES MANTENIDA CONSTANTE DURANTE TODAS LAS EXPERIENCIAS MEDIANTE EL EMPLEO DE PERCLORATO DE SODIO, QUE RESULTA CONVENIENTE POR SU INCAPACIDAD PARA FORMAR COMPLEJOS (9).-

B) OTRO MÉTODO UTILIZADO PARA ORIENTAR SOBRE LA REVERSIBILIDAD ES EL PROPUESTO POR TOMES (10) QUE SE BASA EN LA MEDIDA DE LOS POTENCIALES QUE CORRESPONDEN A  $\frac{1}{2}$  Y  $\frac{3}{2}$  DE LA CORRIENTE DE DIFUSIÓN DIRECTAMENTE MEDIDOS EN EL POLAROGRAMA.

CONSIDERANDO LA ECUACIÓN (IV), ES POSIBLE DEDUCIR LA SIGUIENTE EXPRESIÓN:

$$E_{\frac{1}{2}} = E_1 - \frac{0,0591}{n} \cdot \text{LOG} \frac{(\frac{1}{2} I_D)}{I_D - \frac{1}{2} I_D} = E_1 - \frac{0,0591}{n} \text{LOG} \frac{1}{2}$$

$$E_{\frac{3}{2}} = E_1 - \frac{0,0591}{n} \text{LOG} \frac{3}{2}$$

$$E_{\frac{3}{2}} - E_{\frac{1}{2}} = - \frac{0,0591}{n} \text{LOG} 3 = - 0,0564/n$$

EL SIGNO NEGATIVO CORRESPONDE PARA CURVAS CATÓNICAS. ESTE MÉTODO, POR SÍ SOLO, NO ES CONCLUYENTE PARA DEDUCIR SI UNA REACCIÓN ELECTRÓDICA ES O NO REVERSIBLE.-

C) SE UTILIZA TAMBIÉN UN MÉTODO QUE TIENE EN CUENTA LOS FACTORES QUE AFECTAN LAS CARACTERÍSTICAS DEL ELECTRODO CAPILAR. COMO TALES SE CONSIDERAN EL VALOR  $u$  (VELOCIDAD DE FLUJO DEL H<sub>2</sub>O EN CM<sup>3</sup>/SEG) Y  $t$  (TIEMPO DE GOTEO EN SEG)

ESTE MÉTODO ES EN REALIDAD UNA CONFIRMACIÓN INDIRECTA DE LA REVERSIBILIDAD TERMODINÁMICA DE LA REACCIÓN, PUES CON ÉL SE VERIFICA PRINCIPALMENTE SI LA ONDA POLAROGRAFICA ES DEBIDA ÍNTEGRAMENTE A DIFUSIÓN CONTROLADA.

EL FUNDAMENTO DEL MÉTODO ES EL SIGUIENTE:

LA ECUACIÓN DE ILKOVIC INDICA LA PROPORCIONALIDAD ENTRE LA CORRIENTE DE DIFUSIÓN Y LOS VALORES  $u$  Y  $t$ ; POR LO TANTO, LAS VARIACIONES EXPERIMENTADAS POR ÉSTOS, AFECTAN DICHA PROPORCIONALIDAD.

EL ESTUDIO DE LOS FACTORES QUE INCIDEN SOBRE  $u$  SE EFECTÚA CONSIDERANDO LA ECUACIÓN DE POISEUILLE PERO ADAPTADA A LAS CARACTERÍSTICAS DEL ELECTRODO GOTERO:

$$M = \frac{125 \pi^2 R^4}{L N} (h_{Hg} - h_{SOLN} \cdot \rho_{SOLN} \cdot 0.491 \frac{\rho_{Hg} - \sqrt{\rho_{Hg}}}{\rho_{SOLN} \cdot \sqrt{\rho_{SOLN}}})$$

M = VELOCIDAD DE FLUJO DEL MERCURIO EN (MG/SEG)

$R_0$  ; L = RADIO Y LONGITUD DEL CAPILAR (CM)

$\rho_{Hg}$  ;  $\rho_{SOLN}$  = DENSIDAD Y VISCOSIDAD DEL Hg

$\pi$  = TENSIÓN INTERFASIAL (DINAS/CM)

$h_{Hg}$  ;  $h_{SOLN}$  = ALTURA DE MERCURIO Y SOLUCIÓN SOBRE EL CAPILAR.

$\rho_{SOLN}$  = DENSIDAD SOLUCIÓN QUE RODEA AL CAPILAR.-

TOMANDO LA TENSIÓN INTERFASIAL, ENTRE SOLUCIONES ACUOSAS DE SALES A 25°C Y MERCURIO EL VALOR PROMEDIO DE 400 D/CM Y COMBINANDO LAS CONSTANTES NUMÉRICAS, RESULTA:

$$M = 4.64 \cdot 10^9 \frac{R^4}{L} (h_{Hg} - \frac{h_{SOLN} \cdot \rho_{SOLN}}{13.5} - \frac{3.1}{m^{2/3} \pi^{1/3}}) \quad VI$$

EL TÉRMINO ENTRE PARÉNTESIS INDICA LA PRESIÓN CORREGIDA (O EFECTIVA) DE MERCURIO. EL VALOR  $\frac{3.1}{m^{2/3} \pi^{1/3}}$  CORRESPONDE A LA TENSIÓN INTERFASIAL EN LA SUPERFICIE DE LA GOTA Y CONSIDERANDO QUE CADA GOTA DE MERCURIO PESA APROXIMADAMENTE 8 MG., SE TIENE QUE ESTA CORRECCIÓN VARIARÁ ENTRE 1 Y 2 CM.

LA EXPRESIÓN  $\frac{h_{SOLN} \cdot \rho_{SOLN}}{13.5}$  TOMA VALORES MUY PEQUEÑOS (1-2mm) QUE NO SE CONSIDERAN A NO SER QUE SE NECESITE UN CÁLCULO DE EXTREMA EXACTITUD.- REPRESENTA UNA CORRECCIÓN DE PRESIÓN HIDROSTÁTICA DE LA SOLUCIÓN.-

LA ECUACIÓN INDICA ENTONCES QUE M ES DIRECTAMENTE PROPORCIONAL A LA PRESIÓN DE Hg CORREGIDA

$$M = K \cdot h_{Hg}$$

TENIENDO EN CUENTA QUE EL PESO DE UNA GOTA DE MERCURIO ES M QUE VARÍA CON LA TENSIÓN INTERFASIAL Y DEPENDE DE LA GEOMETRÍA DEL ORIFICIO CAPILAR, ES DECIR,  $M = \frac{2 \pi R_0^2 \sqrt{\rho_{Hg}}}{\rho_{Hg}}$  SE PUEDE RELACIONAR CON LA ECUACIÓN GENERAL (VI) PARA LLEGAR A UNA EXPRESIÓN QUE INDICA LA RELACIÓN INVERSA ENTRE I Y M

$$T = K' / h_{Hg}$$

K' Y K SON CONSTANTES QUE DEPENDEN DE LAS CARACTERÍSTICAS GEOMÉTRICAS DEL CAPILAR.



REEMPLAZANDO EN LA ECUACIÓN DE ILKOVIC ( $m^{2/3} t^{1/6}$ ) POR SU EQUIVALENTE DEDUCIDO DE LAS EXPRESIONES ANTERIORES:

$$m^{2/3} t^{1/6} = (K \cdot n_c)^{2/3} \left( \frac{K''}{n_c} \right)^{1/6} = K''' \cdot n_c^{1/6}$$

$$ID = 607 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot K''' \cdot n_c^{1/6}$$

$$ID = \text{CONST.} \cdot n_c^{1/2}$$

$$\frac{ID}{n_c^{1/2}} = \text{CONSTANTE}$$

ESTA CONSTANCIA DEBE MANTENERSE DENTRO DEL ERROR EXPERIMENTAL PARA QUE SE PUEDA AFIRMAR QUE LA ONDA POLAROGRAFICA CORRESPONDE A UNA CORRIENTE DE DIFUSIÓN CONTROLADA.

EN REALIDAD, ESTA ÚLTIMA EXPRESIÓN NO ES ESTRICAMENTE EXACTA PUES NO TIENE EN CUENTA EL FACTOR DE CORRECCIÓN QUE, POR LA CURVATURA DE LA SUPERFICIE ELECTRODICA, INTRODUCE LINEARMENTE EN LA ECUACIÓN FUNDAMENTAL DE ILKOVIC.-

SE CALCULA UNA APROXIMACIÓN DE  $\pm 2\%$  PARA LA RELACIÓN LINEAL ENTRE  $ID$  Y  $m^{2/3} t^{1/6}$  CON TIEMPOS DE GOTEO MAYORES QUE 1,5 SEG.

PARA LA APLICACIÓN PRÁCTICA DEL MÉTODO SE REALIZAN POLAROGRAMAS CON COLUMNA DE MERCURIO A DIFERENTES ALTURAS  $n$  (CM). SE TOMAN VALORES DE  $t$  (SEG);  $m$  (MG);  $ID$  (UA); CON ELLOS SE DETERMINA, PREVIA CORRECCIÓN DE  $n_c$ , LA RELACIÓN  $ID/n_c^{1/2}$  .-

D) SE UTILIZA TAMBIÉN UN MÉTODO ORIGINAL D.C. MUNRO (11); SE DETERMINA EL NÚMERO DE ELECTRONES ( $n$ ) INTERCAMBIADOS EN LA REACCIÓN ELECTRODICA, POR LECTURA DIRECTA SOBRE LA ONDA POLAROGRAFICA. SI EN EL PUNTO QUE CORRESPONDE AL POTENCIAL DE MEDIA ONDA  $E_{1/2}$ , SE TRAZA UNA RECTA TANGENTE A LA CURVA, SE NOTARÁ UNA ZONA DE CONTACTO ENTRE LA CURVA Y LA TANGENTE. LA ECUACIÓN PARA REPRESENTAR ESTA RECTA SE PUEDE HALLAR EN FUNCIÓN DE UN PARÁMETRO  $\lambda$ , TOMADO COMO LA DIFERENCIA ENTRE LA CORRIENTE EN CUALQUIER PUNTO Y AQUELLA QUE CORRESPONDE AL PUNTO MEDIO DE LA ONDA (EXPRESADO ESTE ÚLTIMO, COMO UNA FRACCIÓN MEDIA DE LA DIFUSIÓN FINAL).

$$i = \frac{i - \frac{1}{2} ID}{\frac{1}{2} ID} ; \frac{1}{ID - i} = \frac{1 + \lambda}{1 - \lambda}$$

EL VALOR  $\lambda$  SERÁ ENTONCES  $-1$ ;  $0$  Y  $+1$ , SEGÚN SE CONSIDERE EL NACIMIENTO, EL PUNTO MEDIO O LA FINALIZACIÓN DE LA ONDA RESPECTIVAMENTE.

TIVAMENTE. SI SE CONSIDERA LA ECUACIÓN DE ILKOVIC

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{1-D}$$

Y EN ELLA SE REEMPLAZA LA EXPRESIÓN ANTES DEDUCIDA, RESULTA:

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1+D}{1-D}$$

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} 2 \left( D + \frac{D^3}{3} + \frac{D^5}{5} + \frac{D^7}{7} + \dots \right)$$

CUANDO  $D$  ES IGUAL A 0 (PUNTO MEDIO DE LA ONDA), SE TIENE LA EXPRESIÓN QUE REPRESENTARÁ POR IGUAL A LA CURVA Y A LA RECTA TANGENTE:

$$E = E_{1/2} - 2iRT/nF$$

SI SE TOMAN LOS VALORES DE  $D$  IGUAL  $-1$  ;  $+1$ , SE LLEGA A DETERMINAR EL INCREMENTO DE POTENCIAL  $E$  ENTRE ESOS VALORES EXTREMOS:

PARA  $D = 1$   $E = E_{1/2} - 2RT/nF$

PARA  $D = -1$   $E = E_{1/2} + 2RT/nF$

Y EL INCREMENTO DE POTENCIAL

$$\Delta E = - 4RT/nF$$

REEMPLAZANDO POR LOS VALORES NUMÉRICOS A 18°C

$$\Delta E = - 0.1003/n$$

ES DECIR QUE A MEDIDA QUE EL NÚMERO DE ELECTRONES INTERCAMBIABLES ES MENOR, RESULTA MAYOR EL INCREMENTO DE POTENCIAL  $\Delta E$ .

EXCLUYENDO EL MÉTODO DADO EN C) , LOS TRES RESTANTES PERMITEN DEDUCIR EL NÚMERO  $n$  DE PARADIOS REQUERIDOS POR LA REACCIÓN ELECTRÓDICA POR MOL. DE SUSTANCIA REACCIONANTE.

TODOS LOS MÉTODOS EXPUESTOS HAN SIDO EMPLEADOS EN ESTE TRABAJO.

## 2 - DETERMINACIÓN DE LA RELACIÓN ENTRE LA INTENSIDAD DE DIFUSIÓN Y LA CONCENTRACIÓN DE LA SUSTANCIA.-

DE LA ECUACIÓN FUNDAMENTAL DE ILKOVIC SE DEDUCE LA RELACIÓN  $iD/c$  , BASE DEL ANÁLISIS POLAROGRAFICO CUANTITATIVO.-

LA REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LOS VALORES DE  $iD$  CON RESPECTO A  $c$  EN UN PAR DE EJES ORTOGONALES, DEBERÁN ESTAR ALINEADOS

EN UNA RECTA, ES DECIR,  $10/g = \text{CONSTANTE}$ . CUANDO ÉSTO NO OCURRE, ES NECESARIO CONSIDERAR OTROS FACTORES ANTES DE DESCARTAR LA UTILIDAD DE UN MÉTODO.←

EL ENSAYO SE REALIZÓ CON SOLUCIONES DE PH ENTRE 4 Y 8. LAS CONCENTRACIONES DE URANIO (VI) EMPLEADAS, ESTÁN ENTRE 0.021 Y 0.840 M N.←

EN LA PARTE EXPERIMENTAL SE UTILIZÓ UN POLARÓGRAFO TINSLEY, MODELO 143, AUTOMÁTICO Y CON REGISTRO GRÁFICO.← COMO MICROELECTRODO SE EMPLEÓ EL CÁPIEAR ROTERO DE MERCURIO.←

### 3 - PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN PATRÓN DE SULFATO DE URANIO

SE UTILIZA ÓXIDO DE URANIO ( $U_3O_8$ ) COMO STANDARD PRIMARIO. UNA CANTIDAD PESADA DE ÉSTE, SE TRATA CON AGUA DESTILADA A LA QUE SE VAN AÑADIENDO PEQUEÑAS PORCIONES DE ÁCIDO NÍTRICO, HASTA LOGRAR LA TOTAL SOLUBILIZACIÓN DEL ÓXIDO.← LUEGO, PARA PASAR A SULFATO EL NITRATO OBTENIDO, SE AÑADE A LA SOLUCIÓN UNA CANTIDAD DE ÁCIDO SULFÚRICO APROXIMADAMENTE IGUAL A LA MITAD DEL URANIO CONTENIDO EN EL ÓXIDO. POR CALENTAMIENTO SE ELIMINA EL EXCESO DE SULFÚRICO LLEVANDO A SECO LA SOLUCIÓN.← EL RESIDUO SE DISUELVE CON AGUA, SE LLEVA AL VOLUMEN DESEADO Y SE OBTIENE UNA SOLUCIÓN PATRÓN PARA URANIO.←

RESULTADOS

EXPERIMENTALES

DISCUSIÓN

## P A R T E   E X P E R I M E N T A L

### 1 - MÉTODOS DE PURIFICACION DEL ÁCIDO ETILENDIAMINO TETRAACÉTICO

A) ESTE MÉTODO ES EL MISMO UTILIZADO EN LA PURIFICACIÓN DE LA DROGA DESTINADA A STANDARD PRIMARIO PARA LA TITULACIÓN DE METALES.

EN BASE A SU SOLUBILIDAD SE PREPARA UNA SOLUCIÓN SATURADA A TEMPERATURA AMBIENTE Y LUEGO SE AGREGA LENTAMENTE ETANOL HASTA NOTAR LA FORMACIÓN DE UN PRECIPITADO QUE NO SE REDISUELVE. FILTRAR, DESCARTAR ESE PRECIPITADO Y DILUIR LA SOLUCIÓN CON IGUAL VOLUMEN DE ALCOHOL; EL PRECIPITADO AHORA OBTENIDO SE FILTRA Y LAVA CON ACETONA Y LUEGO CON ÉTER. SE DEJA SECAR AL AIRE A TEMPERATURA AMBIENTE; EL PRODUCTO OBTENIDO CONTIENE 2 H<sub>2</sub>O Y PARA UTILIZARLO COMO STANDARD ES NECESARIO SECAR A 80°C EN UN AMBIENTE CON 50% DE HUMEDAD RELATIVA (A 25°C).-

B) PARA SER UTILIZADA COMO SOPORTE POLAROGRAFICO LA DROGA PUEDE PURIFICARSE DE LA SIGUIENTE MANERA: PESAR APROXIMADAMENTE 50 G. DE EDTA Y DISOLVER EN 550 ML DE AGUA DESTILADA CON 14 G. DE HONNA. NEUTRALIZAR LUEGO CON HCl HASTA COMPLETA PRECIPITACIÓN DEL ÁCIDO ETILENDIAMINO TETRA ACÉTICO. FILTRAR Y REPETIR LA DISOLUCIÓN Y PRECIPITACIÓN DOS VECES MÁS. EN LA ÚLTIMA FILTRACIÓN, LAVAR EL PRECIPITADO CON ALCOHOL ETÍLICO Y LUEGO SECAR.-

CON ESTE REACTIVO PURIFICADO SE REALIZÓ UN POLAROGRAMA EN SOLUCIÓN 0,1 M Y PH 5 SIN QUE SE OBSERVARAN ONDAS DE IONES EXTRAÑOS.-

### 2 - MÉTODOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA INTENSIDAD DE DIFUSIÓN DE LAS ONDAS.

EN TODAS LAS DETERMINACIONES DE ESTE TRABAJO SE EMPLEÓ PARA LA VALORACIÓN DE LAS CURVAS EL MÉTODO DE AGREGADO DE SOLUCIÓN PATRÓN. (STANDARD ADDITION)

SE REALIZA UN POLAROGRAMA CON LA SOLUCIÓN MUESTRA Y LUEGO SE REPITE AGREGANDO PREVIAMENTE, A UN VOLUMEN CONOCIDO DE LA MISMA, UNA CANTIDAD CONOCIDA DE PATRÓN DEL MISMO ELEMENTO A DETERMINAR. DEL AUMENTO DE CORRIENTE DE DIFUSIÓN CAUSADO POR ESTE AGREGADO, SE DEDUCE LA CONCENTRACIÓN DE LA SOLUCIÓN MUESTRA:

$$C_x = \frac{i \cdot v \cdot C_s}{i(V+v) + iV}$$

V : VOLUMEN DE SOLUCIÓN MUESTRA POLAROGRAFIADO

$C_x$  : CONCENTRACIÓN DEL ELEMENTO EN LA MUESTRA

$i$  : CORRIENTE DE DIFUSIÓN DE LA MUESTRA

$\Delta i$  : INCREMENTO DE LA CORRIENTE DE DIFUSIÓN

$V$  : VOLUMEN DE SOLUCIÓN PATRÓN AGREGADO

$C_s$  : CONCENTRACIÓN DE LA SOLUCIÓN PATRÓN AGREGADA

SE LOGRA UNA MAYOR EXACTITUD CUANDO EL INCREMENTO DE LA CORRIENTE DE DIFUSIÓN  $i$  ES APROXIMADAMENTE IGUAL AL VALOR DE LA DIFUSIÓN ORIGINAL DE LA MUESTRA. EN LO POSIBLE SE DEBE TRATAR DE REALIZAR AMBOS POLAROGRAFAS CON IGUAL VALOR NUMÉRICO DE SENSIBILIDAD DEL POLARÓGRAFO.

TODOS LOS POLAROGRAFAS REALIZADOS EN ESTE TRABAJO SE HICIERON MANTENIENDO A 20°C LA TEMPERATURA DE LAS SOLUCIONES.-

### 3 - INFLUENCIA DEL OXÍGENO GASEOSO DISUELTO EN LAS SOLUCIONES A POLAROGRAFIAR.-

EL  $O_2$  DISUELTO EN LAS SOLUCIONES, REACCIONA EN EL MICROELECTRODO GOTERO Y PRODUCE UNA ONDA POLAROGRAFICA QUE ENMASCARA LA CORRESPONDIENTE AL ION COMPLEJO DEL URANIO. PARA EVITAR ESTA INTERFERENCIA, SE ELIMINA EL OXÍGENO DE LA SOLUCIÓN POR BURBUJEO EN ELLA DE UN GAS INERTE ( $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ) O, SI EL MEDIO LO PERMITE, POR AGREGADO DE  $SO_3 Na_2$  A LA SOLUCIÓN.- EN EL PRESENTE TRABAJO SE UTILIZÓ SIEMPRE GAS NITRÓGENO QUE PASA PREVIAMENTE POR UN TREN DE BURBUJEO, COMPUESTO POR SOLUCIÓN DE CLORURO CROMOSO (PARA RETENER EL OXÍGENO) Y LUEGO POR UNA SOLUCIÓN APROXIMADAMENTE SEMEJANTE EN COMPOSICIÓN ELECTROLÍTICA A LA QUE ACTÚA COMO SOPORTE DE LA MUESTRA. EL OBJETO ES QUE EL NITRÓGENO CONTENGA, ANTES Y DESPUÉS DE BURBUJEAR EN LA MUESTRA, LA MISMA PROPORCIÓN DE HUMEDAD.-

### 4 - CARACTERÍSTICAS POLAROGRAFICAS DEL ELECTROLITO SOPORTE.-

PARA EL ESTUDIO DE LAS MISMAS, SE EMPLEARON SOLUCIONES AGUOSAS PURAS DEL SOPORTE EN CONCENTRACIÓN APROXIMADAMENTE 0,1 M. CADA UNA DE ESTAS SOLUCIONES SE AJUSTÓ A UN PH DIFERENTE Y TOMANDO COMO LÍMITE MENOR PH4 ; (POR DEBAJO DE ESTE VALOR, SE PRODUCE PRECIPITACIÓN DEL ÁCIDO ETILENDIAMINO TETRAACÉTICO). (1)

(1) TANTO EN ESTAS SOLUCIONES COMO EN TODAS AQUELLAS EN QUE SE HACE AJUSTE DE PH, EL MISMO SE REALIZA MEDIANTE POTENCIÓMETRO CON ELECTRODO DE VIDRIO Y SOLUCIONES DE ÁCIDO SULFÚRICO O HIDRÓXIDO DE SODIO, SEGÚN CORRESPONDA.-

LOS POLAROGRAMAS REALIZADOS CON LAS SOLUCIONES INDICADAS MUESTRAN, CON LIGERAS VARIACIONES CAUSADAS POR EL PH, QUE EL ELECTROLITO SOPORTE ES APTO COMO TAL PARA TODO ELEMENTO QUE REACCIONE ELECTRÓDICAMENTE ENTRE POTENCIALES  $-0.1$  Y  $-1.5$  V APROXIMADAMENTE.-

A MENOS QUE SE INDIQUE EXPRESAMENTE, EN ADELANTE TODOS LOS POTENCIALES DE MEDIA ONDA ESTARÁN EXPRESADOS CON RESPECTO A ELECTRODO DE MERCURIO.-

#### 5 - CARACTERÍSTICAS POLAROGRAFICAS DEL ION URANILLO EN SOLUCIONES DEL SOPORTE.

SE DISOLVIÓ TRIÓXIDO DE URANIO EN UNA SOLUCIÓN  $0.1$  M DE  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ED}$  Y LA SOLUCIÓN RESULTANTE SE ENSAYÓ POLAROGRAFICAMENTE. SE OBTIENE UNA ONDA ORIGINADA POR LA REACCIÓN ELECTRÓDICA DEL PROBABLE ION COMPLEJO FORMADO ENTRE EL URANIO (VI) Y EL SOPORTE.

CON EL OBJETO DE ESTUDIAR EL COMPORTAMIENTO CUALITATIVO DE LA ONDA, SE HICIERON LOS POLAROGRAMAS DE UNA SERIE DE SOLUCIONES A PH ENTRE 4 Y 11 CONTENIENDO SOPORTE  $0.1$  M Y  $20$   $\mu\text{g}$  U(VI) /ML. (11)

SE OBSERVA QUE LAS ONDAS A PARTIR DE PH 8 DISMINUYEN NOTABLEMENTE SU INTENSIDAD DE DIFUSIÓN Y FINALMENTE DESAPARECEN. CONJUNTAMENTE SE APRECIA PRECIPITACIÓN DEL URANIO EN LAS SOLUCIONES DE PH MAYOR QUE 8. ES DESTAGABLE EL HECHO DE QUE LAS CURVAS NO PRESENTAN MÁXIMO; ELLO HACE INNECESARIO EL USO DE SUPRESORES QUE TIENEN TENDENCIA A DISMINUIR LA INTENSIDAD DE DIFUSIÓN.

#### 6 - COMPROBAR SI LA REACCIÓN ESTÁ CONTROLADA POR LA DIFUSIÓN.

PARA ELLO SE UTILIZA EL MÉTODO DESCRIPTO EN EL PUNTO 6) DEL "ESTUDIO DE LAS CARACTERÍSTICAS DE LA REACCIÓN ELECTRÓDICA".

SE UTILIZARON SOLUCIONES  $0.8$  M M DE URANIO (VI) CON  $0.1$  M DE  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ED}$  A PH  $4.0$  Y  $7.0$  .- ESTOS LÍMITES DE LA ACIDEZ SE TOMARON PARA ABARCAR CON ELLOS LA ZONA APARENTEMENTE MÁS ÚTIL DE LA REACCIÓN ELECTRÓDICA.

UTILIZANDO UNA MISMA SOLUCIÓN, SE REALIZAN VARIOS POLAROGRAMAS CON DISTINTAS ALTURAS DE LA COLUMNA DE MERCURIO CADA UNO

(11) COMO SOLUCIÓN PATRÓN DE URANIO, SE EMPLEÓ EN TODOS LOS CASOS  $\text{SO}_4\text{UO}_2$  .-

DE ELLOS.-

SIMULTÁNEAMENTE SE CUENTAN Y RECOGEN TODAS LAS GOTAS DE MERCURIO QUE CAEN EN EL INTERVALO DE 2 o 3 MIN.- EL MERCURIO REUNIDO SE LAVA CON AGUA DESTILADA, SE SECA CON ACETONA Y SE PESA. SE TIENE ASÍ TODOS LOS DATOS NECESARIOS PARA CALCULAR  $\underline{m}$  (MG DE MERCURIO/SEG) Y  $\underline{t}$  (TIEMPO EN SEG. ENTRE DOS GOTAS SUCESIVAS).- CON ELLOS SE REALIZA LA CORRECCIÓN DE LA ALTURA  $\underline{h}$  .-

EN LA TABLA I PUEDEN OBSERVARSE LOS VALORES OBTENIDOS CON ALTURAS QUE VARIAN ENTRE 35 Y 75 CM. LA CONSTANCIA QUE RESULTA PARA LA RELACIÓN  $\underline{I}/\underline{h}^{1/2}$ , INDICA QUE LA REACCIÓN ELECTRÓDICA ESTÁ GOBERNADA POR CORRIENTE DE DIFUSIÓN ÍNTEGRAMENTE CONTROLADA.

TABLA I: DATOS NUMÉRICOS CORRESPONDIENTES A DOS SOLUCIONES DE URANIO (VI) 0.8 mM, CON  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ED}$  0.1 M A PH 4.0 Y 7.0 PARA EL CÁLCULO DE LA RELACIÓN  $\underline{I}/\underline{h}^{1/2}$ . EL CÁLCULO DE LA CORRECCIÓN  $3.1/(\underline{m}\underline{t})^{1/3}$  PARA LA ALTURA DE MERCURIO, RESULTÓ EN TODOS LOS CASOS 1.4 CM.

$\underline{h}_0$ (CM)	Nº GOTAS (2 MIN)	$\underline{t}$ (SEG)	$\underline{m}$ MG/S	$\underline{h}$ (CM)	$(\underline{m}\underline{t})^{1/3}$	$\underline{h}_0$	$\underline{h}_c^{1/2}$	$\underline{I}$	$\underline{I}/\underline{h}^{1/2}$
PH 4.0									
0.5243	52	2.3	4.37	74	2.16	72.6	8.5	2.70	0.318
0.4661	46	2.6	3.89	64	2.16	62.6	7.9	2.55	0.323
0.3995	39	3.1	3.33	54	2.16	52.6	7.2	2.30	0.320
0.3216	31	3.9	2.68	44	2.17	42.6	6.5	2.10	0.323
0.2613	26	4.6	2.18	34	2.18	32.6	5.7	1.85	0.325
PH 7.0									
0.6829	66	1.8	5.69	75	2.17	73.6	8.56	3.68	0.429
0.5962	60	2.0	4.96	65	2.15	63.6	7.98	3.35	0.420
0.4991	52	2.3	4.16	55	2.12	53.6	7.30	3.15	0.430
0.4129	42	2.8	3.44	45	2.14	43.6	6.60	2.78	0.420
0.3210	34	3.5	2.67	35	2.11	33.6	5.78	2.48	0.428

CON LOS MISMOS DATOS EXPERIMENTADOS ES POSIBLE OBTENER VALORES PARA LA RELACIÓN  $\frac{\underline{m}^{2/3} \underline{t}^{1/6}}{\underline{h}_c^{1/2}} = \text{CONST.}$  YA QUE EL VALOR  $\underline{m}^{2/3} \underline{t}^{1/6}$  INCIDE DIRECTAMENTE SOBRE LA INTENSIDAD DE DIFUSIÓN  $\underline{I}$ .-



**TABLA II:** VALORES CALCULADOS CON LOS DATOS EXPERIMENTALES DE LA TABLA I PARA OBTENER LA RELACIÓN  $\frac{M^{2/3} T^{1/6}}{H_C^{1/2}}$

PH	Nº	$M^{2/3} T^{1/6}$	$H_C^{1/2}$	$\frac{M^{2/3} T^{1/6}}{H_C^{1/2}}$
4.0	1	3.07	8.5	0.36
	2	2.90	7.9	0.36
	3	2.69	7.2	0.37
	4	2.42	6.5	0.37
	5	2.12	5.7	0.37
7.0	1	3.50	8.56	0.41
	2	3.27	7.9	0.41
	3	2.97	7.3	0.41
	4	2.70	6.6	0.41
	5	2.38	5.8	0.41

**7 - INFLUENCIA DEL PH DE LA SOLUCIÓN SOBRE LA INTENSIDAD DE DIFUSIÓN Y EL POTENCIAL DE MEDIA ONDA.**

**A) EFECTO SOBRE LA INTENSIDAD DE DIFUSIÓN (ID)**

SE UTILIZARON SOLUCIONES CON IGUAL CONCENTRACIÓN DE URANIO (VI), 0.21 M M, EN  $Na_2H_2ED$  0.1 M Y A DIFERENTES GRADOS DE ACIDEZ ENTRE PH 4.0 Y 8.0 .-

LOS VALORES OBTENIDOS PARA LA INTENSIDAD DE DIFUSIÓN SE DAN EN LA TABLA VIII; SE OBSERVA QUE A PARTIR DE PH 5 APROXIMADAMENTE SE PRODUCE UNA MAYOR DISMINUCIÓN DE LA INTENSIDAD DE DIFUSIÓN.

**B) EFECTO SOBRE EL POTENCIAL DE MEDIA ONDA (E<sub>1/2</sub>)**

CON SOLUCIONES SEMEJANTES A LAS ANTERIORES PERO DE MAYOR CONCENTRACIÓN, (URANIO (VI) 0.84 M M), SE EXPERIMENTÓ COMO AFECTA EL PH AL POTENCIAL DE MEDIA ONDA.

EL HABER EMPLEADO MAYOR CONCENTRACIÓN DE URANIO TIENE POR FINALIDAD, OBTENER UNA ONDA CON MENOR CORRIENTE RESIDUAL Y PENDIENTE MÁS PROLONGADA QUE PERMITA TOMAR UN MAYOR NÚMERO DE PUNTOS SOBRE ELLA.

EL MÉTODO GRÁFICO UTILIZADO, ES EL INDICADO EN EL PUNTO

A) DEL "ESTUDIO DE LAS CARACTERÍSTICAS DE LA REACCIÓN ELECTRÓDICA". LA APRECIACIÓN OBTENIDA EXPERIMENTALMENTE ESTÁ ENTRE 5 Y 10 MV.- EN CADA PUNTO DEL POTENCIAL APLICADO (E), SE TOMAN LOS CORRESPONDIENTES VALORES DE INTENSIDAD DE DIFUSIÓN POR LECTURA DIRECTA SOBRE LA ONDA POLAROGRAFICA Y LUEGO DE CALCULAR  $\text{LOG} \frac{i}{i_D - i}$ , SE REALIZA LA REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LOS MISMOS CON RESPECTO AL POTENCIAL. EL PUNTO EN QUE LA RECTA OBTENIDA CORTA AL EJE E, CORRESPONDE AL POTENCIAL DE MEDIA ONDA.- VER TABLA VIII Y FIGU. 1 A 5.-

TABLA III: SOLUCIÓN DE PH 4.0 .- VER REPRESENTACIÓN GRÁFICA EN FIG.1.

Nº	E(MV)	i (UA)	$i_D - i$	$\text{LOG} \frac{i}{i_D - i}$
1	345	0.64	2.24	- 0.55
2	355	0.88	2.00	- 0.36
3	365	1.16	1.72	- 0.17
4	375	1.40	1.48	- 0.03
5	385	1.68	1.20	0.15
6	395	1.96	0.92	0.33
7	405	2.28	0.60	0.58
8	415	2.52	0.36	0.84
9	425	2.64	0.24	1.04

TABLA IV: SOLUCIÓN DE PH 5.0 .- VER REPRESENTACIÓN GRÁFICA EN FIG.2.

Nº	E	i	$i_D - i$	$\text{LOG}(i/i_D - i)$
1	330	0.025	0.285	-1.06
2	340	0.05	0.26	-0.72
3	350	0.08	0.23	-0.46
4	360	0.11	0.20	-0.26
5	370	0.14	0.17	-0.09
6	380	0.175	0.135	0.11
7	390	0.205	0.105	0.29
8	400	0.235	0.075	0.50
9	410	0.260	0.05	0.72
10	420	0.280	0.03	0.97

TABLA V: SOLUCIÓN DE PH 6.0 .- VER REPRESENTACIÓN GRÁFICA EN FIG.3.

Nº	E	I	ID-I	Log (I/ID-I)
1	313	0.175	1.775	-1.01
2	323	0.300	1.600	-0.73
3	333	0.425	1.525	-0.55
4	343	0.575	1.375	-0.38
5	353	0.725	1.225	-0.23
6	363	0.900	1.05	-0.07
7	373	1.050	0.90	0.07
8	383	1.200	0.75	0.20
9	393	1.350	0.60	0.35
10	403	1.475	0.475	0.49
11	413	1.575	0.375	0.62

TABLA VI: SOLUCIÓN DE PH 7.0 .- VER REPRESENTACIÓN GRÁFICA EN FIG.4.

Nº	E	I	ID-I	Log (I/ID-I)
1	332	0.33	1.71	-0.72
2	342	0.45	1.59	-0.55
3	352	0.60	1.44	-0.38
4	362	0.78	1.26	-0.21
5	372	0.99	1.05	-0.03
6	382	1.14	1.90	0.10
7	392	1.29	1.75	0.24
8	402	1.44	1.60	0.38
9	412	1.56	1.48	0.51
10	422	1.68	1.36	0.67

TABLA VII: SOLUCIÓN DE PH 8.0 .- VER REPRESENTACIÓN GRÁFICA EN FIG. 5.-

Nº	E	i	ID-1	Log(i/ID-1)
1	342	0.14	0.64	-0.66
2	352	0.20	0.53	-0.44
3	362	0.26	0.52	-0.30
4	372	0.33	0.45	-0.14
5	382	0.40	0.38	0.02
6	392	0.47	0.31	0.18
7	402	0.54	0.24	0.35
8	412	0.58	0.20	0.46
9	422	0.62	0.16	0.59

**TABLA VIII: RECOMPILACIÓN DE INTENSIDADES DE DIFUSIÓN Y POTENCIALES DE MEDIA ONDA OBTENIDOS CON SOLUCIONES A DIFERENTES PH.**

Nº	1	2	3	4	5
PH	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0
ID(µA)	0.72	0.70	0.58	0.50	0.41
E½(V)	375	374	369	376	380

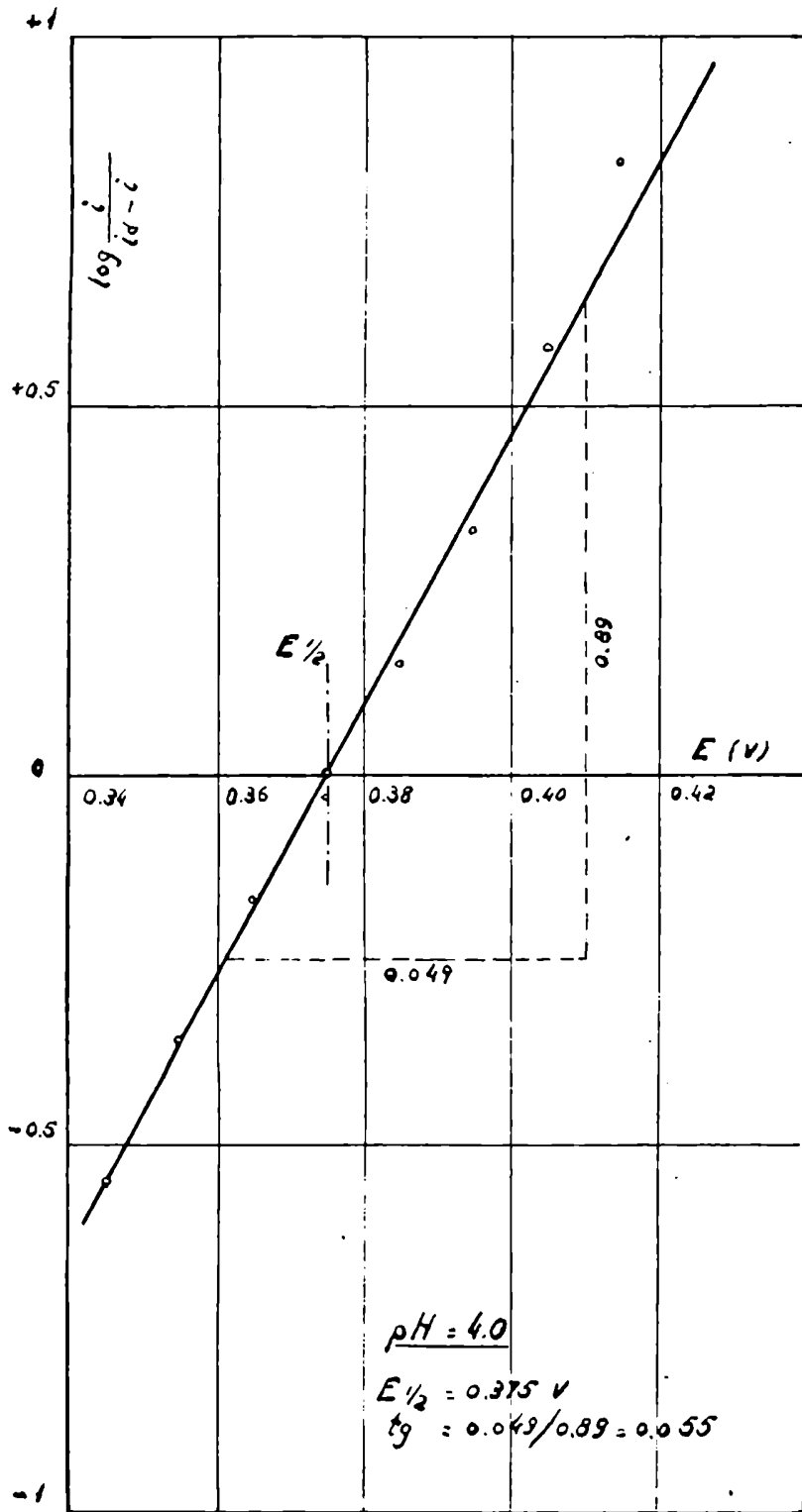


Fig. 1

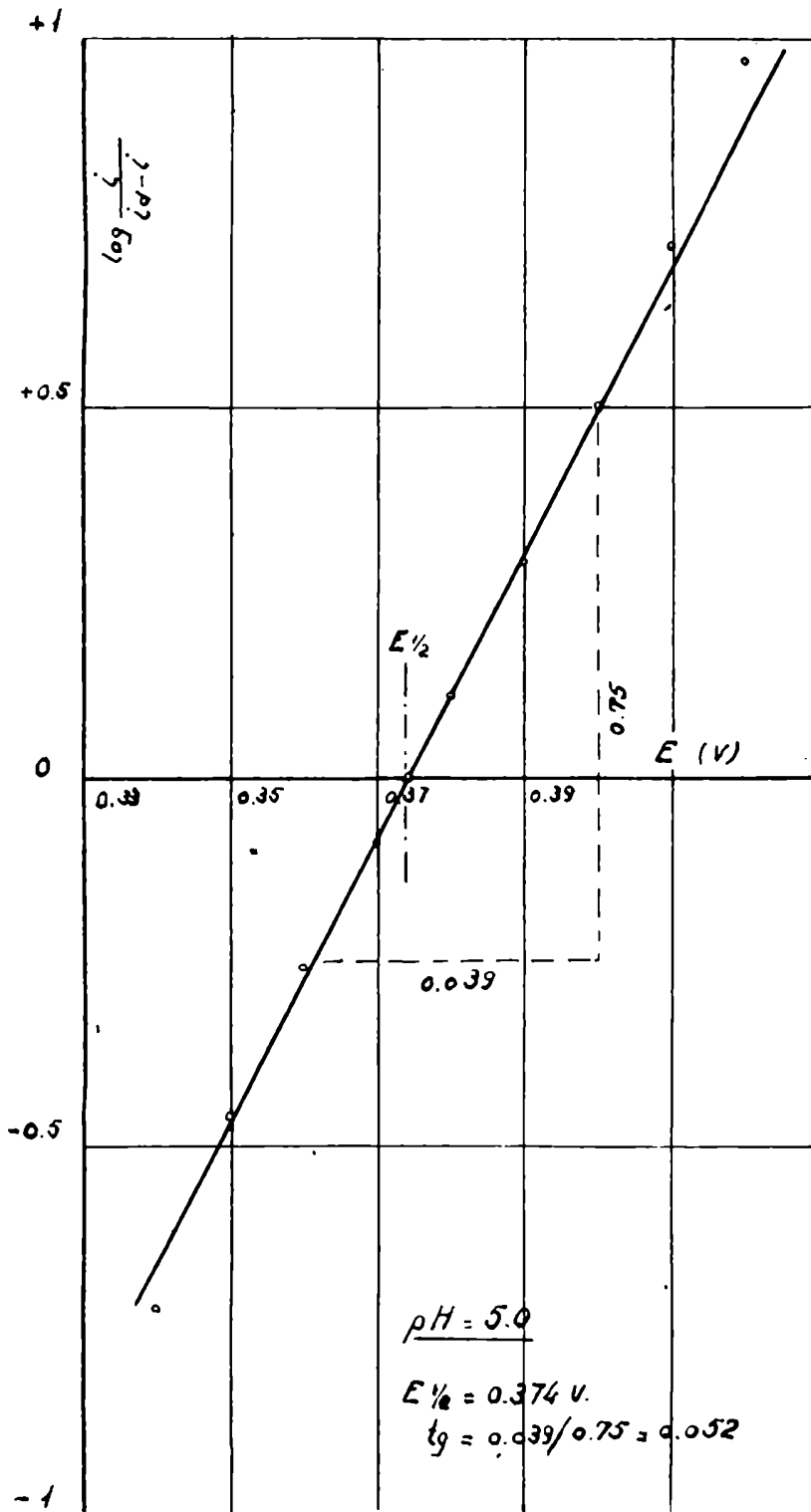


Fig. 2

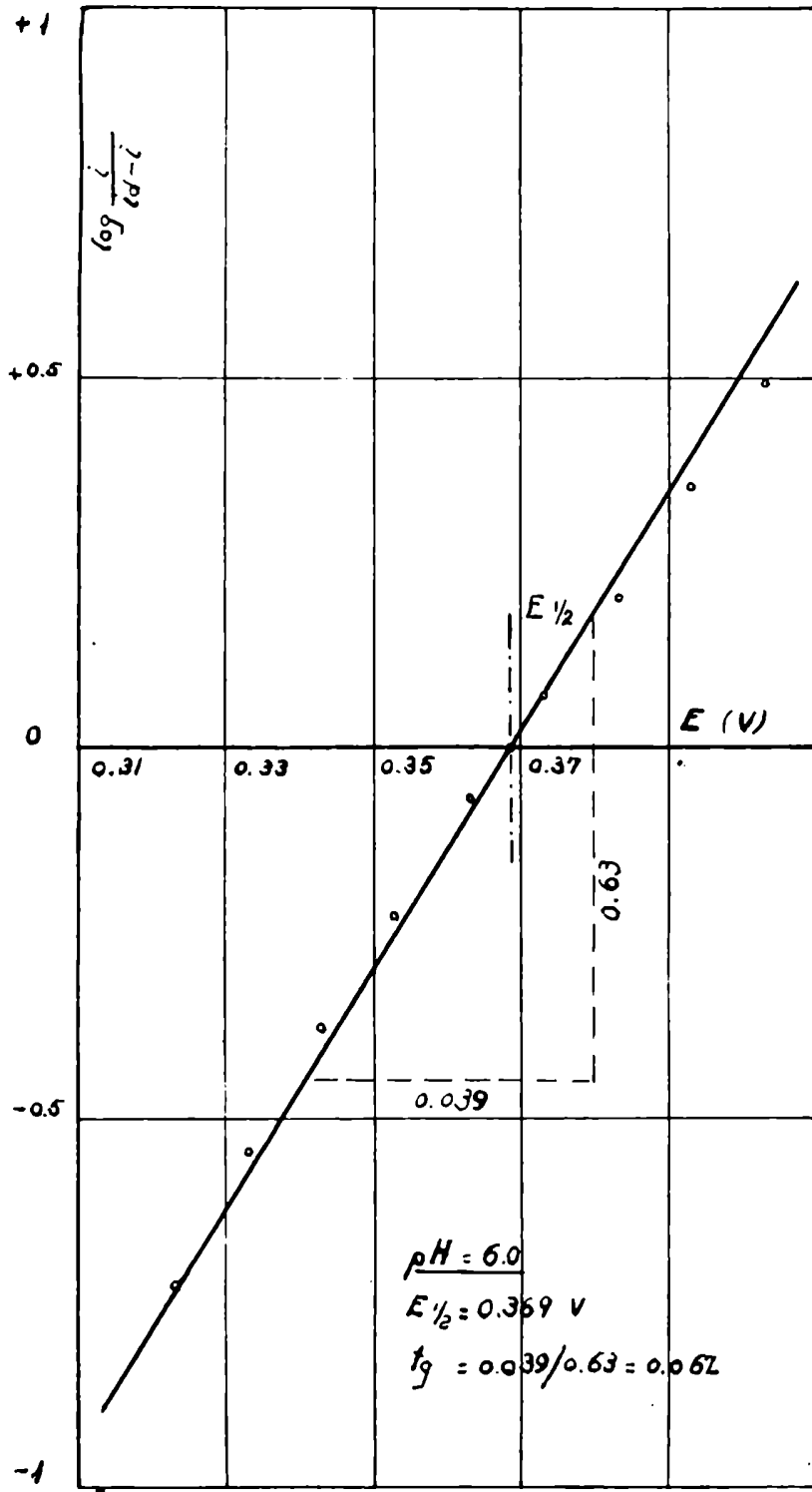


Fig. 3

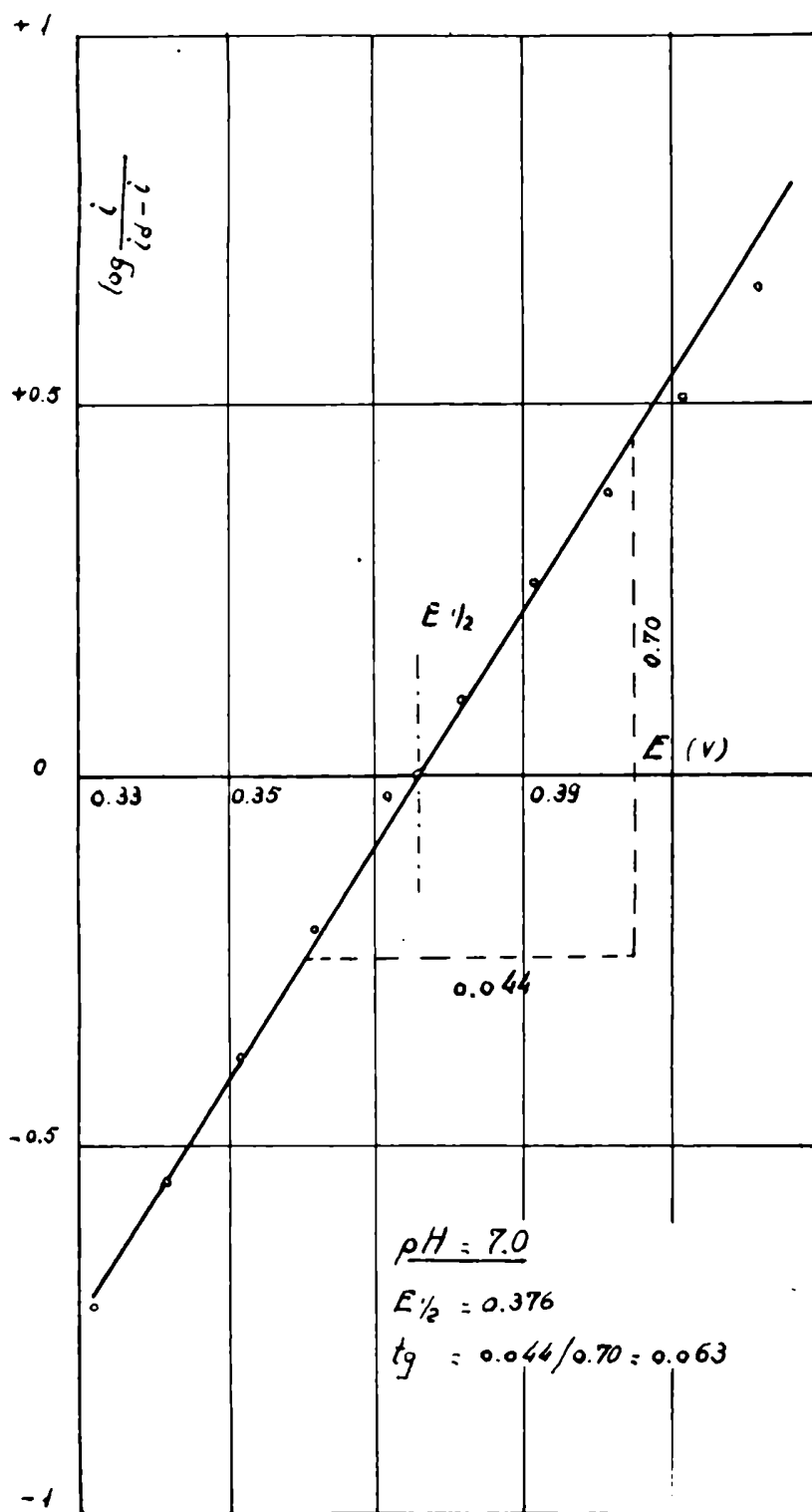


Fig. 4



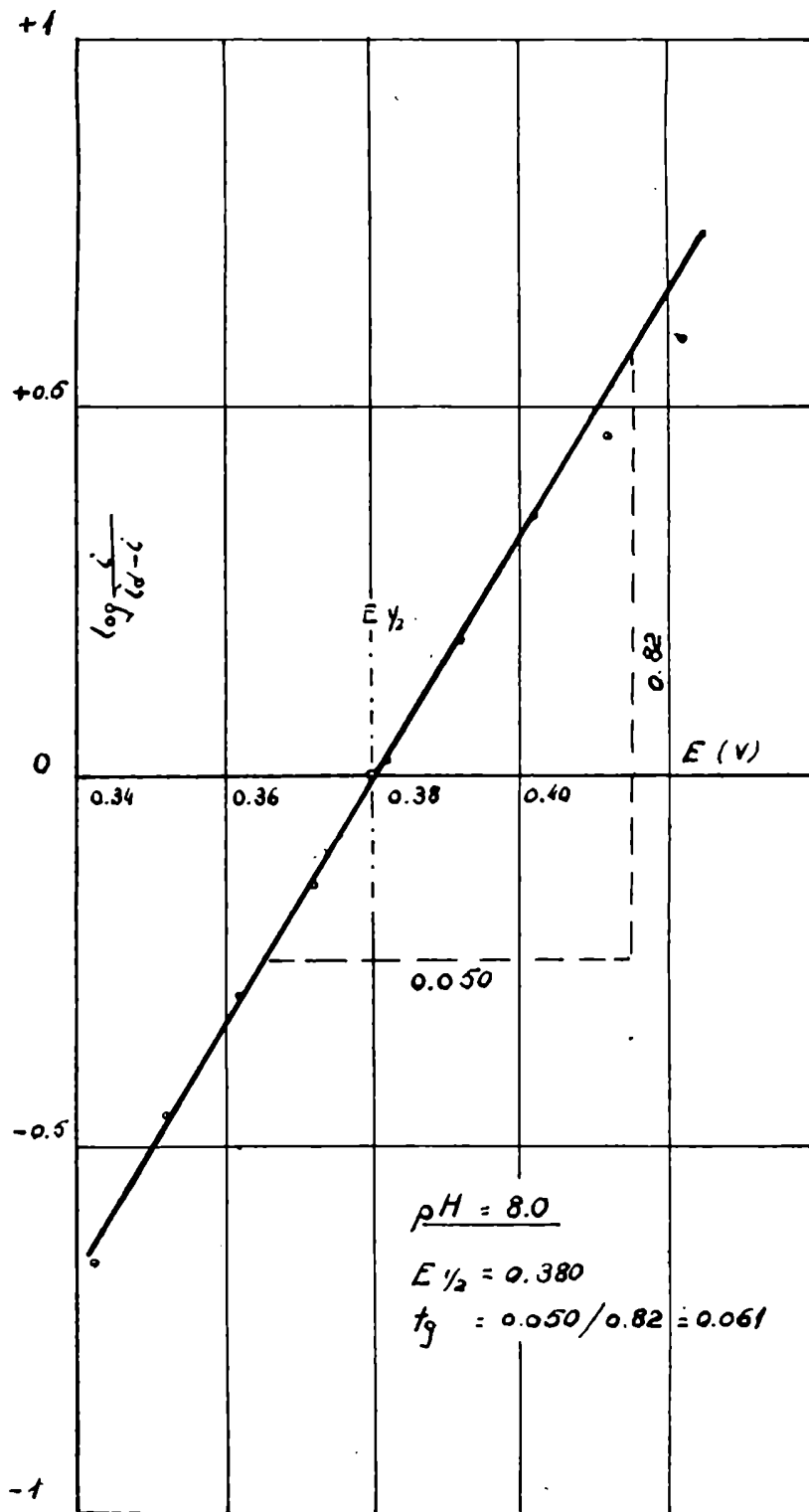


Fig. 5

**8 - DETERMINACIÓN DE LA REVERSIBILIDAD TERMODINÁMICA DE LA REACCIÓN ELECTRÓDICA**

DE LAS REPRESENTACIONES GRÁFICAS REALIZADAS EN EL PUNTO 7 PARA LA DETERMINACIÓN DE LOS POTENCIALES DE MEDIA ONDA (FIGS. 1 A 5), ES POSIBLE EXTRAER MAYOR INFORMACIÓN SI SE TIENE EN CUENTA QUE EL MÉTODO UTILIZADO ES EL MISMO QUE PARA LA DETERMINACIÓN DE LA REVERSIBILIDAD ( "ESTUDIO DE LAS CARACTERÍSTICAS DE LA REACCIÓN ELECTRÓDICA, PUNTO A").-

SI LOS PUNTOS REPRESENTADOS COINCIDEN CON UNA LÍNEA RECTA, TAL COMO OCURRE EN ESTA EXPERIENCIA, SE PUEDE PREDECIR QUE LA REACCIÓN ELECTRÓDICA ES REVERSIBLE TERMODINÁMICAMENTE.-

APLICANDO EL OTRO MÉTODO INDICADO EN B) SE CALCULA EN LAS ONDAS RESPECTIVAS LA DIFERENCIA  $E_2 - E_1 = -0.0564/n$  PARA CADA UNA DE ELLAS.- SE TOMA PARA ELLO EL VALOR DE  $E_2$  EN EL PUNTO CORRESPONDIENTE A  $i_{D_2}$  Y EL DE  $E_1$  EN  $i_{D_1}$  Y SE CALCULA LA DIFERENCIA ENTRE AMBOS.-

**TABLA IX: VALORES CALCULADOS PARA  $E_2 - E_1$  EN LAS ONDAS DE SOLUCIONES A PH 4 - 5 - 6 - 7 Y 8.-**

Nº	PH	$E_2 - E_1$
1	4.0	0.055
2	5.0	0.055
3	6.0	0.055
4	7.0	0.055
5	8.0	0.060

LA APRECIACIÓN LOGRADA GRÁFICAMENTE EN LA LECTURA DE POTENCIALES ES DEL ORDEN DE 5 m V Y LA BUENA CONCORDANCIA DE LOS DATOS OBTENIDOS PRESUPONE LA REVERSIBILIDAD DE LA REACCIÓN.-

**9 - DETERMINACIÓN DEL NÚMERO (n) DE FARADEOS REQUERIDOS POR ION DE SUSTANCIA REACCIONANTE**

SE CALCULA EL VALOR DE LA PENDIENTE PARA CADA RECTA REPRESENTADA EN LAS FIGS. 1 A 5 TOMANDO LOS DATOS NECESARIOS DIRECTAMENTE DEL GRÁFICO RESPECTIVO.-

EN LA **TABLA X** SE DAN LOS RESULTADOS EXPERIMENTADOS OBTENIDOS Y EL VALOR DEDUCIDO PARA n QUE, DEBIENDO SER SIEMPRE NÚMERO ENTE

RO, ES EVIDENTE QUE EN ESTE CASO SERÁ  $n = 1$ , SI SE CONSIDERA QUE EL VALOR TEÓRICO ES  $0.059/n$  Y LAS DESVIACIONES OBSERVADAS PARA LA PENDIENTE CAEN DENTRO DE LA APRECIACIÓN DEL MÉTODO.-

**TABLA X:** VALORES OBTENIDOS PARA LAS PENDIENTES DE LAS RECTAS CORRESPONDIENTES A FIGS. 1 A 5.-

Nº	PH	PENDIENTE
1	4.0	0.055
2	5.0	0.052
3	6.0	0.062
4	7.0	0.063
5	8.0	0.061

FINALMENTE, EL MÉTODO DEL PUNTO D) QUE EMPLEA DIFERENCIAS DE POTENCIALES ENTRE EL NACIMIENTO Y FINALIZACIÓN DE LA ONDA REFORZA LA VALIDAZ DEL DATO OBTENIDO ANTERIORMENTE PARA  $n$ .- TEÓRICAMENTE LA DIFERENCIA DE POTENCIALES  $\Delta E = - 0.1003/n$

**TABLA XI:** VALORES OBTENIDOS PARA  $\Delta E$  TOMADOS DE ONDAS CORRESPONDIENTES A SOLUCIONES DE PH 4 A 8 .-

Nº	PH	$\Delta E$
1	4.0	0.100
2	5.0	0.105
3	6.0	0.110
4	7.0	0.110
5	8.0	0.110

EN LA FIG. 6, SE OBSERVA EL ESQUEMA DE UNA ONDA POLAROGRÁFICA SOBRE LA QUE SE HIZO EL TRAZADO PARA LA DETERMINACIÓN DE  $\Delta E$ .

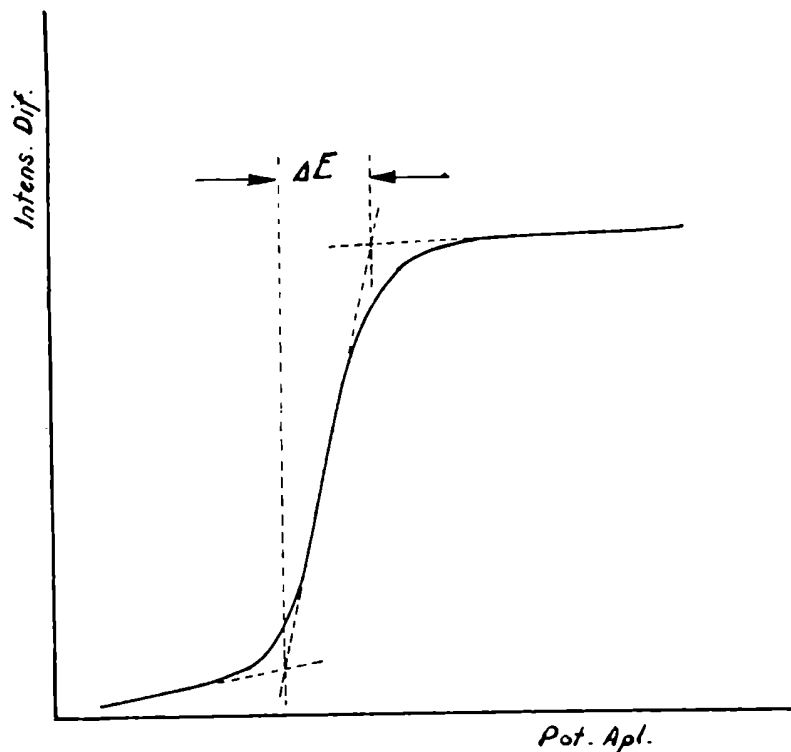


Fig. 6

**10 - DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL DE MEDIA ONDA REFERIDO A ELECTRODO DE CALOMEL SATURADO.**

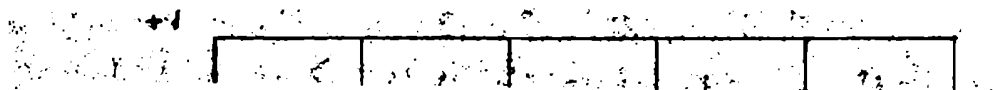
TODAS LAS DETERMINACIONES DE POTENCIALES DE MEDIA ONDA REALIZADAS AQUÍ, ESTÁN REFERIDAS A ELECTRODO DE MERCURIO; ES DECIR, SE HA UTILIZADO COMO ANODO UNA SUPERFICIE DE ESTE METAL.

PARA DETERMINAR EL POTENCIAL DE MEDIA ONDA DE LA REACCIÓN REFERIDO A ELECTRODO DE CALOMEL SATURADO, SE UTILIZÓ EL MISMO MÉTODO DE REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LOS  $\frac{I}{10^{-1}}$  CON RESPECTO AL POTENCIAL APLICADO E.

**TABLA XII:** VALORES CALCULADOS DEL POLAROGRAMA REALIZADO CON REFERENCIA A ELECTRODO DE CALOMEL SATURADO.- SOLUCIÓN DE URANIO (VI) EN  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ED}$  0.1 M A PH 5.0.- VER FIG. 7.-

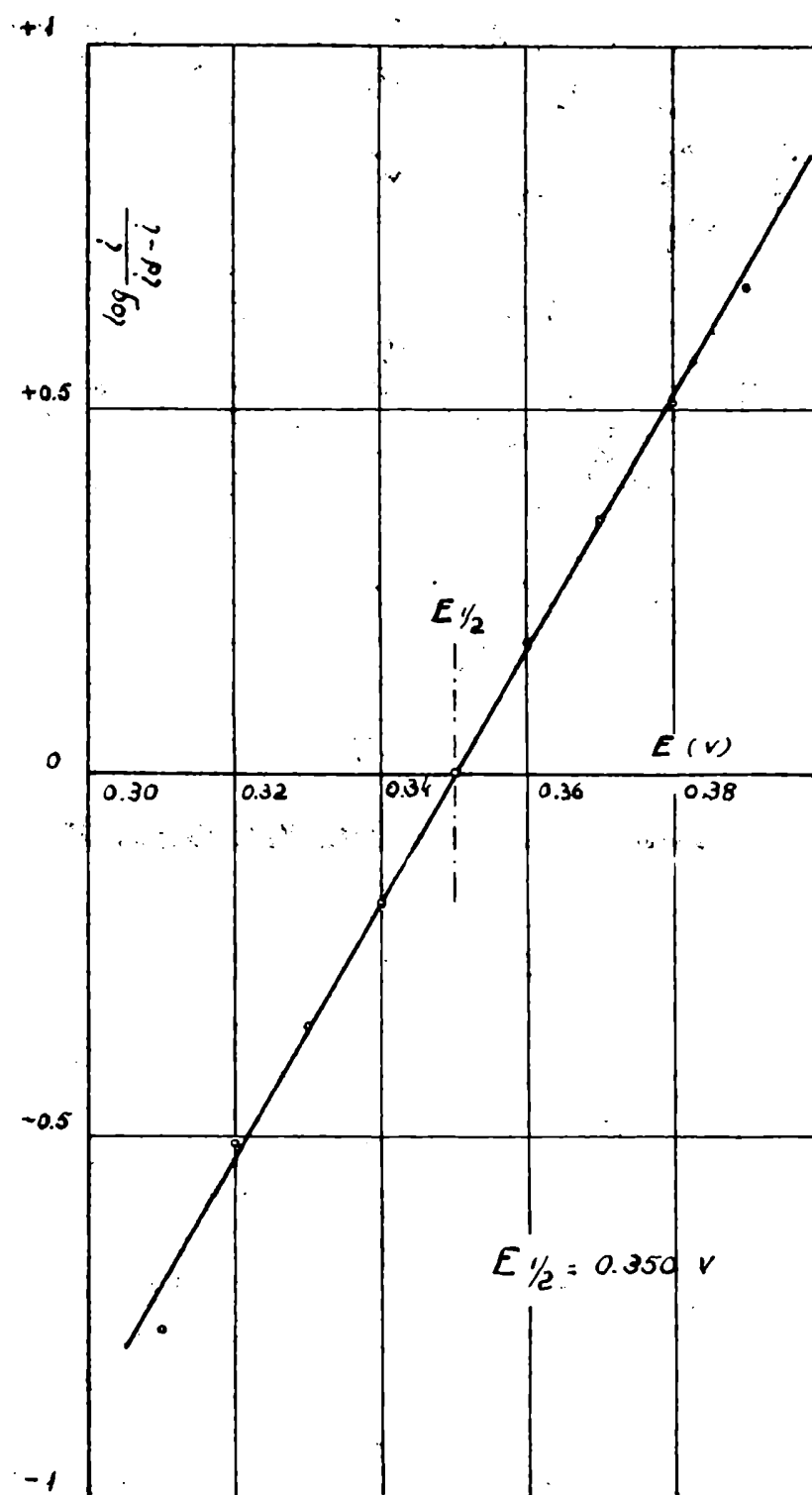
Nº	E(MV)	I(UA)	ID-I	$\text{Log } \frac{I}{I_0-I}$
1	300	0.06	0.62	-1.015
2	310	0.10	0.58	-0.768
3	320	0.16	0.52	-0.510
4	330	0.21	0.47	-0.350
5	340	0.27	0.41	-0.180
6	350	0.34	0.34	0
7	360	0.41	0.27	0.180
8	370	0.47	0.21	0.350
9	380	0.52	0.16	0.510
10	390	0.56	0.12	0.668
11	400	0.60	0.08	0.875

DE LA REPRESENTACIÓN GRÁFICA (FIG. 7) RESULTA  $E_{\frac{1}{2}} = 350$  MV (REFERIDO A E. C. S.).-



Nº	L (M.)	I (uA)	ID-I	LOG $\frac{I}{ID-I}$
1	300	0.06	0.62	-1.015
2	310	0.10	0.58	-0.768
3	320	0.16	0.52	-0.510
4	330	0.21	0.47	-0.350
5	340	0.27	0.41	-0.180
6	350	0.34	0.34	0
7	360	0.41	0.27	0.180
8	370	0.47	0.21	0.350
9	380	0.52	0.16	0.510
10	390	0.56	0.12	0.658
11	400	0.60	0.08	0.875

DE LA REPRESENTACIÓN GRÁFICA (FIG. 7) RESULTA  $E_{1/2} = 350$  MV (REFERIDO A E. C. S.).-



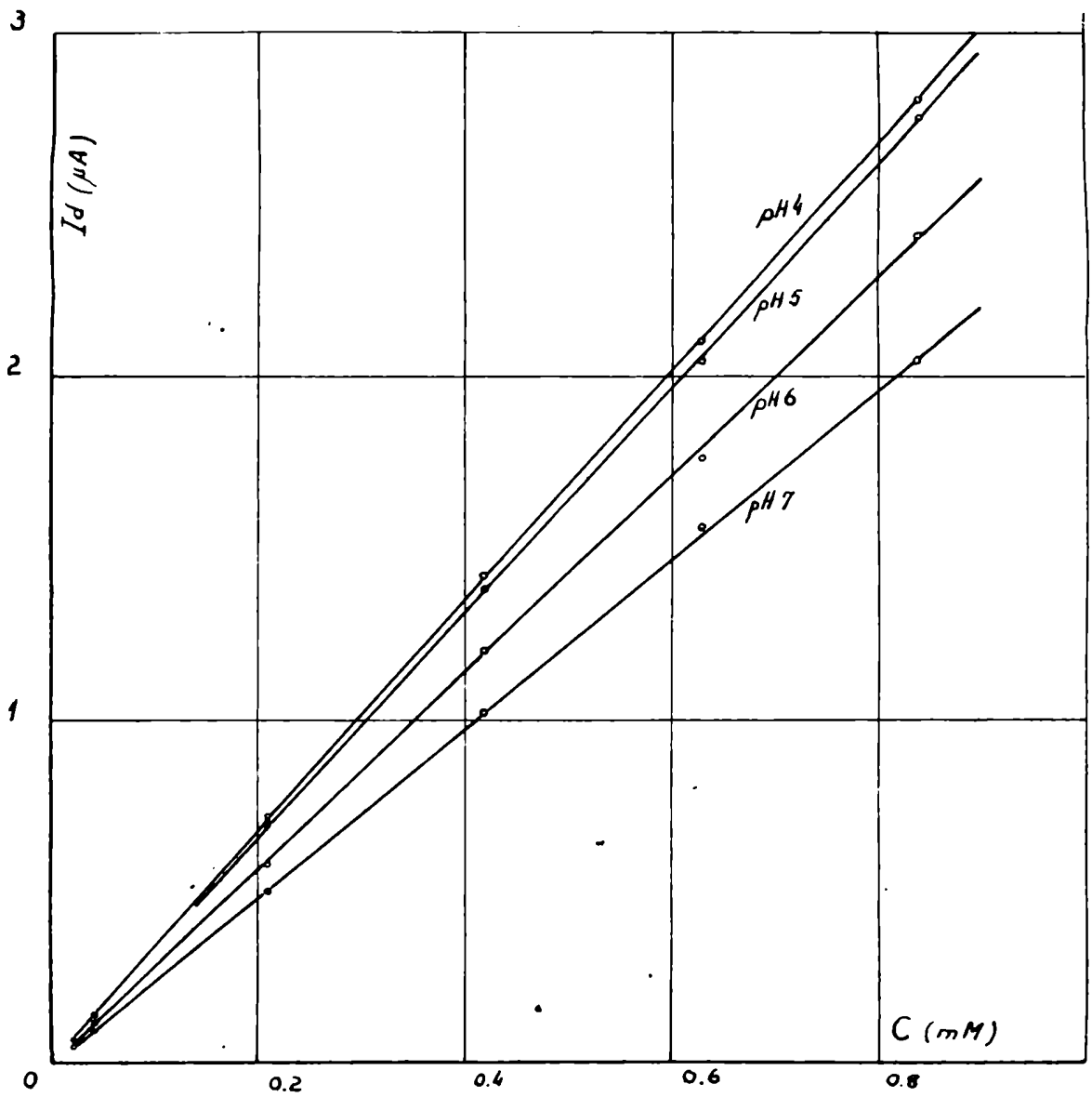


Fig. 8

**II - DETERMINACIÓN DE LA RELACIÓN  $I_D/C$  (INTENSIDAD DE DIFUSIÓN/CONCENTRACIÓN DE URANIO (VI)) A DIFERENTES GRADOS DE ACIDEZ.**

SE TOMÓ COMO VALORES EXTREMOS DE ACIDEZ PH 4.0 Y 7.0 DE SOLUCIONES 0.1 M DE SOPORTE Y CONCENTRACIONES DE URANIO (VI) ENTRE 0.021 Y 0.84 M M.-

AL IGUAL QUE LAS ANTERIORES DETERMINACIONES, SE TRABAJÓ CON SOLUCIONES A 20°C DE TEMPERATURA. LOS DATOS OBTENIDOS A DIFERENTES PH SON COMPARABLES ENTRE SÍ PUES SE UTILIZÓ EL MISMO MICROELECTRODO GOTERO DE MERCURIO. LOS RESULTADOS ALCANZADOS INDICAN, DENTRO DEL ERROR EXPERIMENTAL, UNA PERFECTA PROPORCIONALIDAD ENTRE LAS CONCENTRACIONES DE URANIO Y LAS CORRESPONDIENTES INTENSIDADES DE DIFUSIÓN, VALE DECIR, LA RELACIÓN  $I_D/C$  ES CONSTANTE PARA UN MISMO PH .- VER TABLA XIII .-

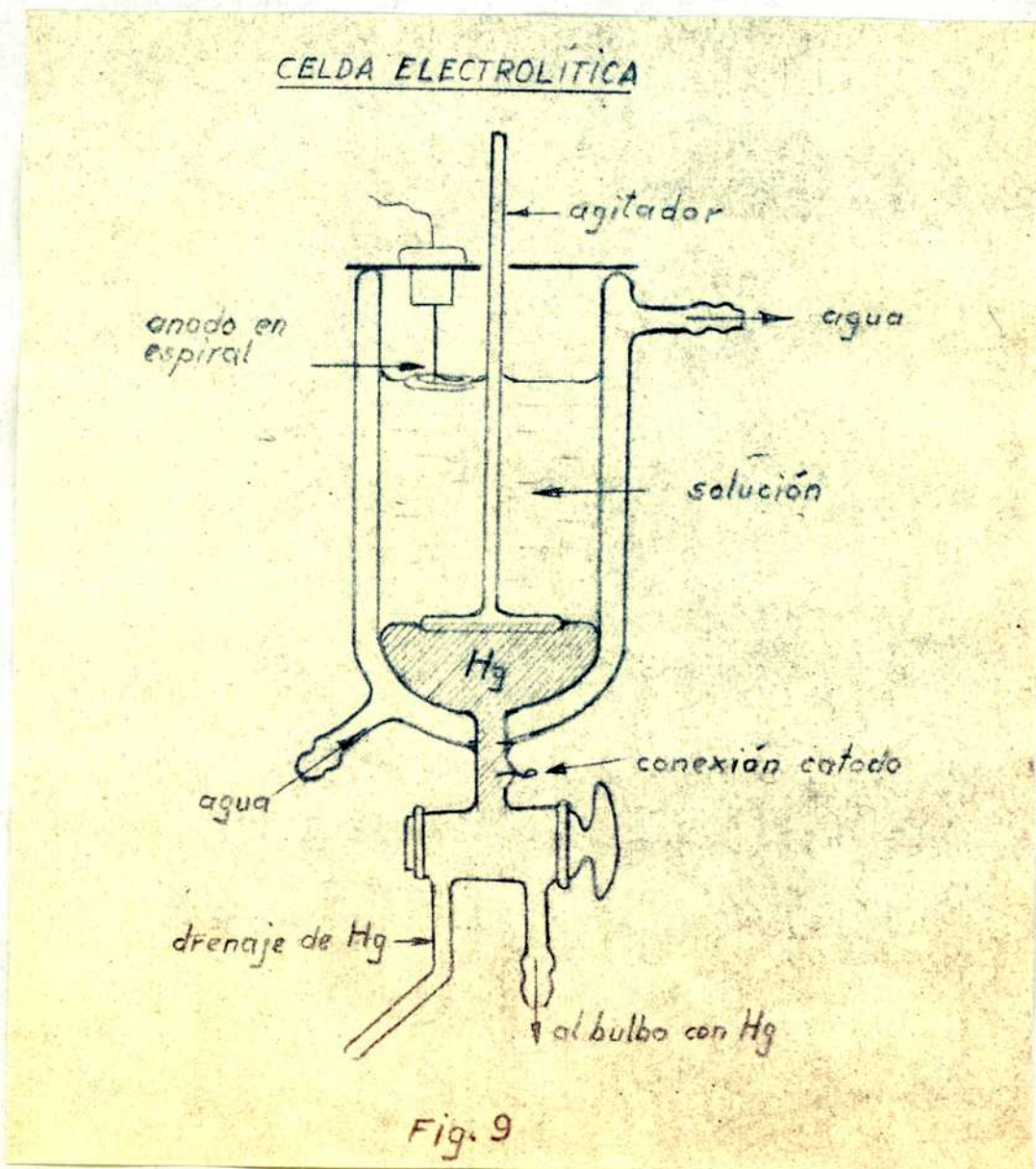
LA REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE  $I_D$  CON RESPECTO A  $C$  EN UN SISTEMA DE EJES ORTOGONALES Y PARA CADA PH, TAL COMO SE INDICA EN LA FIG. 8, RESULTA UNA LÍNEA RECTA.-

**TABLA XIII: VALORES DE  $I_D$  OBTENIDOS PARA SOLUCIONES DE DIFERENTES CONCENTRACIONES DE URANIO Y A DISTINTOS PH.-**

	Nº	C (MM)	$I_D$ (UA)	$I_D/C$
PH 4.0	1	0.021	0.07	3.33
	2	0.042	0.14	3.45
	3	0.210	0.72	3.43
	4	0.420	1.42	3.38
	5	0.630	2.10	3.34
	6	0.840	2.80	3.34
PH 5.0	1	0.021	0.07	3.33
	2	0.042	0.14	3.33
	3	0.210	0.70	3.33
	4	0.420	1.38	3.29
	5	0.630	2.04	3.24
	6	0.840	2.75	3.28



	Nº	C (mm)	I <sub>D</sub> (UA)	I <sub>D</sub> /C
PH 6.0	1	0.021	0.06	2.81
	2	0.042	0.12	2.86
	3	0.210	0.58	2.76
	4	0.420	1.20	2.85
	5	0.630	1.76	2.79
	6	0.840	2.40	2.85
PH 7.0	1	0.021	0.05	2.38
	2	0.042	0.10	2.38
	3	0.210	0.50	2.38
	4	0.420	1.02	2.43
	5	0.630	1.56	2.47
	6	0.840	2.04	2.43



**12 - EFECTOS DE LAS VARIACIONES DE CONCENTRACIÓN DEL SOPORTE.-  
DETERMINACIÓN DE LOS NÚMEROS DE COORDINACIÓN P Y Q DE LA ECUACIÓN  
QUÍMICA.-**

SE ENSAYÓ LA INFLUENCIA QUE PUEDE TENER LA VARIACIÓN DE CONCENTRACIÓN DEL SOPORTE SOBRE LA INTENSIDAD DE DIFUSIÓN Y EL POTENCIAL DE MEDIA ONDA.

SE MANTUVO CONSTANTE LA FUERZA IÓNICA (U) DE LA SOLUCIÓN EN EL VALOR 1 CON AYUDA DE PERCLORATO DE SODIO.- EL PH DE LAS SOLUCIONES SE REGULÓ EN TODOS LOS CASOS A 4.5.-

PARA EL CÁLCULO DE LA FUERZA IÓNICA DE LA SOLUCIÓN SE TUVO EN CUENTA LAS CONCENTRACIONES DE LOS DOS ELECTROLITOS QUE VARÍAN FUNDAMENTALMENTE, ES DECIR,  $\text{ClO}_4\text{Na}$  Y  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ED}$ .- ESTE ÚLTIMO SE CONSIDERÓ IONIZADO DE LA SIGUIENTE MANERA:



$$u = \frac{1}{2} \sum C V^2 = \frac{1}{2} \left[ (C V^2)_{\text{Na}^+} + (C V^2)_{\text{EDH}_2^{--}} + (C V^2)_{\text{H}^+} + (C V^2)_{\text{ClO}_4^-} \right]$$

LA CONCENTRACIÓN DE URANIO (VI) UTILIZADA FUÉ 0.0004 M Y DADA SU CONSTANCIA PARA TODAS LAS SOLUCIONES, NO SE TUVO EN CUENTA PARA EL CÁLCULO DE LA FUERZA IÓNICA.-

EN LA SIGUIENTE TABLA SE OBSERVAN LOS VALORES OBTENIDOS.

**TABLA XIV: VALORES DE  $I_D$  Y  $E_{\frac{1}{2}}$  OBTENIDOS CON SOLUCIONES QUE CONTIENEN IGUAL CONCENTRACIÓN DE URANIO, IGUAL PH, LA MISMA FUERZA IÓNICA Y DIFERENTES CONCENTRACIONES DE SOPORTE.-**

$\text{EDH}_2\text{HA}_2$	(M)	0.10	0.20	0.30
$\text{ClO}_4\text{Na}$	(M)	0.70	0.40	0.10
$E_{\frac{1}{2}}$	(mV)	421	420	418
$I_D$	( $\mu\text{A}$ )	1.40	1.40	1.40

ES NECESARIO ACLARAR QUE EL POTENCIAL DE MEDIA ONDA SE OBTUVO CON REFERENCIA A ELECTRODO DE MERCURIO Y POR LA DIFERENTE COMPOSICIÓN ELECTROLÍTICA DE LA SOLUCIÓN NO SON COMPARATIVOS LOS VALORES AQUÍ OBTENIDOS CON LOS CONSIGNADOS EN ANTERIORES EXPERIENCIAS. SE OBSERVÓ QUE LA INTENSIDAD DE DIFUSIÓN  $I_D$  SE MANTUVO CONS

TANTE Y EL POTENCIAL DE MEDIA ONDA NO VARÍA PARA CONCENTRACIONES DE SOPORTE ENTRE 0.1 Y 0.3 M.

DE ACUERDO CON LA DEDUCCIÓN TEÓRICA INDICADA EN EL PUNTO A) DEL "ESTUDIO DE LAS CARACTERÍSTICAS DE LA REACCIÓN ELECTRODICA", LA CONSTANCIA DE LOS POTENCIALES DE MEDIA ONDA A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE ELECTROLITO SOPORTE, INDICA QUE LOS NÚMEROS DE COORDINACIÓN P Y Q TIENEN IGUAL VALOR.-

**13 - LÍMITE MÍNIMO DE CONCENTRACIÓN DE URANIO (VI) QUE DA ORIGEN A UNA ONDA VALORABLE.-**

SE UTILIZARON SOLUCIONES PURAS DE SULFATO DE URANIO EN  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ED}$  0.1 M Y A PH 4.5.- LAS ONDAS OBTENIDAS CON SOLUCIONES DE 1  $\mu\text{g}/\text{ml}$  RESULTAN DE ELEVADA CORRIENTE RESIDUAL Y LA LECTURA SE HACE CON DIFICULTAD. PARA CONCENTRACIONES DE 2  $\mu\text{g}/\text{ml}$ , EN LAS MISMAS CONDICIONES ANTERIORES, SE OBTIENEN ONDAS REPRODUCIBLES QUE PUEDEN SER VALORADAS Y CUYA INTENSIDAD DE DIFUSIÓN ES DEL ORDEN DE 0.03  $\mu\text{A}$ .-

**14 - ENSAYOS DE DETERMINACIÓN DE URANIO EN SOLUCIONES MEZCLAS DE OTROS IONES.- ESTUDIO DE LAS INTERFERENCIAS.-**

OBSERVANDO EL COMPORTAMIENTO POLAROGRAFICO DE LOS ELEMENTOS INDICADOS EN LA TABLA XV, CUANDO SE ENCUENTRAN EN SOLUCIÓN 0.1 M DE  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ED}$ , SE DEDUCE LA POSIBILIDAD DE DETERMINAR URANIO (VI) EN PRESENCIA DE ALGUNOS DE ELLOS, DIRECTAMENTE.-

**TABLA XV - POTENCIALES DE MEDIA ONDA DE DIFERENTES ELEMENTOS EN SOLUCIÓN 0.1 M DE  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ED}$ , REFERIDOS A ELECTRODO DE MERCURIO.**

Nº	ELEMENTO	$E_{1/2}$ (PH 4.5)	$E_{1/2}$ (PH 6.0)
1	Cu	-0.25	-0.4
2	Fe	-0.25	-0.15
3	Zn	>-1.3	>-1.3
4	Sn	>-1.2	>-1.2
5	Cd	>-1.2	>-1.2
6	Sb	>-1.2	>-1.2

(CONTINUACIÓN TABLA XV)

Nº	ELEMENTO	$E_{\frac{1}{2}}$ (PH 4.5)	$E_{\frac{1}{2}}$ (PH 6.0)
7	Bi	-0.8	-0.8
8	V	>-1.0	>-1.0
9	Ti	-0.4	-0.6
10	Mo	>-1.0	>-1.0
11	Cr	-0.1	-0.1
12	Pt	-0.05	-0.05
13	Tl	-0.55	-0.55
14	Rh	>-1.0	>-1.0
15	Pb	-0.01	-0.01
16	Ni		
17	Co		
18	As		
19	Pb		
20	Hg		
21	Au		
22	Th		
23	Ge	NO DAN ONDA HASTA -1.2 VOLT	
24	Zr		
25	In		
26	Cs		
27	Ta		
28	W		
29	Ga		
30	As		
31	Be		

EN UN ENSAYO PREVIO, SE DEMOSTRÓ QUE ES POSIBLE DETERMINAR URANIO EN PRESENCIA DE CADMIO, COBALTO, NÍQUEL Y ZINC EN LA PROPORCIÓN 1/1000 (U/ME). LA ONDA POLAROGRAFICA OBTENIDA PERMITE DEDUCIR CON EXACTITUD LA CORRIENTE DE DIFUSIÓN DEL URANIO.- LAS CONCENTRACIONES EMPLEADAS FUERON: 500  $\mu$ g U Y 0.5 g DE G/ELEMENTO EN UN VOLUMEN DE 25 ML DE SOLUCIÓN 0.1 M DE  $Na_2H_2Ed$  A PH 4.5.- CON EL DOBLE DE CONCENTRACIÓN DE METALES, ES DECIR 1/2000, YA NO

ES PRACTICABLE ESTA DETERMINACIÓN SIN UNA SEPARACIÓN PREVIA DE LOS MISMOS.- ÉSTA SEPARACIÓN SE REALIZÓ ELECTROLIZANDO LA SOLUCIÓN CON CATODO DE MERCURIO, QUE POSIBILITA LA ELIMINACIÓN DE UN NÚMERO AÚN MAYOR DE ELEMENTOS PRESENTES EN CONCENTRACIÓN SUPERIOR A LA INDICADA ANTERIORMENTE, SIN DEPOSITAR EL URANIO.-

UN EJEMPLO DE LO EXPRESADO SON LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN LOS SIGUIENTES ENSAYOS:

A) SE EFECTUÓ LA DETERMINACIÓN DE URANIO EN UNA SOLUCIÓN QUE CONTENÍA 1.00 MG. DE U (VI) Y 0.1 g DE CADA UNO DE LOS SIGUIENTES ELEMENTOS: CU, FE, NI, CO, BI, HO, SN, ZN, CD Y AG, EN  $H_2SO_4$  0.1 N, SOMETIDA PREVIAMENTE A ELECTROLISIS CON CATODO DE MERCURIO DURANTE DOS HORAS A 2 A Y 10 V. LA SOLUCIÓN RESULTANTE FUÉ POLAROGRAFIADA EN  $Na_2H_2ED$  0.1 M Y ACIDEZ SULFÚRICA CORRESPONDIENTE A PH 4.5.-

URANIO AGREGADO : 1.00 MG

URANIO HALLADO : 1.01 MG

B) EN LUGAR DE UTILIZAR ACIDEZ SULFÚRICA 1.0 N PARA LA ELECTROLISIS, SE EMPLEÓ ÁCIDO PERCLÓRICO EN IGUAL CONCENTRACIÓN. SE DETERMINÓ URANIO EN UNA SOLUCIÓN QUE CONTENÍA 0.1 g DE CADA UNO DE LOS SIGUIENTES ELEMENTOS: CU - BI - PB, CD, AS, SN Y SB.- LAS CONDICIONES DE ELECTROLISIS Y POLAROGRAFÍA SON LAS MISMAS ANTERIORES.

URANIO AGREGADO : 1.00 MG

URANIO HALLADO : 1.03 MG

C) SE ENSAYÓ EL EFECTO QUE C/ELEMENTO POR SEPARADO PUEDE TENER EN LA DETERMINACIÓN DE URANIO.- LAS SOLUCIONES CONTENÍAN ANTES DE LA ELECTROLISIS 0.1 g DEL ELEMENTO EN CUESTIÓN Y 0.1 MG DE URANIO c/25 MG.-

**TABLA XVI:** SOLUCIONES DE URANIO CON INTERFERENCIAS EN RELACIÓN 1/1000 (U/INT.), ELECTROLIZADAS DURANTE 2 HS. ANTES DE LA DETERMINACIÓN POLAROGRAFICA.

Nº	ELEMENTO	U AGREGADO	U HALLADO
1	CU	100 ug	100
2	FE	100 ug	97.5
3	NI	100 ug	101.4
4	CO	100 ug	101.4

(CONTINUACIÓN TABLA XVI)

Nº	ELEMENTO	U ABREGADO	U MALLADO
5	Bi	100 ug	97.5
6	Mo	100 ug	102.5
7	Sn	100 ug	102.5
8	Zn	100 ug	100
9	Cd	100 ug	100
10	As	100 ug	102.5

DE LA TABLA XV, OBSERVANDO LOS POTENCIALES DE MEDIA ONDA, SE DEDUCE QUE TAMBIÉN HAY OTROS ELEMENTOS QUE PUEDEN PERTURBAR LA DETERMINACIÓN POLAROGRÁFICA DE URANIO. LA INTERFERENCIA PUEDE SER CAUSADA POR:

A) LA PROXIMIDAD DE LOS POTENCIALES DE MEDIA ONDA DEL URANIO Y DEL ELEMENTO EXTRAÑO (Ti - Cu - Fe - Te )

B) SIENDO EL  $E_{1/2}$  DEL ELEMENTO EXTRAÑO, MENOR QUE EL DEL URANIO, HAY UNA TOLERANCIA EN LA RELACIÓN DE CONCENTRACIONES (U/INT) QUE ESTÁ LIMITADA POR LAS CARACTERÍSTICAS DEL REGISTRO GRÁFICO DEL POLARÓGRAFO (CR - PT - PD).-

ES EVIDENTE ENTONCES, QUE CIERTOS ELEMENTOS DEBEN ESTAR AUSENTES DE LA SOLUCIÓN A POLAROGRAFIAR. PARA LA ELIMINACIÓN DE LOS MISMOS SE UTILIZA DEPOSICIÓN ELECTROLÍTICA SOBRE GATODO DE MERCURIO QUE, COMO SE VIÓ POR LOS RESULTADOS ANTES INDICADOS, ES SATISFACTORIA.

EN SOLUCIÓN 1 N DE ÁCIDO SULFÚRICO SE SEPARAN CUANTITATIVAMENTE POR ELECTROLISIS LOS SIGUIENTES ELEMENTOS: COBRE, NIE-  
RRO, COBALTO, NÍQUEL, ZINC, GALIO, GERMANIO, BODIO, PALADIO, PLATA,  
CADMIO, INDIO, ESTAÑO, IRIDIO, PLATINO, ORO, MERCURIO, TALIO, CRO-  
MO, MOLIBDENO, RENIO, BISMUTO, ARSÉNICO, SELENIO, TELURO, PLOMO,  
OSMIO Y POLONIO.- SON DEPOSITADOS PARCIALMENTE: MANGANESO, RUTENIO  
Y ANTIMONIO.- EL URANIO PERMANECE EN SOLUCIÓN PUES SOLAMENTE SE  
REDUCE HASTA TETRAVALENTE.- (12), (13), (14) Y (15).-

INFLUENCIA DE ANIONES SULFATO Y CLORURO SOBRE LA CORRIENTE DE DIFUSIÓN DEL URANIO EN SOLUC. 0.1 M DE  $\text{EDH}_2\text{Na}_2$

SI BIEN LA DETERMINACIÓN POLAROGRAFICA SE REALIZA EN MEDIO DE SULFATO, ES NECESARIO ENSAYAR COMO INFLUYEN DIFERENTES CONCENTRACIONES DEL MISMO SOBRE LA INTENSIDAD DE DIFUSIÓN DEL URANIO. EL MISMO ENSAYO SE REALIZÓ PARA CLORURO.

SE ENSAYARON SOLUCIONES A PH 4.5 QUE CONTENÍAN 5  $\text{mg}^{\text{U}}$ /100 ML EN 0.1 M DE  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ED}$  Y LOS ANIONES INDICADOS.-

TABLA XVII: INTENSIDAD DE DIFUSIÓN DEL URANIO EN PRESENCIA DE SULFATOS Y CLORUROS.-

Nº	U(mg/100 ML)	CLNA(mg/100 ML)	$\text{SO}_4\text{Na}_2$ (mg/100 ML)	ID(UA)
1	5.0	—	—	0.98
2	5.0	1000	—	0.98
3	5.0	—	1000	0.98
4	5.0	1000	1000	0.98

SE OBSERVA QUE LA INTENSIDAD DE DIFUSIÓN NO ES AFECTADA.

DETERMINACIÓN DE URANIO EN SOLUCIONES DE ATAQUE DE MINERALES.

EL MÉTODO UTILIZADO PARA UN PROCESO COMPLETO DE DETERMINACIÓN DE URANIO EN MINERALES, TAL COMO SE DETALLA MÁS ADELANTE, CONSISTE EN LA UTILIZACIÓN DE LA TÉCNICA ELECTROLÍTICA CON CATODO DE MERCURIO (SEPARACIÓN DE INTERFERENCIAS) Y POSTERIOR DETERMINACIÓN POLAROGRAFICA.

AL REALIZAR EL TRABAJO, SE TUVO EN CUENTA LA COMPOSICIÓN TOTAL DE LAS MUESTRAS PARA UN MEJOR ESTUDIO DE LAS INTERFERENCIAS NO DEPOSITABLES POR CATODO DE MERCURIO. TAL EL CASO DEL TITANIO, CUYA ONDA ESTÁ MUY PRÓXIMA A LA DEL URANIO Y APARECE SUMADA A ELLA EN SOLUCIONES DE PH CERCANO A 4.5.-

LOS COMPONENTES DE LAS MUESTRAS SEGÚN LO INDICAN LOS ESPECTROGRAMAS RESPECTIVOS SON: CONCENTRACIONES MAYOR DE 10%, SILICIO, ALUMINIO, HIERRO, COBRE Y CALCIO; ENTRE 1 Y 10%, SODIO, PLOMO,



TITANIO, MANGANESO Y PLATA; MENOR DE 1%, MAGNESIO, BARIO, NÍQUEL, BISMUTO, TORIO, BAHADIO, CIRCONIO, MOLIBDENO, CROMO, ARSÉNICO, ZINC BERILIO, BORO, SODIO Y TALIO.-

PARA SALVAR EL INCONVENIENTE DE LA INTERFERENCIA POR TITANIO SE REALIZARON VARIAS TENTATIVAS; Y SE TRATÓ DE EVITAR EN LO POSIBLE, LA INTRODUCCIÓN EN EL PROCESO DE UNA SEPARACIÓN DEL ELEMENTO.- EL ENSAYO DE DISTINTOS REACTIVOS CON EL OBJETO DE COMPLEJAR EL TITANIO Y DESPLAZAR SU POTENCIAL DE MEDIA ONDA, NO DIÓ RESULTADOS SATISFACTORIOS. (FOSFATO, FLUORURO Y PERÓXIDO DE HIDRÓGENO) SE MODIFICÓ LUEGO LA ACIDEZ DEL MEDIO Y SE OBSERVÓ UN DESPLAZAMIENTO DEL PÓTENCIAL DEL TITANIO HACIA VALORES MÁS NEGATIVOS A MEDIDA QUE AUMENTA EL PH DE LA SOLUCIÓN. A PH 6, LAS ONDAS DE URANIO Y TITANIO ESTÁN NÍTIDAMENTE SEPARADAS EN 0.2 V APROXIMADAMENTE.-

AL HACER EL ENSAYO A PH 6 CON SOLUCIONES DE ATAQUE DE MINERALES, SE OBSERVÓ QUE LOS DATOS OBTENIDOS PARA EL URANIO NO ERAN REPRODUCIBLES Y RESULTABAN SENSIBLEMENTE BAJOS.- ESTE ERROR ERA CAUSADO POR LA FORMACIÓN DE UN COMPUESTO COLOIDAL RESULTANTE DE LA REACCIÓN ENTRE TITANIO Y  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ED}$  AL PH DE TRABAJO. POR CALENTAMIENTO SE CONSIGUE DESTRUIR EL ESTADO COLOIDAL Y LOS POLAROGRAMAS DE LAS SOLUCIONES ASÍ TRAYADAS DIERON DATOS REPRODUCIBLES DE URANIO.-

EL MÉTODO COMPLETO, SE ENSAYÓ CON MUESTRAS DE MINERALES CUYO CONTENIDO DE URANIO (EXPRESADO COMO  $\text{U}_3\text{O}_8$ ) ERA CONOCIDO (1). SE PREPARÓ TAMBIÉN UNA MUESTRA SINTÉTICA DE COMPOSICIÓN APROXIMADA A LA INDICADA POR EL ANÁLISIS ESPECTROGRÁFICO SEMICUANTITATIVO DE LOS MINERALES INDICADOS. LAS PROPORCIONES DE CADA ELEMENTO, FUERON: SI Y AL 20%; CA 10%; FE Y CU 5%; BI, CR, TL, PB, BA, TI, V, NA, NI Y MO 1%; ZR, MN, AS Y TH 0.1%. LA MEZCLA DE TODOS ELLOS, SE LLEVÓ A MUMOS SULFÚRICOS, SE TRATÓ LUEGO CON AGUA DESTILADA Y SE FILTRÓ. LA SOLUCIÓN SE LLEVÓ A VOLUMEN Y CON FRACCIONES ALÍCUOTAS, A LAS QUE PREVIAMENTE SE LES AGREGÓ UNA CANTIDAD CONOCIDA DE URANIO PATRÓN ( $\text{SO}_4 \text{UO}_2$ ), SE ENSAYÓ EL MÉTODO EN TODAS SUS ETAPAS.-

(1) LAS MUESTRAS DE MINERALES CON SUS RESPECTIVOS ANÁLISIS DE URANIO Y COMPOSICIÓN ESPECTROGRÁFICA SEMICUANTITATIVA, FUERON FACILITADOS POR LA SECCIÓN ANÁLISIS DE MINERALES DE LA DIVISIÓN QUÍMICA ANALÍTICA.- C.N.E.A.



EN LA TABLA XVIII SE RECOPILAN LOS RESULTADOS OBTENIDOS.

TABLA XVIII: RESULTADOS OBTENIDOS EN LA DETERMINACIÓN DE URANIO EN MUESTRAS DE MINERALES.

MUESTRAS	VOLUMÉTRICO	POLAROGRAFICO
1	0.36% U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0.35 - 0.36 - 0.36
2	0.39 "	0.37 - 0.38 - 0.38 - 0.36
3	0.80 "	0.79 - 0.79 - 0.78
4	0.98 "	0.95 - 0.96
5	0.70 "	0.67 - 0.68
6	0.42 "	0.41 - 0.41 - 0.40
7	0.54 "	0.52 - 0.51
8	2.0 mg U	1.85 - 1.92
9	4.0 "	3.80 - 3.88
10	4.0 "	3.75 - 3.85 (CONTIENE ADEMÁS: MO-
11	5.0 "	4.93 - 4.80 ZN - SB - TA Y SN(1%)
12	5.0 "	4.83 - 4.88 (CONTIENE ADEMÁS: HO-
13	6.0 "	5.9 - <u>5.5</u> - 5.85 <sup>GE</sup> - AS)
14	10.0 "	9.87 - 9.90
15	10.0 "	9.75 - 9.80 (CONT. ADEMÁS: CO-BE-
16	20.0 "	19.5 - 19.9 Au)
17	—	0.51 - 0.52 - 0.53 - 0.52
18	—	0.53 - 0.51 - 0.51
19	—	0.21 - 0.20 - 0.20 - 0.21
20	5.0 mg U	3.8
21	5.0 "	3.7
22	4.0 "	3.2

OBSERVACIONES: A PARTIR DE MUESTRA Nº 3 HASTA 16, CORRESPONDE A MUESTRAS SINTÉTICAS CON EL AGREGADO DE URANIO INDICADO EN CADA CASO.- Nº 20 - 21 Y 22, SON EJEMPLOS QUE INDICAN COMO INFLUYE LA PRESENCIA DEL COLOIDE DE TITANIO SIN CALENTAR.-

TÉCNICA PROPUESTA PARA LA DETERMINACIÓN DE URANIO EN MINERALES

**A - PREPARACIÓN DE LA MUESTRA.**

EL MINERAL SE MUELE Y SE CUARTEA APARTANDO LUEGO UNA FRACCIÓN DE APROXIMADAMENTE 10 G. SE PASA POR TAMIZ MALLA 100 (ESCALA TYLER) Y SE CONTINÚA MOLTIENDO CUALQUIER FRACCIÓN REMANENTE. SE SECA EN ESTUFA A 105-110°C DURANTE 1 HORA Y SE DEJA ENFRIAR EN DESECADOR.

**B - ATAQUE Y SOLUBILIZACIÓN.**

SE PESA UNA CANTIDAD DE MUESTRA TAL, QUE EN LA SOLUCIÓN FINAL PARA POLAROGRAFÍA HAYA UNA CONCENTRACIÓN APROXIMADA DE 50  $\mu\text{g}$  U/ML. SE ATACA CON ÁCIDO NÍTRICO CONCENTRADO Y CUANDO LA REACCIÓN CESA, SE CALIENTA LA SOLUCIÓN (PUEDE EMPLEARSE MEZCLA DE ÁCIDO NÍTRICO CON CLORHÍDRICO). LUEGO, POR CADA GRAMO DE MUESTRA, SE AGREGAN 2-3 ML DE ÁCIDO SULFÚRICO (1:1); 0.5-1 ML ÁCIDO PERCLÓRICO (CONCENTRADO) Y 1 ML DE ÁCIDO FLUORHÍDRICO. SE COMIENZA A CALENTAR A BAJA TEMPERATURA PARA FAVORECER EL DESPRENDIMIENTO DEL ÁCIDO HIDROFLUOROSÍLICICO Y EL EXCESO DE ÁCIDO FLUORHÍDRICO; SE AUMENTA LUEGO LA TEMPERATURA HASTA DESPRENDIMIENTO DE HUMOS SULFÚRICOS Y SE MANTIENE EN ESAS CONDICIONES UNOS MINUTOS. SE REPITE EL CALENTAMIENTO HASTA HUMOS LAVANDO PREVIAMENTE LAS PAREDES INTERIORES DEL VASO CON AGUA DESTILADA. SI FUERA NECESARIO, AGREGAR ÁCIDO FLUORHÍDRICO. SE DILUYE CON 20 - 30 ML DE AGUA Y SE CALIENTA. CUALQUIER RESTO DE MINERAL SIN ATAGAR SE FILTRA; SI ES BLANCO SE DESECA, SI ESTÁ COLOREADO ES NECESARIO FUNDIR CON CARBONATO DE SODIO.-

PARA LA FUSIÓN SE UTILIZA CÁPSULA DE PLATINO Y LOS PRODUCTOS QUE DE ELLA RESULTAN, SE DISUELVEN CON SOLUCIÓN DE NÍTRICO AL 10%. - DE SER NECESARIO, PUEDE REPETIRSE LA FUSIÓN.-

TODOS LOS LÍQUIDOS REUNIDOS DEL ATAQUE, SE EVAPORAN HASTA DESPRENDIMIENTO DE HUMOS BLANCOS, QUE DEBEN SER ELIMINADOS HASTA EL MÁXIMO POSIBLE SIN LLEGAR A SECO. LOS RESIDUOS SE DISUELVEN CON 50 ML DE AGUA DESTILADA Y 5 ML DE ÁCIDO SULFÚRICO (1:1).

**C - ELECTRÓLISIS CON CATODO DE MERCURIO.**

SE UTILIZA UNA CELDA DEL TIPO CORRIENTE CON ANODO DE PLATINO Y CATODO DE MERCURIO AGITADO SUPERFICIALMENTE. SE EMPLEA UNA DEN-

SIDAD DE CORRIENTE DE 1.5 A/ DM<sup>2</sup>. (GENERALMENTE SE RECOMIENDA 2 A Y 10 V, APROXIMADAMENTE). SE TRANSFIERE LA SOLUCIÓN A LA CELDA Y SE DILUYE CON AGUA DESTILADA HASTA UNOS 75 ML PARA QUE RESULTE UNA CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO 1 N. SE ELECTROLIZA DURANTE DOS HORAS Y LUEGO SE PASA LA SOLUCIÓN A UN VASO; SE CALIENTA HASTA TOTAL DESPRENDIMIENTO DE HUMOS SULFÚRICOS. LOS RESIDUOS SE TRATAN CON AGUA Y UNA O DOS GOTAS DE ÁCIDO SULFÚRICO.

#### D - DETERMINACIÓN POLAROGRÁFICA.

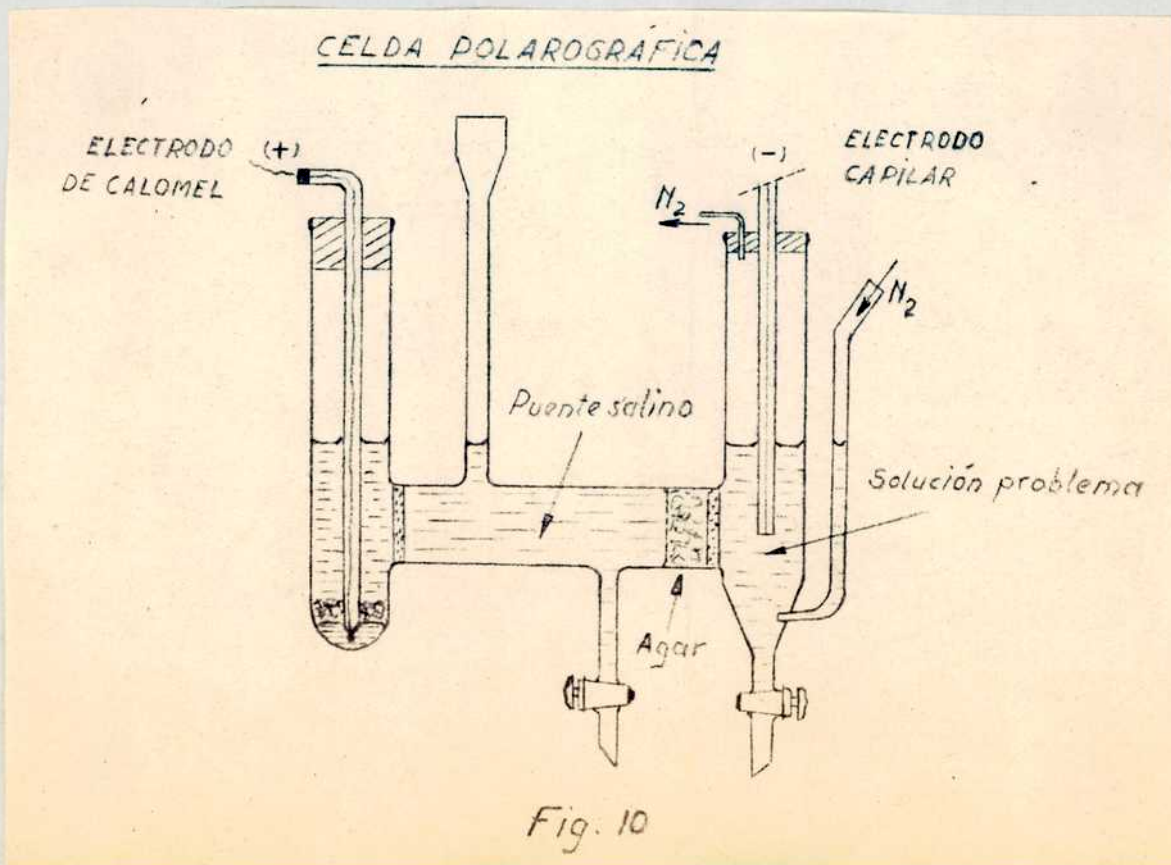
A LA SOLUCIÓN OBTENIDA SE LE AGREGA LA CANTIDAD  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ED}$  NECESARIA PARA LOGRAR UNA CONCENTRACIÓN FINAL 0.1 M.- SE AJUSTA EL PH A  $6 \pm 0.2$  Y SI SE OBSERVA TURBIDEZ, SE CALIENTA A TEMPERATURA ENTRE 60 Y 80 °C HASTA CONSEGUIR UNA SOLUCIÓN LÍMPIDA. LA APARICIÓN EN ESTE PUNTO DE UN PRECIPITADO BLANCO, NO ES UN INCONVENIENTE Y SU SEPARACIÓN ES INNECESARIA A NO SER QUE RESULTE MUY ABUNDANTE LA CANTIDAD FORMADA.

LA SOLUCIÓN SE LLEVA A VOLUMEN EN MATRAZ AFORADO Y SE REAJUSTA EL PH SI ES NECESARIO.

CON UNA FRACCIÓN ALÍCUOTA, SE REALIZA LA DETERMINACIÓN POLAROGRÁFICA EMPLEANDO LA TÉCNICA DEL AGREGADO DE SOLUCIÓN PATRÓN.

EL POTENCIAL DE MEDIA ONDA PARA EL URANIO ES DE -0.350 V. REFERIDO A ELECTRODO DE CALOMEL SATURADO.

SE UTILIZÓ UNA CELDA POLAROGRÁFICA DEL TIPO "H" SEMEJANTE A LA INDICADA EN FIG. 10.-



CONCLUSIONS

### CONCLUSIONES

- 1 - EL URANIO (VI) PRODUCE UNA ONDA POLAROGRAFICA DEFINIDA EN SOLUCIÓN 0.1 M DE  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ED}$  ENTRE PH 4 Y 8.
  - 2 - LA REACCIÓN ELECTRÓDICA CORRESPONDIENTE, ES TERMODINÁMICAMENTE REVERSIBLE. ASÍ LO DEMUESTRAN LAS REPRESENTACIONES GRÁFICAS DE LOS  $\frac{i}{i_D - i}$  CON RESPECTO AL POTENCIAL APLICADO, QUE DAN COMO RESULTADO UNA LÍNEA RECTA. SE CONFIRMA LA REVERSIBILIDAD, CON LA DETERMINACIÓN DE LA DIFERENCIA  $E_{\frac{1}{2}} - E_{\frac{1}{2}} = 0.056/n$ .
  - 3 - LA CORRIENTE ESTÁ ÍNTEGRAMENTE CONTROLADA POR LA DIFUSIÓN, PUES LA RELACIÓN  $i_D/nC$ , ES CONSTANTE PARA LOS LÍMITES DE PH CONSIDERADOS.
- LA REACCIÓN SE PRODUCE CON INTERCAMBIO DE UN ELECTRÓN POR MOL DE SUSTANCIA REACCIONANTE ( $n = 1$ ); ASÍ LO INDICAN LOS VALORES OBTENIDOS PARA  $\Delta E = -0.1003/n$  Y  $T_D = -0.0591/n$  .-
- 4 - EL POTENCIAL DE MEDIA ONDA CORRESPONDIENTE AL URANIO (VI) EN SOLUCIÓN 0.1 M DE  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ED}$  ES  $-0.350$  V CON RESPECTO A ELECTRODO DE CALOMEL SATURADO. SI BIEN, ESTE VALOR NO ES RIGUROSAMENTE EXACTO PUES ESTÁ AFECTADO POR LA CAÍDA DE POTENCIAL A TRAVÉS DE LA GELDA Y POR UN POTENCIAL NO DETERMINABLE DE CONTACTO LÍQUIDO - LÍQUIDO ENTRE LA SOLUCIÓN Y EL PUENTE SALINO, EL FACTOR DE CORRECCIÓN ES MENOR QUE LA APRECIACIÓN LOGRADA EN LA DETERMINACIÓN GRÁFICA. (PARA LA GELDA POLAROGRAFICA UTILIZADA, DE 340 OHMS DE RESISTENCIA, LA CORRECCIÓN ES DEL ORDEN DE UN MILIVOLT APROXIMADAMENTE).-
- ENTRE PH 4 Y 8, EL POTENCIAL DE MEDIA ONDA NO VARÍA; IGUALMENTE RESULTA CONSTANTE ANTE DIFERENTES CONCENTRACIONES DEL ELECTROLITO SOPORTE. ESTA CONSTANCIA INDICA QUE LOS NÚMEROS DE COORDINACIÓN P Y Q DE LA REACCIÓN ELECTRÓDICA, SON IGUALES.
- 5 - ENTRE PH 4 Y 5, LA INTENSIDAD DE DIFUSIÓN SE MANTIENE PRÁCTICAMENTE CONSTANTE Y LUEGO DISMINUYE A MEDIDA QUE AUMENTA EL PH.-
  - 6 - LA REACCIÓN ELECTRÓDICA ES APLICABLE AL ANÁLISIS CUANTITATIVO DE URANIO (VI) ENTRE PH 4 Y 8. LA RELACIÓN  $i_D/C$  SE MANTIENE CONSTANTE DENTRO DE CADA VALOR DE PH PARA LOS LÍMITES DE CONCENTRACIONES EXPERIMENTADOS.-
  - 7 - SE SUGIERE UN MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN POLAROGRAFICA DE URANIO EN MINERALES. PARA LA ELIMINACIÓN DE LAS INTERFERENCIAS SE

UTILIZA ELECTRÓLISIS CON CATODO DE MERCURIO Y LA SOLUCIÓN FINAL DEBERÁ SER 0.1 M EN  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ED}$  Y CONTENER LA ACIDEZ CORRESPONDIENTE A  $\text{PH } 6 \pm 0.2$ .←

EL ERROR DEL MÉTODO DEPENDE DE LA CONCENTRACIÓN DE UREA EN LA SOLUCIÓN A POLAROGRAFIAR. ES CONVENIENTE QUE LA MISMA NO BAJE DE 5  $\mu\text{g}/\text{mL}$  PUES CERCA DE ESTE LÍMITE SE TIENE UN ERROR EN EL ORDEN DEL 10%. SOLUCIONES MÁS CONCENTRADAS QUE 50  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , SE DETERMINAN CON UN ERROR MENOR DEL 5%.←

Библиография

- (1) M. J. CABELL - ANALYST 77, 859 (1952)
- (2) R. HARA Y P. WEST - ANAL. CHIM. ACTA 12, 285 (1955)
- (3) H. BRINTZINGER - G. HESSE - A. ANORG. CHEM. 242, 113 (1942)
- (4) A. SOUCHAY - ANAL. CHIM. ACTA 3, 252 (1959)
- (5) G. HALE - M. HALE - ANAL. CHEM. 24, 2015 (1952)
- (6) G. ONSTOTT - J. AM. CHEM. SOC. 74, 3773 (1952)
- (7) I. ISHIBASHI - BULL. INT. CHEM. RESEARCH, 34, 10, (1956)
- (8) L. KOLTHOFF - J. LINGANE - POLAROGRAPHY 1952
- (9) M. V. SUSIC - INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE PEACEFUL USE OF ATOMIC ENERGY - GENEVA (1955)
- (10) J. MILES - POLAROGRAPHIC TECHNIQUES (1955)
- (11) D. G. MUNRO - NATURE V. 180 N° 4585, 540 (1957)
- (12) ATOMIC ENERGY COMMISSION U.S.A. MANUAL OF ANALYTICAL METHODS FOR THE DETERMINATION OF U AND TH IN THEIR ORES. NEW BRUNSWICK LABORATORY. (1955)
- (13) J. A. MAXWELL - R. GRAHAM - CHEMICAL REVIEW 46, 471-98 (1950)
- (14) H. JOHNSON - I. PARKS - ANAL. CHEM. 20, 148 (1948)
- (15) C. J. SANDRUCETTI - E. WILLY - A. CORI - A/CONF. 8/P/1005 ARGENTINA (1955).-