

Tesis de Posgrado

Anomalías en la dicromatometría de uranio

Toni, Jorge Ernesto Agustín

1960

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. 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. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Toni, Jorge Ernesto Agustín. (1960). Anomalías en la dicromatometría de uranio. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1047_Toni.pdf

Cita tipo Chicago:

Toni, Jorge Ernesto Agustín. "Anomalías en la dicromatometría de uranio". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1960.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1047_Toni.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

FCEN-BA. 7. 19. 3

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

ANOMALIAS EN LA

DIPLOMATOMETRIA DE URANIO

Jorge E. A. Toni

Resumen de Tesis presentada para optar al título
de Doctor en Química. (Orient. Q. Analítica)

1960

-Res. de Tesis: 1047

R. 1047

Cuando se determina uranio por titulación visual con dicromato de potasio existe desproporcionalidad entre los miligramos de uranio valorados y los mililitros de reactivo oxidante consumidos. El presente trabajo tiene como objetivo principal determinar la o las causas de dicha anomalía con la finalidad de llegar a un procedimiento que las evite, teniendo siempre como mira su aplicación a la etapa final de determinación, en el análisis de minerales de uranio. Con tal fin se han estudiado las etapas fundamentales de la dicromatometría de uranio: reducción, aereación, valoración, indicador. Para lo cual se ha trabajado en base a un plan en que se da especial atención al comportamiento del indicador (ácido difenilaminosulfónico) basándose en el uso de la potenciometría como método de referencia para la indicación real del proceso redox. Además se ha estudiado la etapa de aereación y la posibilidad de formación de uranio(III) al reducir con columna de plomo; completándose el estudio con la influencia, en la volumetría, de elementos que no se separan en el procedimiento analítico de minerales.

Por lo tanto los temas tratados son los siguientes:

- I- Comportamiento anormal del indicador ante ciertos factores.
- II- Valoración potenciométrica y estudio de la proporcionalidad.
- III- Estudio del proceso de aereación.
- IV- Posible formación de uranio(III) en la reducción con columna de plomo elemental.
- V- Influencia sobre la dicromatometría de uranio de elementos que no se separan en el método analítico de minerales.

El desarrollo de los temas mencionados ha permitido llegar a las siguientes conclusiones:

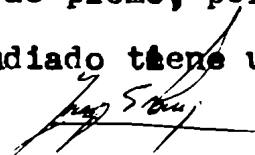
a- El responsable de la anomalía anotada es el indicador (ácido difenilaminosulfónico) ya que además de haberse demostrado que está afectado por ciertos factores (acidez, tiempo de contacto con el sistema en el curso de la valoración, titulación por retorno, empleo de drogas de distinto origen), si se lo reemplaza por la indicación potenciométrica, la desproporcionalidad desaparece.

b- Se han estudiado las condiciones operativas necesarias para la dicromatometría potenciométrica de uranio; estableciéndose para una concentración del agente oxidante del orden de 0,03 N y una aproximación de 0,2-0,3%. En estas condiciones y según el método propuesto en el presente trabajo se encuentra proporcionalidad entre los mg de uranio-ml de oxidante desde 10 mg de uranio en adelante.

c- Se ha demostrado la no influencia de la concentración de uranio en el tiempo de aereación, ya que experimentando con cantidades marcadamente diferentes y manteniendo constante el caudal de aire y la temperatura se requirió igual tiempo para la total oxidación del uranio(III) a uranio(IV).

d- Se ha podido confirmar por medio de técnicas potenciométricas y polarográficas la ausencia de uranio(III) en el reducido proveniente de la columna de plomo.

e- Al estudiar la influencia, en la volumetría, de elementos que no se separan en el método analítico de minerales; se observan anomalías con algunos elementos al usar columna de plomo, pero por el contrario con reductor de cinc ninguno estudiado tiene un marcado efecto.



FCEN-BA.

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

ANOMALIAS EN LA

DIPLOMATOMETRIA DE URANIO

Jorge E.A. Toni

Tesis presentada para optar al Título
de Doctor en Química. (Orient. Q. Analítica)

1960

TESIS: 1047

Previamente quiero hacer llegar mi mas profundo agradecimiento al Doctor Reinaldo Vanossi por la dirección general del trabajo; lo mismo que a los Doctores J.H. Capaccioli, C. Sambucetti y A. Gori por las sugerencias de valor brindadas durante el desarrollo del mismo.

Por último al Doctor J.M. Bach que colaboró a los fines de su presentación ante esta casa de estudios.

El presente trabajo fué realizado en la Comisión Nacional de Energía Atómica, a cuyas autoridades agradezco haber permitido su presentación como tesis doctoral.

- I N D I C E -

	Página
Introducción.....	1
Instrumental y útiles de trabajo.....	7
Reactivos.....	11
Métodos standard.....	16
<u>CAPITULO I</u> : COMPORTAMIENTO ANORMAL DEL INDICADOR ANTE CIERTOS FACTORES.....	17
Efecto de la acidez.....	20
Tiempo de contacto del Indicador con el sistema en el curso de la valoración...	21
Titulación por retorno.....	21
Empleo de drogas de distinto origen....	23
Influencia del ácido difenilaminosulfónico en la indicación potenciométrica..	23
<u>CAPITULO II</u> : VALORACION POTENCIOMETRICA Y ESTUDIO DE LA PROPORCIONALIDAD.....	25
Método para reductor de cinc.....	27
Método para reductor de plomo.....	27
Estudio de la proporcionalidad.....	28
Potenciometría a corriente constante..	30
<u>CAPITULO III</u> : ESTUDIO DEL PROCESO DE AEREACION.....	33
<u>CAPITULO IV</u> : POSIBLE FORMACION DE URANIO (III) EN LA REDUCCION CON COLUMNA DE PLOMO ELEMENTAL	35
Potenciometría.....	36
Polarografía.....	38

<u>CAPITULO V: INFLUENCIA SOBRE LA DICROMATOMETRIA DE URANIO DE ELEMENTOS QUE NO SE SEPARAN EN EL METODO ANALITICO DE MINERALES.....</u>	47
Conclusiones finales.....	50
Bibliografía.....	51

INTRODUCCION

El análisis de minerales de uranio constituye una de las funciones fundamentales de la División Química Analítica de la Comisión Nacional de Energía Atómica y si se considera la gran variedad de minerales existentes en la República Argentina y su complejidad, se explica la necesidad de disponer de métodos analíticos adecuados para cualquier circunstancia. Dentro de algunas variantes dependientes de la composición general del mineral se adoptan los métodos estandarizados del New Brunswick Laboratory de la Comisión de Energía Atómica de los Estados Unidos (1) en los que para concentraciones de uranio superiores al 2% (x) se usa como etapa final de determinación la volumetría de óxido-reducción. En aquellos métodos, antes de llegar a esa etapa, se separan los elementos interferentes por medio del sulfuro de hidrógeno y la subsiguiente extracción de cupferratos extraños, aplicándose en ciertos casos en que la composición lo requiere, la separación del grupo de los óxidos hidratados y la electrólisis con cátodo de mercurio (minerales ricos en metales pesados). El presente trabajo, como su título lo indica, tiene por finalidad

(x) En la C.N.E.A. se ha comprobado que estos métodos son aplicables desde concentraciones de 0.5%.

el estudio de la etapa final de determinación en el análisis de minerales de uranio, es decir la volumetría de óxido-reducción de dicho elemento para el caso en que se emplea dicromato de potasio. En líneas generales esta volumetría está basada en la reducción a uranio (IV) y la oxidación posterior a uranio (VI) por medio de reactivos oxidantes adecuados. Desde este punto de vista el uranio presenta tres estados de valencia de interés: U(III), U(IV), U(VI): además el potencial del sistema U(VI)/U(IV) es lo suficientemente bajo (0,33V) para favorecer el empleo de un número considerable de oxidantes.

La reducción del U(VI) (forma más estable) a estados de valencia inferiores puede realizarse por medio de diversos reductores (2) y de ellos, los más comunmente usados son las columnas reductoras tipo Jones y de estas la de amalgama de cinc y la de plomo elemental son las más aceptadas actualmente. Con el reductor de cinc se puede trabajar en medio sulfúrico, clorhídrico o perclórico aunque el más empleado es el primero; este reductor tiene el inconveniente de llevar el uranio (VI) a una mezcla de uranio (III) y uranio(IV). El uranio(III) es fácilmente oxidable por el aire mientras que el uranio(IV) es suficientemente estable (8). Por ello después de reducir con amalgama de cinc generalmente se aeréa la solución para tener así todo el uranio como tetravalente. En cambio con el reductor de plomo elemental el uranio(VI) pasa exclusivamente a uranio(IV). Durante mucho tiempo y actualmente algunos autores todavía lo dicen(9)

se mencionó la imposibilidad de usar medio sulfúrico con esta columna debido a la formación de sulfato de plomo que la inactiva, pero W. Cooke, F. Hazel y W. McNabb (10) demostraron que trabajando con una concentración de ácido clorhídrico no menor de 2.5 N se podía usar hasta una concentración de ácido sulfúrico 9 N sin que la reducción fuera afectada. También pueden ser usadas con este reductor soluciones perclóricas.

Entre los reactivos oxidantes más empleados en la valoración se pueden mencionar sulfato de cerio(IV), dicromato de potasio, permanganato de potasio y sulfato de hierro(III) (3) y en particular los dos primeros.

En el presente trabajo se dará especial atención al uso de dicromato de potasio como reactivo titulante por las ventajas prácticas que presenta: alta pureza de la droga, estabilidad de sus soluciones, menor costo.

La dicromatometría de uranio es una valoración indirecta ya que se basa en la oxidación previa del uranio reducido por medio del agregado de una sal de hierro(III) en exceso



y la posterior titulación del hierro(II) formado por el dicromato. En esta valoración se puede usar como indicador la difenilamina o el ácido difenilaminosulfónico, aunque actualmente se ha adoptado casi exclusivamente este último ya que el cambio de color en el punto final es mas neto (11).

Existen dos causas que justifican el uso del método indirecto: primero la lentitud de la reacción uranio(IV)-cromo(VI) a temperatura ambiente (4) y segundo la acción fuertemente catalizadora del ión ferroso en la oxidación de los indicadores mencionados por el dicromato de potasio a sus formas coloreadas (11), (12).

El uso de hierro(III) obliga a agregar en la titulación ácido fosfórico para complejarlo: además los iones nitrato deben estar ausentes ya que son una seria interferencia.

El interés en la realización del presente estudio de la volumetría de uranio, ha sido debido a la mención de ciertas anomalías en dicha valoración. En efecto en la primer Conferencia de Química Analítica en la Tecnología de Reactores Nucleares, realizada en noviembre de 1957 en Gatlimburg U.S.A. Rodden(13) y De Sesa(14) en trabajos independientes mencionan haber encontrado desproporcionalidad en la indicada volumetría de óxido-reducción entre los miligramos de uranio y los mililitros de reactivos gastados, acentuada especialmente para cantidades de uranio menores de 140 mg.

Rodden(13) ha hallado dichas anomalías experimentando tanto con dicromato de potasio como con sulfato de cerio(IV) y usando como reductor la columna de amalgama de cinc. Por su parte De Sesa(14) las confirma trabajando con dicromato de potasio y el mismo reductor, pero menciona no haber encontrado desproporcionalidad cuando la reducción se hace con plomo en medio perclórico y se valora con sulfato de cerio. Corresponde mencionar que B. Swinehart (15) expresa

la existencia de proporcionalidad (agente reductor columna de plomo en medio clorhídrico-sulfúrico y reactivo titulante sulfato de cerio(IV)) pero debe hacerse notar que sus experiencias han sido realizadas entre 189,6 y 554,7 mg de óxido de uranio (U_3O_8), o sea para cantidades mayores a las correspondientes a la zona en que la desproporcionalidad es perceptible.

Los tres autores mencionados hacen sus experiencias por medio de valoraciones visuales usando los indicadores clásicos para cada oxidante, es decir ferroína para cerio(IV) y ácido difenilaminosulfónico para dicromato de potasio.

Resumiendo, el objetivo principal del presente trabajo será determinar la o las causas de las mencionadas anomalías, con la finalidad de llegar a un procedimiento que las evite. Con tal fin se han estudiado las etapas fundamentales de la dicromatometría de uranio: reducción, aereación, valoración, indicador. Para ello se ha bosquejado un plan de trabajo en el que se da especial atención al comportamiento del indicador, basándose en el uso de la potenciometría como método de referencia para la indicación real del proceso redox. Además se ha estudiado la etapa de aereación y la posibilidad de formación de uranio(III) al reducir con columna de plomo, completándose el estudio con la influencia en la volumetría de elementos que no se separan en el procedimiento analítico de minerales.

Por lo tanto los temas a tratar son los siguientes:

I- Comportamiento anormal del indicador ante ciertos factores.

- II- Valoración potenciométrica y estudio de la proporcionalidad
 - III- Estudio del proceso de aereación.
 - IV- Posible formación de uranio(III) en la reducción con columna de plomo elemental.
 - V- Influencia sobre la dicromatometría de uranio de elementos que no se separan en el método analítico de minerales.
-

INSTUMENTAL Y UTILES DE TRABAJO

I) Potenciómetro: En todas las determinaciones ha sido usado un aparato de sistema a válvulas marca W.G.Pye & Co Ltda. Cambridge. El sistema de electrodos empleado está formado por uno de calomel (referencia) y una lámina de platino (indicador). Se prefiere la lámina a un trozo de alambre (menor superficie) para mejorar la fidelidad. Además periódicamente se lo trata con soluciones ácidas (ácido sulfúrico o clorhídrico) y básicas (hidróxido de sodio) incluyendo también a veces el flameado con llama de alcohol para eliminarle impurezas adsorbidas durante las experiencias.

Para la determinación del punto final se ha usado exclusivamente el método de la segunda derivada (22). Este es sumamente práctico ya que permite calcularlo analíticamente, haciendo innecesaria la representación gráfica. Además usando incrementos de 0,10 ml la titulación se hace rápidamente y los cálculos se reducen a simples diferencias. Un ejemplo tipo de las múltiples experiencias realizadas en este trabajo es el siguiente:

ml $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0,03 N	-mV	$\Delta E/\Delta V$	$\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2}$	
20,90	425			
21,00	438	13	4	
21,10	455	17	28	$V_{\text{pf}} = 21,20 + 0,1 \left(\frac{65}{65 - 90} \right)$
21,20	500	45	65	
21,30	610	110	-90	
21,40	630	20	-10	
21,50	640	10		

II) Potenciometría a corriente constante (Diferencial). Reilley, Cooke y Furman (35) que han estudiado detenidamente este método lo denominan polarografía derivativa pero Delahay (36) considera que es más correcto llamarlo potenciometría a corriente constante. Esta técnica consiste en sumergir en la solución a titular dos electrodos iguales

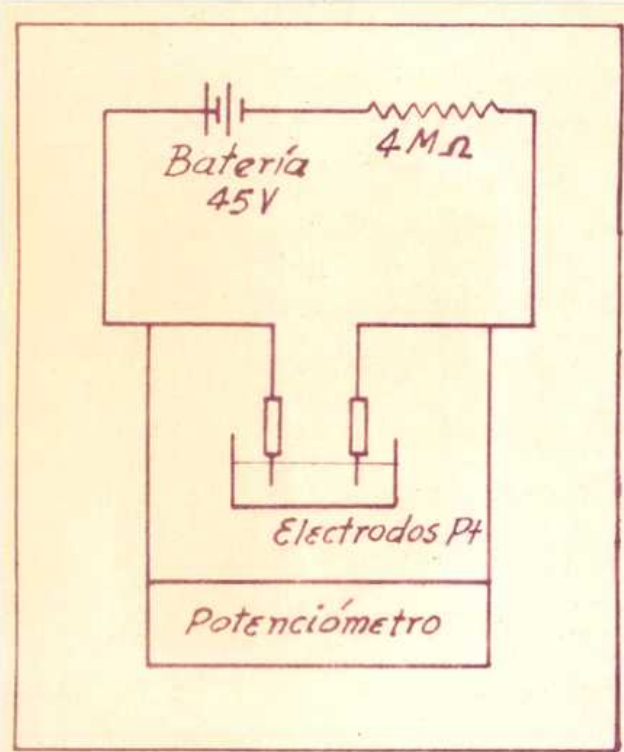


Figura 1-Diagrama del circuito para potenciometría a corriente constante.

através de los cuales circula una pequeña corriente (figura 1) a su vez estos electrodos están conectados a un potenciómetro que registra las diferencias de potencial durante la titulación. Si se representan los potenciales en función de los mililitros gastados se obtiene una curva con un máximo muy bien definido que corresponde al punto final (figura 2) (36).

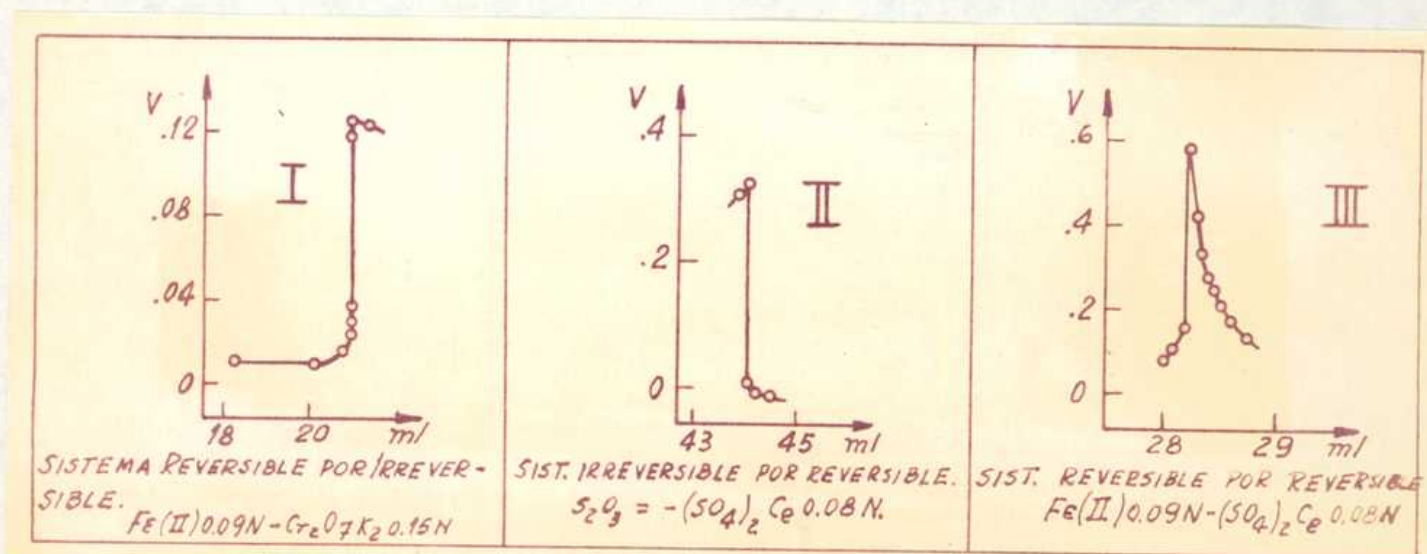
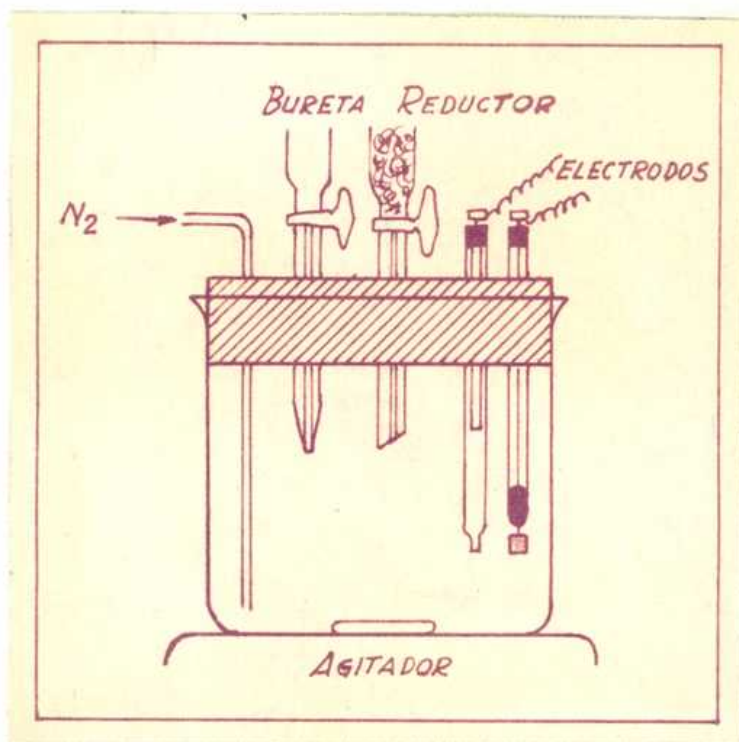


Figura 2-Curvas características de titulaciones potenciométricas a corriente constante.-

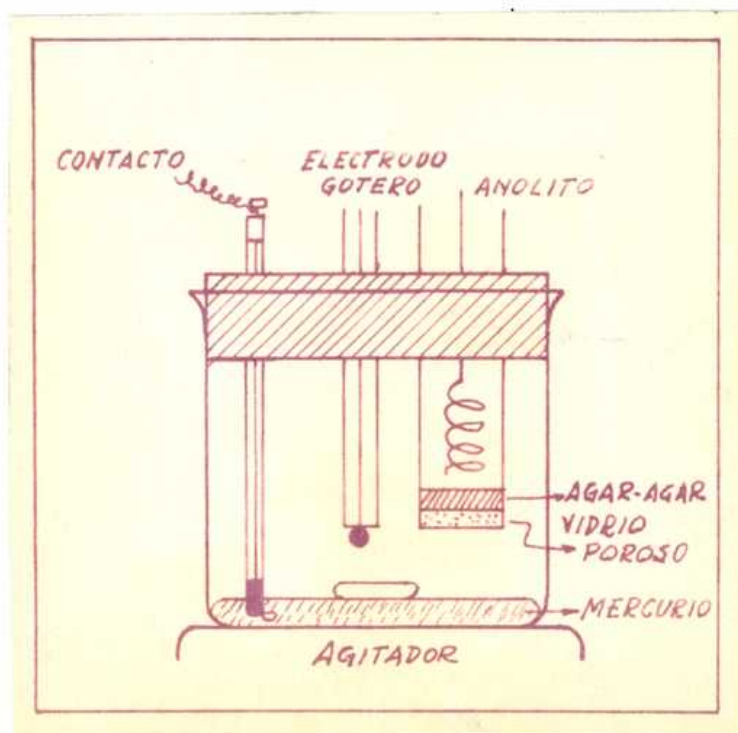
En las determinaciones realizadas, después de efectuar varias pruebas de orientación, se adoptó como electrodos dos placas de platino de 48 mm^2 de superficie y una corriente de 11,2 microamperios. Es interesante hacer notar la simplicidad de esta técnica ya que además de los elementos clásicos de la potenciometría sólo se necesitan una resistencia y una batería.

III) Cuba potenciométrica para la búsqueda de uranio(III) en el reducido con columna de plomo. El dispositivo está formado por un vaso de precipitados de 50 ml con un tapón de goma al que se le han hecho los orificios necesarios para poder colocar: los electrodos, el reductor, la bureta y el tubo para pasaje de nitrógeno.

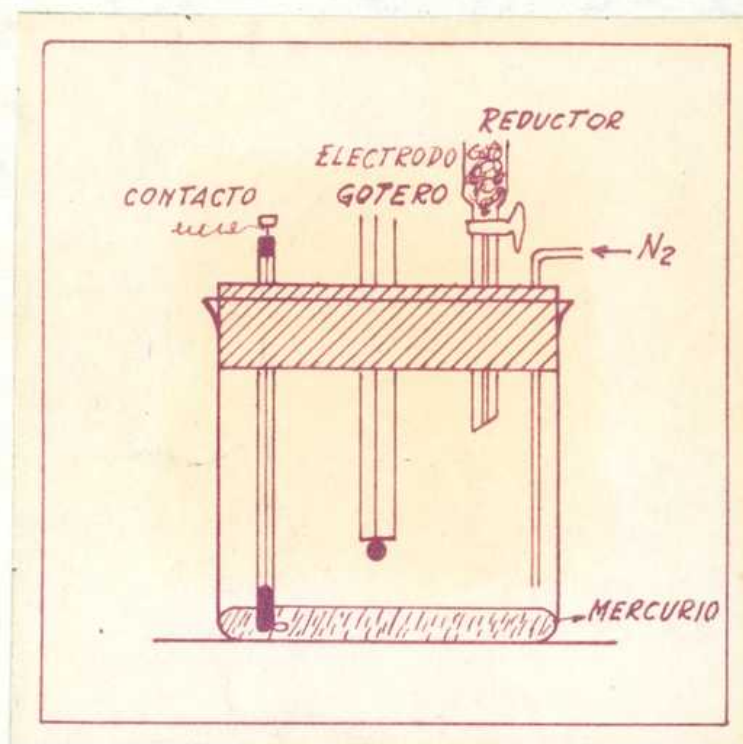


IV) Polarógrafo. Se ha utilizado un aparato de registro automático marca Tinsley modelo V722/14.

V) Cuba utilizada para la reducción electrolítica de uranio (34) adaptada para usarla también como cuba polarográfica. Consiste en un vaso de precipitados de 100 ml con un tapón de goma al que se le han hecho los orificios necesarios para poder colocar: el contacto correspondiente al depósito de mercurio, el electrodo gotero de mercurio y el receptáculo del anolito que consiste en un tubo de 15 mm de diámetro al que se le ha soldado en unos de los extremos una placa de vidrio poroso. El anolito es una solución de ácido perclórico 1 M. Durante la electrólisis el depósito de mercurio funcionará como cátodo, en cambio al efectuar los polarogramas se lo usará como electrodo de referencia (ánodo).



VI) Cuba polarográfica utilizada en la búsqueda de uranio(III) en la reducción con columna de plomo. El dispositivo consiste en un vaso de precipitados de 50 ml con un tapón de goma que posee los orificios necesarios para colocar: el contacto del depósito de mercurio, el electrodo gotero de mercurio, el reductor de plomo y el tubo para pasaje de nitrógeno.



VII) Columnas reductoras. El espacio ocupado por el agente reductor en las columnas utilizadas (cuya forma responde a los diseños clásicos) varía según la técnica utilizada; en el caso de métodos visuales las dimensiones son 17 mm de diámetro por 350 mm de alto y en los métodos potenciométricos 12 mm por 130 mm respectivamente.

REACTIVOS

VIII) Acido sulfúrico (d: 1,84)

IX) Acido nítrico (d: 1,40)

X) Acido clorhídrico (d: 1,19)

XI) Acido perclórico (d: 1,67)

XII) Acido fosfórico: (85%)

XIII) Solución de ácido sulfúrico al 5% V/V. Agregar 50 ml. de ácido sulfúrico (d: 1,84) a aproximadamente 800 ml. de agua. Dejar enfriar y diluir a un litro.

XIV) Solución de ácido clorhídrico aproximadamente 1 N. Diluir 83 ml de ácido clorhídrico (d: 1,19 a un litro.

XV) Mezcla sulfofosfórica (L:1). Mezclar 500 ml de agua con 350 ml de ácido fosfórico (85%) y 150 ml de ácido sulfúrico (d:1,84) Dejar enfriar. Se ha adoptado la dilución al medio para disminuir el ataque de los recipientes de vidrio en que se conserva.

XVI) Solución de cloruro de hierro (III) hexahidrato al 5% P/V. Disolver 5 g de cloruro de hierro (III) hexahidrato en aproximadamente 50 ml de agua a los que se ha agregado 1 ml de ácido clorhídrico (d: 1,19). Diluir a 100 ml.

XVIII) Solución de cloruro de hierro (III) hexahidrato al 10% P/V Disolver 10 g de cloruro de hierro (III) hexahidrato en aproximadamente 50 ml de agua a los que se ha agregado 1 ml de ácido clorhídrico (d: 1,19). Diluir a 100 ml.

XVIII) Solución de indicador "F" 0,01 M. Droga usada: sal de bario del ácido difenilaminosulfónico marca Fisher Peagent U.S.A. Preparación: 0,32 g de sal se tratan con 80 ml de agua, agregan 0,5 g de sulfato de sodio anhidro agitan y dejan una noche. Se filtra y la solución se completa a 100 ml.

XIX) Solución de indicador "M" 0,01 M. Droga usada: sal de sodio del ácido difenilaminosulfónico preparado en la División Química Orgánica de la Comisión Nacional de Energía Atómica por sulfonación de difenilamina de procedencia argentina. La sal fué purificada por extracción con metanol. Preparación: pesar 0,27 g de droga, disolver en agua y diluir a 100 ml.

XX) Solución de indicador "A" 0,01 M. Droga usada: sal de sodio del ácido difenilaminosulfónico preparada en la División Orgánica de la Comisión Nacional de Energía Atómica por sulfonación de difenilamina Merck (procedencia alemana). La sal fué purificada por extracción con metanol. Preparación: pesar 0,27 g de droga disolver en agua y diluir a 100 ml.

XXI) Solución de dicromato de potasio 0,03 N. Pesar 1,471g de dicromato de potasio patrón secado previamente a 120-140°C, disolver en la cantidad suficiente de agua y diluir a un litro en matraz aforado. Valorarlo potenciométricamente (método página 27) con respecto a óxido de uranio (U_3O_8) patrón primario

XXII) Solución de sulfato de cerio(IV) 0,03 N. Disolver 18,9 g de sulfato de cerio (IV) y amonio dihidratado en 500 ml de agua a la que se le ha agregado 30 ml de ácido sulfúrico (d: 1,84). Dejar la solución en reposo varias horas y si aparece un precipitado filtrar por placa de vidrio. Diluir a un litro en matraz aforado.

XXIII) Solución de ácido perclórico aproximadamente 1 M. Diluir 63 ml de ácido perclórico (d: 1,67) a un litro.

XXIV) Oxido uránico uranoso (U_3O_8). Patrón primario, preparado por la División Química Analítica de la Comisión Nacional de Energía Atómica.

XXV) Solución de sulfato de uranilo. Se han preparado soluciones de distinta concentración según las necesidades. En todos casos se procedió en la siguiente forma: disolver una cierta cantidad de óxido de uranio (U_3O_8) patrón primario en ácido nítrico diluido (1:10). Finalizada la disolución agregar 20 ml de ácido sulfúrico (d: 1,84) y calentar hasta desprendimiento de abundantes humos fulfúricos: dejar enfriar, lavar las paredes del vaso con agua y llegar nuevamente a humos. Repetir esta última operación y finalmente completar la solución al volumen de 1 litro en matraz aforado.

XXVI) Cloruro de uranilo. Disolver óxido de uranio (U_3O_8) patrón con ácido nítrico diluido (1:10) y terminada la disolución llevar tres veces a seco agregando ácido clorhídrico (d: 1,19). Tratar el residuo seco con ácido clorhídrico 0,5 M y precipitar con hidróxido de amonio en caliente. Después de filtrar y lavar con solución de cloruro de amonio 2% caliente, disolver el precipitado con ácido clorhídrico 0,5 M caliente y evaporar la solución a seco. Secar en estufa a

110°C hasta constancia de peso.

XXVII) Amalgama de Cinc. Disolver 95 g de cloruro de mercurio (II) con 750 ml de agua caliente conteniendo alrededor de 5 ml de ácido nítrico (d: 1,40). Enfriar la solución a temperatura ambiente y transferir a un frasco erlermeyer de paredes resistentes. Agregar 700 g de cinc malla de 0,84 mm de abertura (Nº 20 de la Standard Screen Scale) y agitar unos dos minutos. Lavar la amalgama varias veces con agua y otras tantas con solución sulfúrica 5%. Pasar la amalgama a la columna correspondiente. El reductor cuando no se usa se conserva cubierto de agua y antes de emplearlo se lo activa con el pasaje de solución sulfúrica 5%. Cuando es necesario se regenera la amalgama agitándola con hidróxido de sodio aproximadamente 1 N a 50-60°C durante unos 2-3 minutos, luego se lava con agua 5-6 veces y finalmente con ácido sulfúrico 5% 3-4 veces.

XXVIII) Plomo. Se usa plomo granulado de dimensiones tales que pase por malla de 0,84 mm de abertura (Nº 20 de la Standard Screen Scale) pero no por malla de 0,049 mm (Nº 100); cuando el reductor no se usa se lo mantiene en ácido clorhídrico 1 N que contiene aproximadamente 0,1% de hierro. Antes de ser usado se lava con cantidad suficiente de ácido clorhídrico 1 N para eliminar el hierro. La regeneración se realiza agitando el plomo con clorhídrico 1 N a ebullición durante 2-3 minutos. A continuación se lava abundantemente con agua.

MÉTODOS STANDARD

A continuación antes de tratar los temas correspondientes al presente trabajo se detallan los métodos standard para reductor de cinc amalgamando y de plomo, que se han tomado como base para el estudio de la dicromatometría con indicador.

A) Método para columna de cinc (1)

75 ml de solución de uranio 5% V/V en ácido sulfúrico se pasan por el reductor a un flujo de alrededor de 75 ml/minuto, cuidando que el nivel del líquido este siempre por encima de la superficie de la amalgama. A continuación se lava con 3 porciones de 30 ml de ácido sulfúrico 5% y luego con 3 porciones de 30 ml de agua. Después de aerear 15 minutos se agregan 20 ml de solución de cloruro de hierro (III) al 5%, 30 ml de mezcla sulfofosfórica (1:1) y 10 gotas de solución de difenilamino sulfonato de sodio 0,01 M. Se titula con dicromato de potasio 0,03 M.

B) Método para columna de plomo (10)

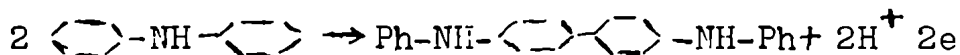
50 ml de solución de uranio 3 N en ácido clorhídrico y 0-9 N en ácido sulfúrico se pasan por el reductor a razón de 75 ml/minuto. A continuación se lava con 150 ml de ácido clorhídrico 1 N usando porciones pequeñas y cuidando que el nivel de la solución este siempre por encima por la superficie del reductor. antes de titular con dicromato de potasio 0,03 N se agregan 20 ml de solución de cloruro de hierro(III) al 5%, 30 ml de mezcla sulfofosfórica (1:1) y 10 gotas de solución de difenilaminosulfonato de sodio 0,01 M.

CAPITULO I

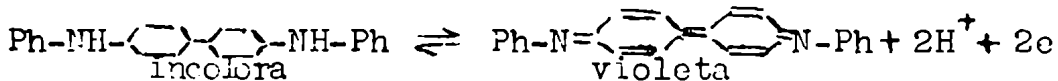
COMPORTAMIENTO ANORMAL DEL INDICADOR ANTE CIERTOS FACTORES

Kolthoff y Sarver (16) en un exhaustivo trabajo estudian la difenilamina y la difenilbencidina desde el punto de vista de indicadores de óxido- reducción. Estos autores tratan muy detalladamente su comportamiento, confirmando las reacciones que se producen en el punto final de una titulación y expresan una serie de conclusiones de gran interés (16), (17).

Si a una solución ácida de difenilamina se le agrega lentamente una solución de dicromato de potasio diluido (0,01 N) ésta se oxida cuantitativamente a difenilbencidina según la ecuación irreversible



La difenilbencidina incolora, que es sumamente insoluble, precipita y se mantiene en suspensión finamente dividida, pasando a la forma quinónica violeta por posterior agregado de dicromato de potasio



A su vez la difenilbencidina violeta se combina rápidamente con difenilbencidina no transformada para dar una meriquinona verde (compuesto molecular de difenilbencidina y difenilbencidina violeta) extremadamente poco soluble, por último la difenilbencidina violeta sufre una posterior oxidación por medio de una reacción irreversible. "Por lo tanto (usando las mismas palabras de los autores) los potenciales -----

Nota: En el presente trabajo los números romanos entre paréntesis corresponden a útiles, instrumental o reactivos.

observado en titulaciones directas dependen del tiempo que ha transcurrido durante la adición de oxidante, la temperatura, la acidez y la cantidad de exceso de oxidante. No obstante es posible obtener resultados reproducibles cuando la titulación se hace en condiciones similares".

Ademas en el sumario del trabajo anotan: "los resultados del estudio analítico no son muy satisfactorios desde el punto de vista estequiométrico porque deben ocurrir reacciones paralelas. la difenilbencidina y la difenilbencidina verde son muy debilmente solubles y la difenilbencidina violeta se descompone rápidamente, especialmente a baja acidez".

Un año después los mismos autores (12) proponen un nuevo indicador de óxido-reducción el ácido difenilaminosulfónico. Este presenta los mismos mecanismos de oxidación de la difenilamina pero tiene la ventaja de ser soluble en agua (grupo sulfónico) y poderse usar en presencia de tungsteno ya que la difenilamina y la difenilbencidina daban compuestos coloreados con este elemento. Su potencial es algo mayor del de los anteriores (18):

Difenilamina (difenilbencidina)	0,76	0,1 V	(pH:0)
Acido difenilaminosulfónico	0,85	V	"

Debe recordarse la influencia catalizadora que tiene el ión ferroc sobre el ácido difenilamino sulfónico. En efecto cuando a una solución de ácido difenilaminosulfónico se le agrega dicromato de potasio el tiempo que transcurre hasta aparecer el color de la forma oxidada es mayor al caso en que previamente se ha agregado una cierta

cantidad de hierro(II) en el que el viraje es instantaneo (12).

Las ventajas ya mencionadas del ácido difenilaminosulfónico son las causas de que actualmente sea el indicador adoptado en prácticamente todos los trabajos sobre dicromatometría de uranio.

PORTE EXPERIMENTAL

En el estudio del indicador con el deseo de obtener valores cuya comparación sea aceptable se ha seguido el siguiente criterio una cierta cantidad de uranio se reduce con una de las dos columnas según convenga y luego la solución reducida se lleva a volumen en matraz aforado. Las determinaciones se hacen sobre alícuotas, reproduciendo por medio del agregado de soluciones adecuadas, las condiciones de acidez y volumen correspondiente al uso de columna de cinc o de plomo (métodos standard A y B página 16). Con este sistema se consigue que las posibles fuentes de error, de los distintos pasos seguidos hasta obtener las soluciones a titular, graviten en igual forma sobre todas ellas; lo que no ocurriría si se trabajase por ejemplo sobre pesadas independientes de una droga de uranio. Por lo tanto los valores que se obtendrán serán comparativos, que es lo que interesa; sin conocerse exactamente el valor real del uranio.

Valiéndose de este procedimiento se ha estudiado el comportamiento del indicador en distintas condiciones para lo cual se ha tratado: el efecto de la acidez, tiempo de contacto del indicador con el sistema en el curso de la valoración, titulación por retorno, empleo de drogas de distinto origen e influencia de la indicación poten-

ciométrica.

Efecto de la acidez

Se ha podido comprobar la ~~gran influencia~~ que ejerce la acidez sobre el comportamiento del indicador: si ésta se aumenta paulatinamente, la reproducibilidad disminuye debido a que la observación del cambio de color se hace mas dificultosa y además es de observar que el punto final se adelanta (cuadro I)

Efecto de la acidez

Reductor de cinc		Reductor de plomo	
Acidez	ml $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$	Acidez	ml $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$
SO_4H_2 2N	20,28	ClH 3 N	10,09
SO_4H_2 5 N	20,28	ClH 3N- SO_4H_2 3N	10,02
SO_4H_2 9,7N	20,01	ClH 3N- SO_4H_2 6N	9,91
SO_4H_2 12 N	19,60 pf dudoso	ClH 3N- SO_4H_2 9N	9,83 9,68
		ClH 3N- SO_4H_2 2N	10,12
		ClH 3N- SO_4H_2 4N	9,97

(x) Los valores de acidez indicados en los cuadros corresponde a la que tendría la solución de uranio al pasar por la columna. Los ml corresponden a dicromato de potasio 0,03 N. Se han separado con línea doble experiencias diferentes (soluciones distintas).

Tiempo de contacto del indicador con el sistema en el curso de la valoración

También se pudo notar una marcada influencia del tiempo de contacto del indicador con el sistema, obteniéndose valores menores cuando su adición se realiza poco antes del punto final (Cuadro II).

Tiempo de contacto del indicador con el sistema

Cuadro II (x)			
Acidez		SO ₄ H ₂ 2 N	SO ₄ H ₂ 2 N
Agregado del indicador	antes de iniciar la valoración	9,68	4,86
	1 ml antes del punto final	9,51	4,72

Titulación por retorno

Al estudiar el comportamiento en titulaciones por retorno, se comprueba la necesidad de dejar actuar el exceso de dicromato de potasio unos quince minutos y la conveniencia de agregar el indicador después de dicho exceso (Cuadro IIIa y IIIb).

Al aumentar la acidez también se observan variaciones, aunque el cambio de color es neto en casos en que titulando directamente el punto final es dudoso (Cuadro IIIb).

Valoración por retorno

Cuadro IIIa		(x)
Acidez SO_4H_2 2N		
Valoración directa		10,10
Retorno r 5 min. des- pués de agregar el exceso	Indic. antes de la valoración	10,19
	Indic. después del exceso	10,15

Cuadro IIIb				(x)
Retorno después de 15 min. de agregar el exceso				
Indicador después del exceso				
Acidez	Técnica	ml $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$		
SO_4H_2 2 N	directo	10,10	4,60	
	retorno	10,10	4,65	
SO_4H_2 9,7 N	Directo	9,46 (o)		
	retorno	10,21		
ClH 2,5 N - SO_4H_2 7N	directo	9,83 (o)		
	retorno	10,21		
SO_4H_2 2 N	directo	10,20	20,13	
	retorno	10,21	20,03	

(o) punto final dudoso.

Empleo de drogas de distinto origen

Otra anomalía observada fué debida al uso de drogas de distinta procedencia. Utilizando el mismo sistema anotado, de trabajar con alícuotas, pudo establecerse que según la droga se obtenía un punto final distinto.

Se experimentó con las drogas "F"(XVIII), "M"(XIX) y "A"(XX) en tres medios diferentes, agregando en todos los casos la misma cantidad de indicador (10 gotas de solución 0,01 M) (Cuadro IV)

Empleo de drogas de distinto origen

Cuadro IV		(x)		
Acidez	Ind. "F"	Ind. "M"	Ind. "A"	
SO ₄ H ₂ 2N	10,13	9,99	10,01	
ClH 3N	10,20	10,05	9,99	
ClH ₃ N-SO ₄ H ₂ 3N	9,99	10,06	10,00	

Influencia del ácido difenilaminosulfónico en la indicación potenciométrica

Llegado a este punto del estudio del indicador se considera de importancia seguir potenciométricamente (19) una titulación visual, observándose que en la mayoría de los casos existe una cierta diferencia entre el punto final potenciométrico y el que corresponde al viraje del indicador. Estas diferencias varían según las condiciones de trabajo (agregado del reactivo, temperatura, acidez, etc.) pero

por lo general la indicación del indicador tiende a ser anterior. Además se ha observado que la presencia de indicador provoca una diferencia en el punto final potenciométrico; es decir, si dos soluciones idénticas se titulan potenciométricamente una con indicador y otra sin él, el salto potenciométrico no coincide y esta diferencia puede llegar hasta valores del 2%. Se ha comprobado por medio de blancos potenciométricos que estas diferencias no son debidas a un consumo de dicromato de potasio por el indicador (Cuadro V).

Influencia en la indicación potenciométrica

Cuadro V			
Acidez	Sin ind.	Ind. "F"	Ind. "M"
SO ₄ F ₂ 2N	9,96	10,14	10,06
ClH 3N	9,95	10,16	10,15

Por lo tanto esta anormalidad, indicaría una vez más, la interacción entre los componentes del sistema.

Conclusiones: Las comprobaciones hechas en el presente trabajo en concordancia con las investigaciones realizadas por Kolthoff y Sarver (12) (16), permiten afirmar que el indicador es una fuente importante de anomalías en la dicromatometría de uranio, confirmándose así que solamente trabajando en condiciones idénticas será posible obtener reproducibilidad en este tipo de volumetría.

CAPITULO II

VALORACION POTENCIOMETRICA Y ESTUDIO DE LA PROPORCIONALIDAD

Generalmente el uranio (IV) puede ser titulado potenciométricamente a uranio(VI) con cualquier oxidante adecuado (5) tal como permanganato de potasio, sulfato de cerio(IV), dicromato de potasio, bromato de potasio, sulfato de hierro(III). En el caso en que se tenga mezcla de uranio(III) y uranio(IV) (reductor de cinc) también será posible usar estos oxidantes, obteniéndose entonces dos saltos potenciométricos, el primero correspondiente a la oxidación uranio(III)-uranio(IV) y el segundo a uranio(IV)-uranio(VI). La cantidad de reactivo gastada entre los dos puntos finales potenciométricos es proporcional a la cantidad de uranio presente. En este caso también es posible aerar la solución, obteniéndose así una apreciable indicación potenciométrica cuando el uranio(III) ha pasado totalmente a uranio(IV).

Existen métodos especiales que para mejorar el grado de exactitud agregan dicromato de potasio sólido en débil exceso (20) o defecto (21) y luego completan la titulación por retorno con hierro(II) o con dicromato de potasio diluido respectivamente.

PARTE EXPERIMENTAL

En el desarrollo de este estudio debido a las anomalías que se observan con el indicador se considera que para obtener una expresión fiel del punto final de la titulación es conveniente el uso

de la potenciometría, utilizando para ello el equipo ya descrito en el capítulo correspondiente (I).

Experimentalmente al realizar los primeros ensayos de orientación en las mismas condiciones de la volumetría visual (métodos standard A y B) se observan anomalías en el punto final; éste es dudoso ya que el salto potenciométrico, cuando se obtiene, es pequeño (15-20 mV) y además la aguja del potenciómetro oscila y se desplaza continuamente. Con el deseo de asegurar la normalidad de funcionamiento del electrodo de platino y poder así hacer posible la titulación en estas condiciones, se toman medidas de precaución para lo cual se modifica su forma y dimensiones, trata previamente a cada determinación con distintas soluciones de ácido y base, calienta con llama de alcohol, sumerge recién al final de la titulación, etc.; pero todos estos procedimientos no permiten suprimir las anomalías anotadas.

Indudablemente se está trabajando en un medio muy diluido (consideremos que si hay 0,05 ml de dicromato de potasio 0,03 N en exceso del punto estequiométrico su concentración para un volumen final de alrededor de 250 ml será $6 \cdot 10^{-6}$ N) que sumado al relativamente bajo potencial de óxido-reducción del dicromato de potasio (1,36 V) es la causa de que a esas diluciones la potenciometría no sea realizable. Esta afirmación es corroborada al usarse en el mismo medio otros oxidantes de mayor potencial como sulfato de cerio(IV) (1,60V) o permanganato de potasio (1,52 V) con los que se obtienen saltos

potenciométricos muy significativos (400-500 mV).

Debido a que la concentración de uranio en minerales oscila entre valores bajos (0,2-0,8%) es conveniente el uso de dicromato de potasio de normalidad alrededor de 0,03 N por lo tanto se estudiaron las condiciones de concentración necesarias para que la titulación potenciométrica de uranio con este oxidante sea factible dentro de una aproximación de 0,2-0,3%.

Trabajando con un volumen final de 50-60ml, es decir teniendo una concentración de dicromato de potasio en exceso de $3 \cdot 10^{-5}$ N, el sistema cumple con las condiciones requeridas, salto potenciométrico bien definido (100 mV), constancia de los potenciales y reproducibilidad. Estos volúmenes traen como consecuencia la necesidad de trabajar con columnas reductoras de dimensiones menores a las comunmente empleadas (VII).

A continuación se detallan los métodos puestos a punto para los reductores usados:

Método para reductor de cinc: 10 ml de solución de uranio cuya concentración en ácido sulfúrico es 5% V/V se pasa por el reductor a una velocidad de 2 ml por minuto y se lava con 30 ml de ácido sulfúrico al 5% en pequeñas porciones. Después de aërear 15 minutos se agregan 4 ml de solución de cloruro de hierro (III) al 10% y 6 ml de mezcla sulfofosfórica (1:1). Titular con dicromato de potasio 0,03 N.

Método para reductor de plomo: 10 ml de solución de uranio 3 N en ácido sulfúrico y 3 N en ácido clorhídrico se pasan por el reductor

a una velocidad de 2 ml por minuto y se lava con 30 ml de ácido clorhídrico 1 N en pequeñas porciones. Agregar 4 ml de solución de cloruro de hierro(III) al 10% y 6 ml de mezcla sulfofosfórica (1:1) y titular con dicromato de potasio 0,03 N.

Estudio de la proporcionalidad

Comprobadas las anomalías debidas al indicador y estudiadas las condiciones para la realización de la potenciometría de uranio con dicromato de potasio, se encara el estudio de la relación miligramos de uranio valorados-mililitros de dicromato de potasio gastados por la técnica potenciométrica.

Previamente se han comprobado las anomalías observadas por Rodden (13) y De Sesa (14) para la dicromatometría visual (figura 3), estableciéndose su independendencia con la columna reductora usada.

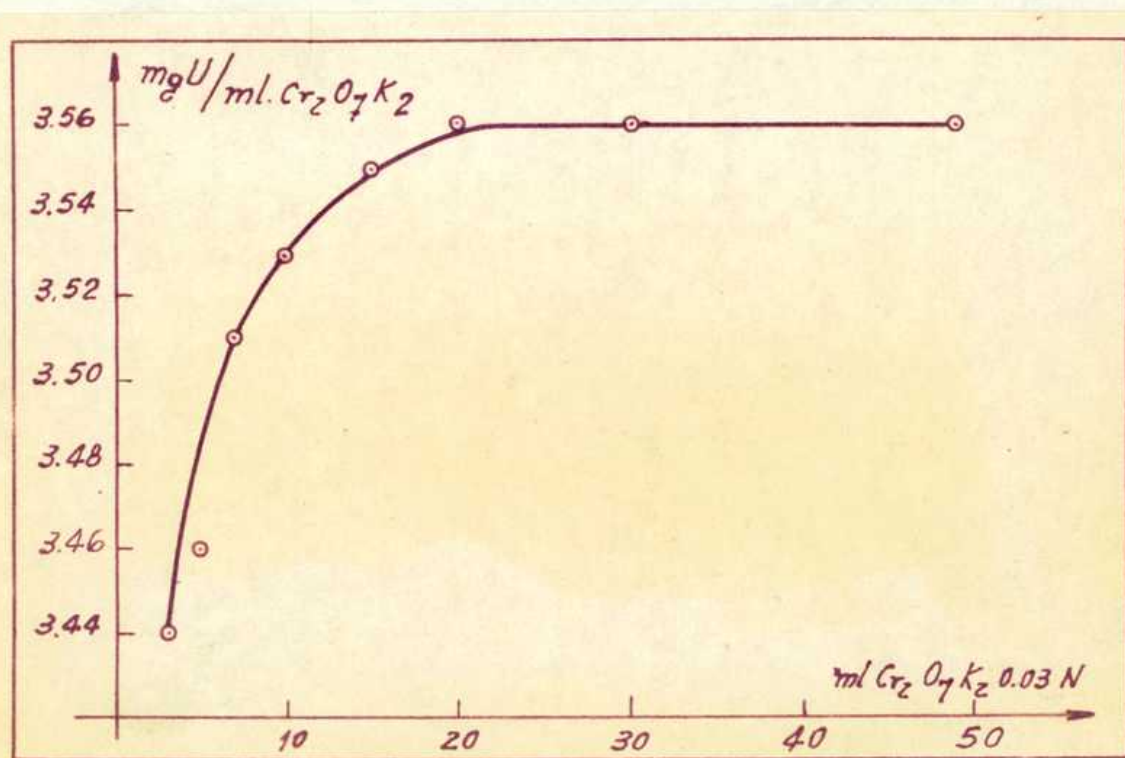


Figura 3. Desproporcionalidad en la dicromatometría visual. Reductor de cinc.

Si bien las curvas representadas por los autores mencionados y la de la figura 3, tienen las mismas características, no coinciden entre sí, presentando ciertas variaciones que posiblemente son debidas a detalles experimentales. Así mientras Rodden (13) prácticamente no obtiene un valor constante de mgU/ml, De Sesa está muy cerca de ello para cantidades superiores a 140 mg de uranio y en el presente trabajo se obtiene constancia por encima de 70 mg.

A continuación se estudia la proporcionalidad usando los métodos potenciométricos ya descriptos (página 27). Como es posible apreciar en las representaciones de la figura 4 se observa una perfecta propor

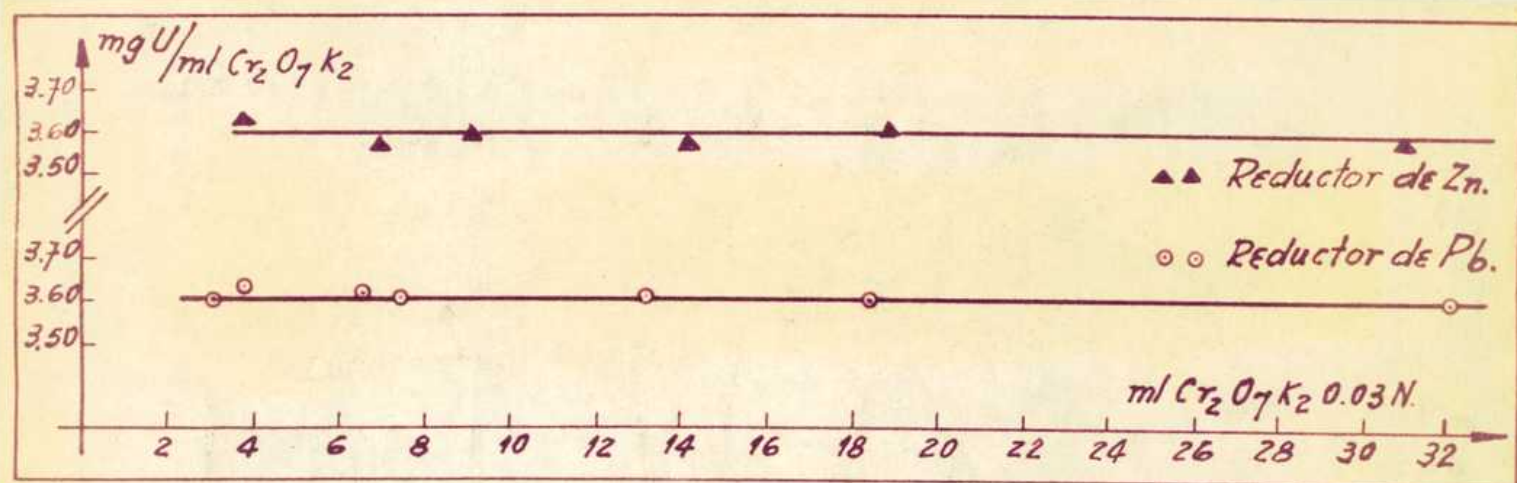


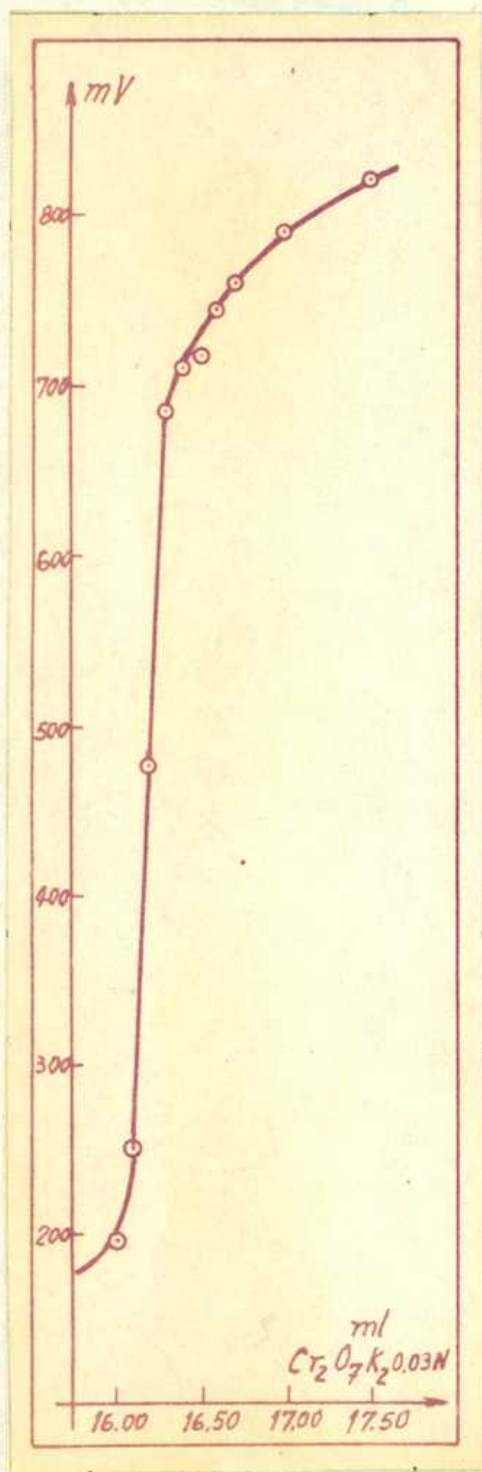
Figura 4. Proporcionalidad en la dicromatometría potenciométrica.

cionalidad desde 10 mg de uranio en adelante, es decir en la zona en que la titulación visual presentaba anomalías. Es importante dejar anotado que si se realiza la titulación visual con indicador en las condiciones de concentración correspondiente a la titulación potenciométrica también se aprecian las desproporcionalidades observadas,

lo que indica que las causas de las anomalías no son debidas a diferencias de concentración.

Potenciometría a corriente constante (Diferencial)

Como el deseo de lograr la valoración de uranio por dicromatometría potenciométrica en soluciones diluidas, se inicia el estudio de la



aplicación de la potenciometría a corriente constante (II).

Por medio del uso de esta técnica se realiza la siguiente experiencia: se reduce una cierta cantidad de uranio, aeréa y luego la solución reducida lleva a volumen en matraz aforado. Se trabaja sobre alícuotas iguales (57 miligramos de uranio): unas de las cuales se valoran por el método potenciométrico clásico ya dado (página 27) y otras se llevan al volumen y la acidez correspondiente a la valoración visual en el caso del uso del reductor de cinc (Met. standard A) y se valoran por el método de potenciometría diferencial. Se observa que el máximo anotado (figura 2) (II) no se obtiene, en cambio las curvas obtenidas (figura 5) son semejantes a la representación gráfica de una

Figura 5. Dicromatometría de uranio en medio diluido usando el método de potenciometría a corriente constante.

valoración potenciométrica clásica. No obstante se comprueba una aparente ventaja, el salto potenciométrico obtenido a estas diluciones (Met. standard A), en que como se recordará la potenciometría clásica era irrealizable, tiene valores muy significativos (aproximadamente 500 mV (figura 5).

Ya que estas curvas presentan un punto de inflexión, será aplicable el método de la segunda derivada para determinar el punto final. Se ha podido comprobar que hallándolo en esta forma se obtienen valores reproducibles pero estos difieren en 1% de los obtenidos por la potenciometría clásica (página 27).

Las observaciones recién anotadas fueron comprobadas, efectuando titulaciones por la misma técnica potenciométrica, para las condiciones del método standard visual con columna de plomo (B) y además en este medio se desarrolló el estudio de la relación miligramos de uranio-mililitros de dicromato de potasio (figura 6) pudiéndose comprobar

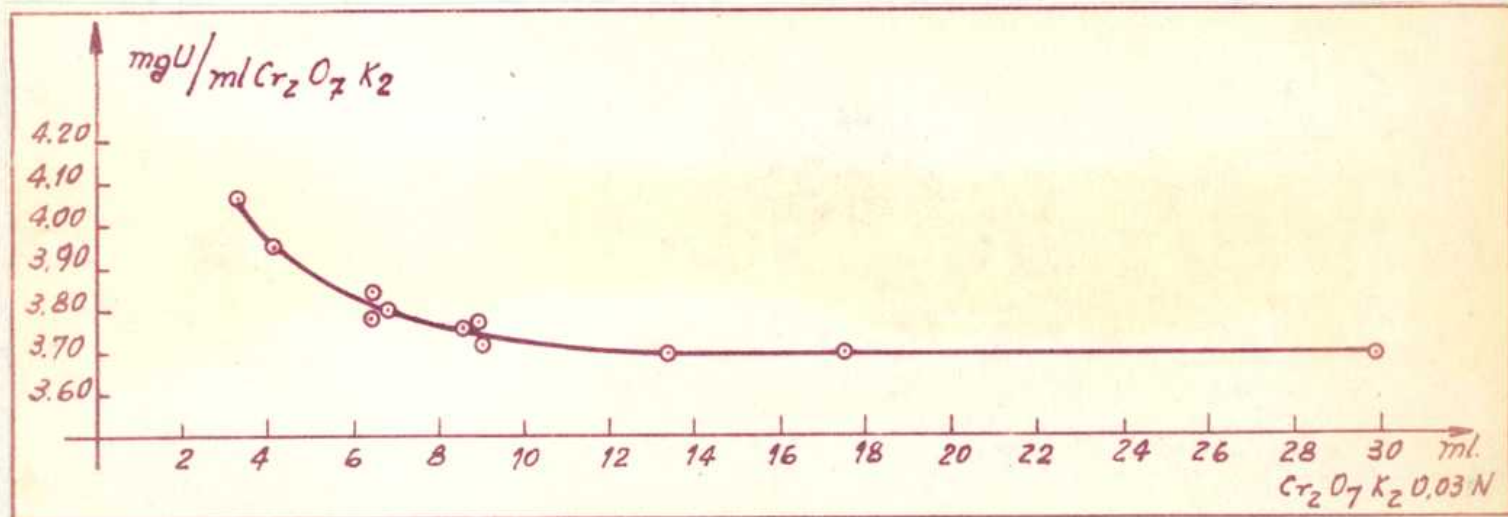


Figura 6. Desproporcionalidad en la dicromatometría potenciométrica a corriente constante.

desproporcionalidad para cantidades de uranio menores de aproximadamente 45 mg. (x)

No se ha insistido en el estudio de las posibilidades prácticas de este método de potenciometría diferencial por no ser el objeto principal del actual trabajo, pero la mayor sensibilidad que acusa lo hará promisorio para estos casos de bajas concentraciones de sistemas redox si se encuentran las condiciones experimentales adecuadas para obtener proporcionalidad.

Conclusiones En base a las experiencias del presente capítulo puede deducirse que el indicador es la causa fundamental de la desproporcionalidad existente en la dicromatometría visual de uranio, ya que al efectuar su reemplazo por la indicación potenciométrica clásica, dicha anomalía desaparece.

(x) NOTA: Obsérvese que el tipo de curva es diferente al obtenido en la titulación visual. Esto se debe a que los factores que influyen en la desproporcionalidad en este caso no son los mismos, ya que en la potenciometría a corriente constante simultáneamente con la titulación se producen fenómenos de electrólisis.

CAPITULO III

ESTUDIO DEL PROCESO DE AERACION

Como ya se ha expresado anteriormente cuando la reducción del uranio se usa columna de cinc se obtiene una mezcla de uranio(III) y uranio (IV). Si a esta solución se le burbujea aire durante un cierto tiempo todo el uranio(III) se oxida a uranio(IV). Este proceso de aereación ha sido estudiado extensamente por varios investigadores (6) que han analizado distintos factores: acidez (23), temperatura (23), tiempo (23), acción catalizadora de algunos elementos en la oxidación del uranio(IV) (24) (25), etc.

PAPTE EXPEPIMENTAL

Con el deseo de confirmar el tiempo necesario de aereación se realizaron algunas determinaciones usando distintas cantidades de uranio, manteniendo la temperatura a 20°C y con un caudal de aire lavado (primero por permanganato de potasio y luego por agua) constante (320-340 ml/minuto).

Los efectos de la oxidación se determinaron potenciométricamente haciendo la representación gráfica de milivoltios en función de minutos de aereación (figura 7). Como se puede deducir de las curvas obtenidas para cantidades de uranio marcadamente diferentes (15,6 mg- 77,9 mg- 155,8 mg) el tiempo de aereación es independiente de la cantidad de uranio presente, pudiéndose establecer que para las condiciones de temperatura y caudal de aire establecidas una aereación 15 minutos

es suficiente para asegurar la oxidación del uranio(III) a uranio(IV).

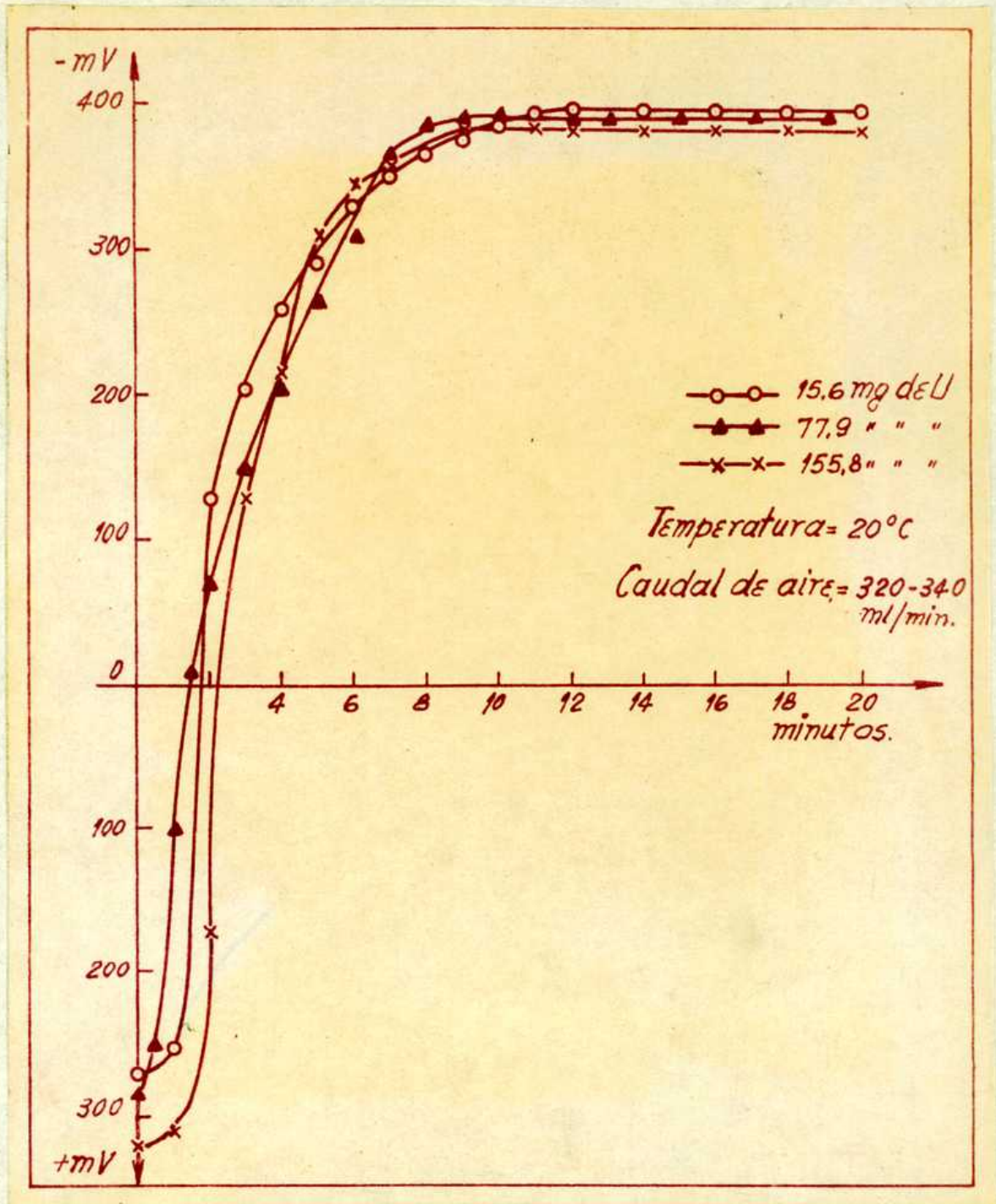


Figura 7. Aereación de distintas cantidades de uranio.

CAPITULO IV

POSIBLE. FORMACION DE URANIO(III) EN LA REDUCCION CON COLUMNA
DE PLOMO ELEMENTAL

Al realizar una serie de experiencias en medio inerte reduciendo con columna de plomo y usando la técnica de trabajar sobre alícuotas de una solución de uranio reducida; se observa que si después de hacer las determinaciones en atmósfera inerte, se favorece la entrada de aire al matraz (succión parcial en la boca) o se pasa una corriente de éste através de la solución, los valores obtenidos sobre alícuotas iguales son algo menores. (Cuadro VI)

Cuadro VI (x)

Acidez ClH 3,5 N

Condición	ml $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0,03 N
Atm. inerte (N_2)	10,10
40 min. en contacto con aire (succión)	10,01
Atm. inerte (N_2)	10,08
10 min. de aereación	9,99

El hecho de obtener valores algo mayores cuando se trabaja en atmósfera inerte hizo pensar en la posible formación de pequeñas cantidades de uranio(III) al reducir con columna de plomo, atestiguando la suposición de Bacon y Milner (26) al obtener valores 1% mayores cuando

(x) La línea doble separa experiencias diferentes (soluciones distintas).

do reciben el reducido en exceso de dicromato de potasio o sulfato de cerio (IV) y titulan por retorno. Pero el procedimiento empleado en las determinaciones arriba anotadas (Cuadro VI) no da garantías de que efectivamente esas diferencias puedan atribuirse solamente a uranio(III).

Con el deseo de resolver el problema planteado, es decir la posible formación de uranio(III) en la reducción con columna de plomo, se siguieron dos caminos: a) potenciometría y b) polarografía.

a) Potenciometría

Ya se ha explicado que cuando se tiene una mezcla de uranio(III) y uranio(IV) y se titula potenciométricamente es posible observar el salto potenciométrico correspondiente a la oxidación del uranio(III) a uranio(IV). Según Rodden (7), en ciertos casos este salto es poco definido, sobre todo cuando se usan sistemas redox en soluciones diluidas: por ello se ha propuesto (27) reemplazar el salto uranio(III)-uranio(IV) por el de cromo(II)-cromo(III), para lo cual se agrega al reducido una sal de cromo(III) la que oxida al uranio(III) a uranio(IV) formándose la cantidad correspondiente de cromo(II). El agente titulante es sulfato de hierro(III).

PAPTE EXPERIMENTAL

Se ha considerado la posibilidad de usar este último método en la búsqueda de uranio(III) en la reducción con columna de plomo. Para ello primero se lo aplica usando medio sulfúrico y columna de cinc, comprobándose su efectividad, a continuación se lo emplea en las con

condiciones correspondientes al reductor de plomo, para lo que se trabaja en la siguiente forma: 71,5 mg de uranio se reducen con columna de cinc en medio sulfúrico y al reducido se le agrega la cantidad de ácido clorhídrico necesario para estar en el mismo medio (Met. standard B) que después de reducir con plomo pero ahora con la seguridad de tener uranio(III) en la solución. Al trabajar en estas condiciones no se obtiene constancia en los potenciales (la aguja del potenciómetro después de cada agregado salta hasta un cierto valor e inmediatamente baja lentamente sin llegar a estabilizarse); por lo tanto el método debe deshecharse.

Ante las dificultades anotadas en el método anterior se decide seguir la búsqueda de uranio(III) por medio de una titulación potenciométrica directa de la solución de uranio reducida, es decir sin usar cromo (III), tratando de encontrar el salto potenciométrico del uranio(III)-uranio(IV). Se considera conveniente usar como agente titulante sulfato de cerio(IV) 0,03 N debido a que con él se obtienen saltos potenciométricos 4-5 veces mayores que con dicromato de potasio y permite trabajar también en medio clorhídrico-sulfúrico.

Usando el mismo procedimiento indicado arriba para obtener una solución de uranio reducido en las condiciones de la columna de plomo y con la seguridad de tener uranio(III) se titula potenciométricamente con sal cérica obteniéndose así un excelente salto de potencial entre 300 mV y -10 mV c.e. calomel saturado correspondiente al uranio (III).

Ante la eficiencia demostrada se lo adopta para la búsqueda de ura...

nio(III) en el reducido con columna de plomo. El procedimiento empleado es el siguiente: una alícuota de una solución de sulfato de uranilo(XXV) que corresponde a 195 mg de uranio, se lleva a seco, disuelve con 5 ml de una solución 3 N en ácido clorhídrico y 3 N en ácido sulfúrico, pasa por el reductor de plomo y lava con 20 ml de ácido clorhídrico 1 N.

El reducido se recibe en el mismo vaso en que se hará la titulación con pasaje continuo de nitrógeno lavado(III). Se titula con sal cérica 0,03 N a 80-90°C. No se usan ácido fosfórico ya que debido a la alta concentración de uranio (IV) precipita el fosfato. En estas valoraciones no se observa el salto correspondiente a uranio(III) y es de hacer notar que el potencial de la solución reducida antes de agregar cerio(IV) es de -110mV, (c.e.c. sat.) o sea posterior a la zona de potenciales en donde se produjo el salto correspondiente a uranio(III)-uranio(IV).

b) Polarografía

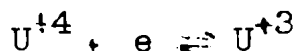
Las ondas polarográficas del uranio han sido estudiadas por varios investigadores. de ellos posiblemente Harris y Kolthoff (28), (29), (30) son los que han hecho un estudio más exhaustivo ya que investigaron sistemáticamente la polarografía del ión uranilo en función del pH y otras variables. Estos autores demuestran que en medio ácido la reducción del ión uranilo produce dos ondas, cuyos potenciales de media onda son -0,18V y -0,92V c.e.calomel saturado independientemente de la acidez y la concentración del ión uranilo.

La primer onda que se observa se debe a la reacción reversible



y la segunda se atribuye a una onda compuesta correspondiente a la reducción de uranio(V) a uranio(IV) y uranio(IV) a uranio(III). Ellos aseguran que la reducción uranio(V)-uranio(IV) es irreversible en el electrodo gotero lo mismo que la reducción uranio(IV)-uranio(III). Heal (31) que también ha estudiado la polarografía del uranio, si bien sostiene el mismo punto de vista con respecto a la onda uranio (IV)-uranio(III), reconoce que sus polarogramas están más cerca de satisfacer el criterio de reversibilidad.

Posteriormente Kritchensky y Hindman (32) en un excelente estudio de la polarografía de uranio confirman las conclusiones con respecto a la reducción inicial del ión uranilo en el electrodo gotero de mercurio correspondiente a la reacción (1) pero difieren con respecto a la segunda parte y prueban que la cupla uranio(III)-uranio(IV) es también reversible y está representada por la reacción



Esto lo demuestran trabajando con soluciones de sales de uranio(III) (cloruro y perclorato) y de uranio(IV) (cloruro y perclorato) en medio de ácido clorhídrico y perclórico respectivamente. Obtienen así ondas anódicas correspondientes a la oxidación uranio(III)-uranio(IV) con un potencial de media onda idéntico al que obtienen en las ondas catódicas correspondientes a la reducción uranio(IV)-uranio(III). Además representando $\log i/(i_d - i)$ en función del potencial aplicado obtienen una recta cuya pendiente tiene un valor de 0,063 el que se aproxima al valor teórico de 0,059 para cuando hay transferencia

de un electrón. Es decir satisfacen dos condiciones de reversibilidad.

PAPTE EXPERIMENTAL

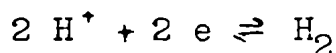
Tomando como base el trabajo de Kritchensky y Hindman (32) se ha intentado la búsqueda polarográfica del uranio(III) después de la reducción con columna de plomo. El primer inconveniente que se presenta es que la solución de uranio reducida contendrá plomo, ya que siempre algo de este elemento se disuelve al pasar la solución ácida. El plomo da una onda catódica cuyo potencial de media onda varía con el medio (33) (por ejemplo: ClH 0,1 M: -0,396 V; clorhídrico 1 M: -0,435 V) y como este valor es más positivo que el correspondiente a la onda anódica del uranio(III) (32) (en clorhídrico 1 M: -0,888 V), la única demostración posible de la presencia de uranio(III) es obtener una onda anódica antes de la catódica característica del plomo.

El estudio se encara en forma semejante al potenciométrico: primero se obtiene la onda anódica en soluciones con uranio(III) y luego se trabaja con el reducido de columna de plomo.

Para la primer parte se intenta repetir algunas experiencias del trabajo citado (32). Para ello se prepara un stock de cloruro de uranilo (XXVI): esta droga se usa cuando se trabaja en medio clorhídrico y perclórico. En las determinaciones en medio sulfúrico se usa una solución de sulfato de uranilo(XXV).

Los autores mencionados (32) reducen soluciones de uranio(VI) y uranio(IV) en medio clorhídrico y perclórico a uranio(III) por medio

de la electrólisis con cátodo de mercurio en una cuba tipo H. Se ha intentado repetir esta técnica usando también medio sulfúrico, pero las pruebas resultaron infructuosas. Posiblemente el empleo de una celda no exactamente igual a la usada por los autores (no dan las di mensiones completas) y la necesidad de transvasar una porción del reducido a la cuba polarográfica, aunque se trabaja en medio inerte, no permiten ponerse en las mismas condiciones que ellos. También se ha realizado este tipo de reducción electrolítica controlando el potencial del cátodo, para evitar el desprendimiento de hidrógeno, que como se forma según la ecuación



puede oxidar el uranio(III) formado, pero manteniendo el potencial del cátodo menor que -1V la intensidad de corriente en el sistema que se usa es inferior a 0,01 A y aunque se electrolizó varias horas (aproximadamente 12 horas), no se ha obtenido una reducción efectiva. Ante los inconvenientes anotados con la cuba tipo H se decide cambiar de cuba electrolítica. Se adopta el dispositivo usado por Blay (34) (V) y además se incluye en la cuba el electrodo gotero para evitar el transvase de solución.

Con este dispositivo se hace una reducción electrolítica de una solución de uranio 0,01 M (droga usada: cloruro de uranilo(XXVI)) en medio de ácido perclórico 1 M (con menor acidez se forman productos de hidrólisis) a 6 V y 0,04 A. La reducción se sigue polarográficamente

para lo cual a intervalos sucesivos se suspende la electrólisis e inmediatamente se realiza el polarograma de la solución. Se obtuvo así la onda anódica correspondiente a uranio(III), además es de hacer notar que recién al usar este procedimiento para efectuar la reducción, pudo ser visto el color característico de este estado de valencia.

A continuación se describen algunos de los polarogramas obtenidos en los que se podrá apreciar el proceso de la reducción electrofílica. En el de la figura 8 es posible observar las dos ondas características del uranio(VI) ya que fué realizado antes de iniciar la electrólisis.

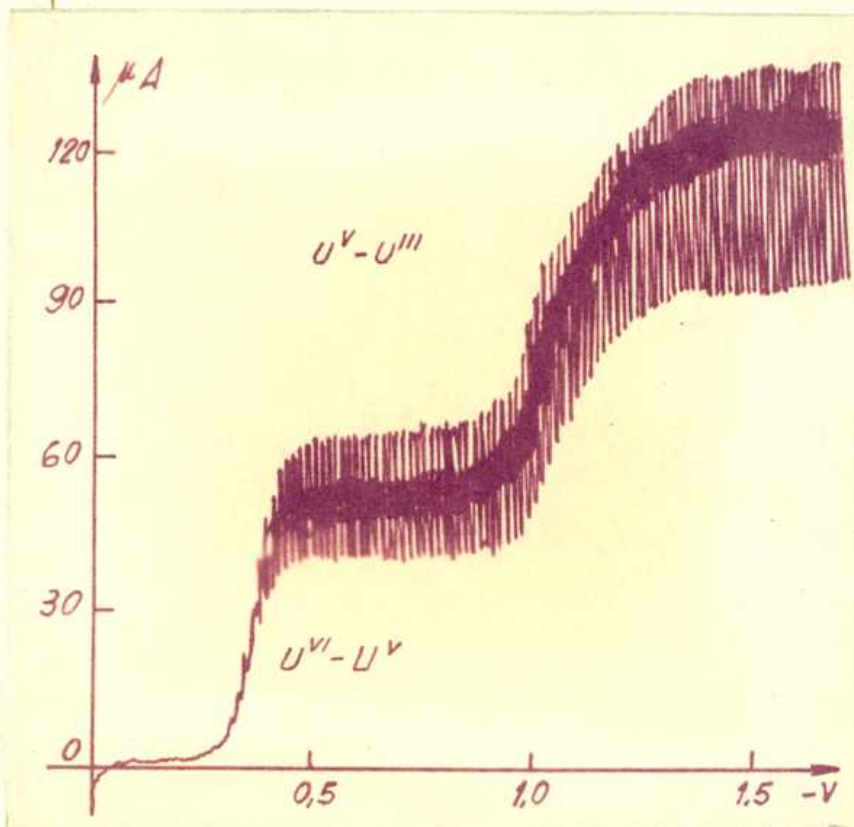


Figura 8. Polarograma antes de la electrólisis.

El de la figura 9, después de 3 minutos de electrólisis, permite observar la efectividad de la reducción, ya que la primer onda correspondiente a la reducción uranio(VI)-uranio(V) es apenas perceptible.

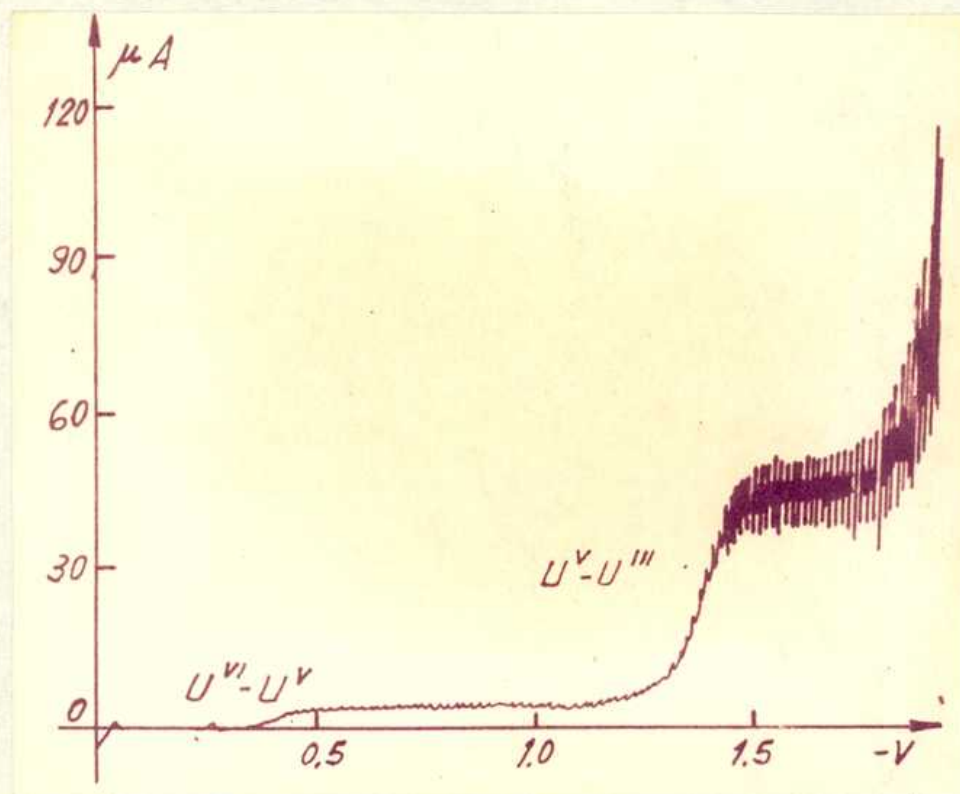


Figura 9. Polarograma a los 3 minutos de electrólisis.

El polarograma de la figura 10 realizado a los 4 minutos de electrólisis muestra ya la onda anódica del uranio(III). Por último en las figuras 11 y 12 que corresponden a polarogramas efectuados a los 6 y 16 minutos respectivamente es posible confirmar el progreso de la reducción a uranio(III) al observar el aumento de la intensidad de difusión.

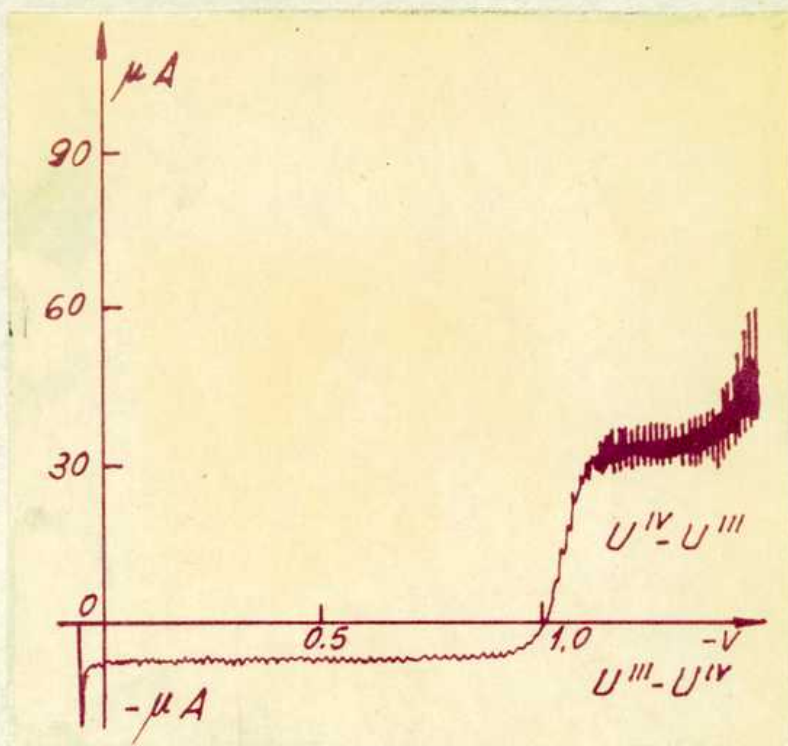


Figura 10. Polarograma a los 4 minutos de electrólisis.

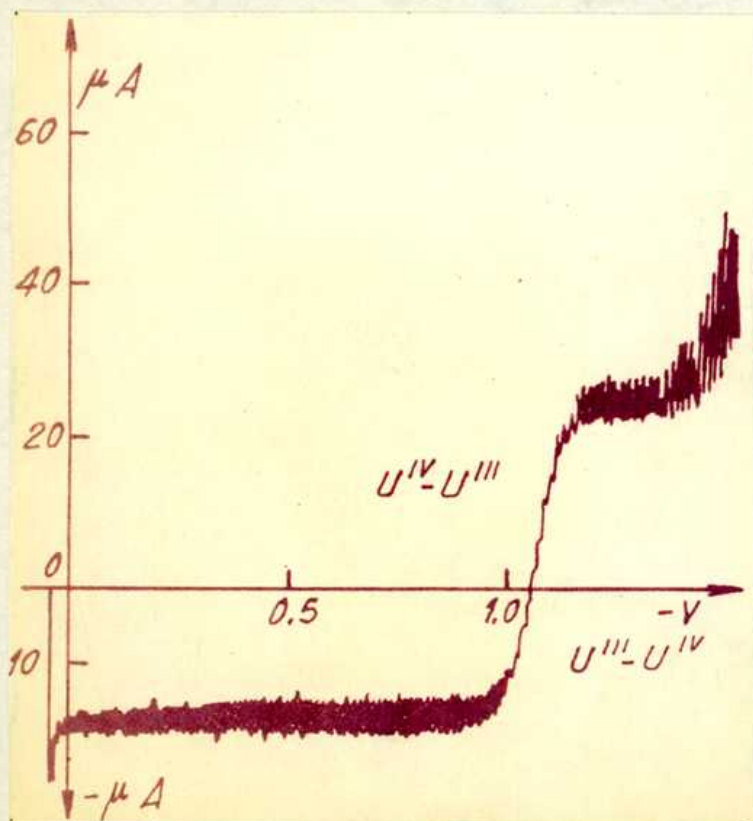


Figura 11. Polarograma a los 6 minutos de electrólisis

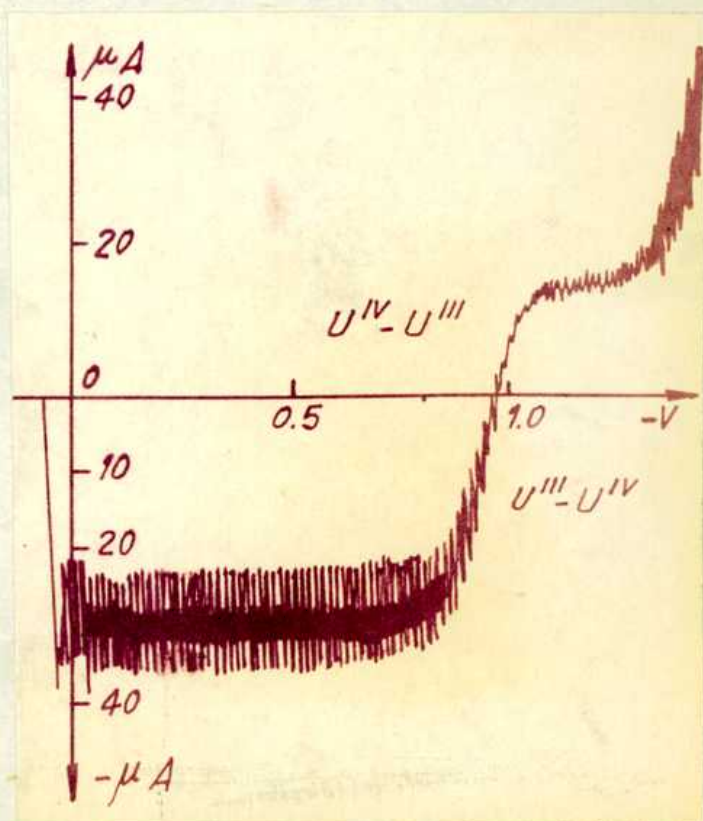


Figura 12. Polarograma a los 16 minutos de electrólisis.

Realizada la etapa de confirmación, se encara la etapa principal, es decir la búsqueda de uranio (III) en columna de plomo.

Primero es necesario resolver un problema no previsto: al hacer los blancos polarográficos de la columna de plomo usada, en medio de ácido perclórico 1 M y clorhídrico 1 M, aparece a $-0,2$ V una pequeña onda catódica, posiblemente debida a una impureza del plomo. Afortunadamente, esta onda disminuye al usar medio clorhídrico-sulfúrico y se anula a la concentración de ácido clorhídrico 3 N-ácido sulfúrico 6 N. Se ha adoptado este medio para las experiencias empleándose un dispositivo (VI) que permita hacer los polarogramas en el mismo recipiente en donde se recibe el reducido. Se trabaja lógicamente en medio inerte (N_2). En estas experiencias se reducen 78 mg de uranio en el medio ya anotado con columna de plomo, lavando con ácido clorhídrico 1 N. El volumen final obtenido es de 40 ml. Como se puede observar en los polarogramas, tanto el blanco (figura 13) como la

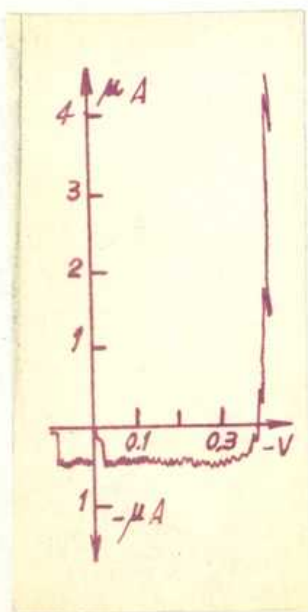


Figura 13
Blanco

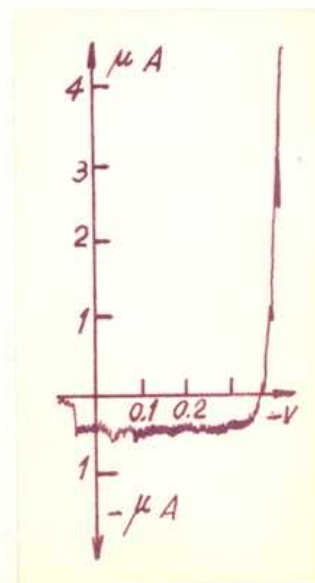


Figura 14
Determinación

- determinación (figura 14) presentan una onda anódica idéntica que persiste después de aerear las dos soluciones y que en consecuencia no puede atribuirse a uranio(III).

Conclusiones. En base a las experiencias realizadas, es posible aceptar que la formación de uranio(III) en la reducción con columna de plomo es prácticamente despreciable ya que para la aproximación del método polarográfico usado podrían haber sido identificadas cantidades del orden de $5 \cdot 10^{-5}$ M.

CAPITULO V

INFLUENCIA SOBRE LA DICROMATOMETRIA DE URANIO DE ELEMENTOS QUE NO SE SEPARAN EN EL METODO ANALITICO DE MINERALES

Debido a que el presente trabajo, como ya ha sido aclarado, tiene como objetivo paralelo su aplicación práctica al análisis de minerales de uranio, se ha considerado de interés estudiar la posible influencia en la dicromatometría de elementos que no se separan en las etapas previas a la volumetría.

Existe un buen número de publicaciones que tratan la acción de elementos en la volumetría de óxido-reducción (23), (25), (37), (38), (39), (40), pero por lo general no son estudiados los elementos que se consideran en el presente trabajo y si se lo hace con algunos (37) es para cantidades bajas del elemento. Aquí se estudiarán concentraciones altas y en algunos casos de saturación para las condiciones elegidas de la dicromatometría.

Las experiencias detalladas en los cuadros VII y VIII fueron realizadas sobre cantidades iguales de uranio previamente valoradas en las mismas condiciones de la experiencia cuya determinación, que se tomará como referencia, se expresa como valor teórico. A esta cantidad de uranio se le ha agregado un compuesto del elemento en estudio y se ha realizado la etapa inmediatamente anterior a la volumetría en el análisis de minerales que es la eliminación de materia orgánica proveniente de la extracción de los cupferratos; por lo tanto todos

los elementos estarán al estado de sulfatos (x) al realizarse la experiencia. El estudio se ha efectuado por la técnica potenciométrica utilizándose los métodos ya anotados (página 27).

Al tratar de efectuar el estudio de níquel y cobalto con reductor de plomo se pudo observar el efecto de envenenamiento de estos elementos sobre el reductor: el que se traduce en un notorio ataque con el correspondiente desprendimiento gaseoso, que por lo tanto dificulta apreciablemente la reducción al punto de considerarse que es conveniente su separación previa.

Cuadro VII

Efecto de varios elementos en la det. de uranio usando reductor de cinc. Valor teórico correspondiente a la cantidad de uranio presente: 21,71 ml $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0,03 N. (Desviación tipo: $\pm 0,05$ ml)

Elemento	mg de c/elemento	ml $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0,03 N
Ge	saturación	21,58: 21,76
Cr	195	21,72: 21,90
Th	50	21,66: 21,68
Ce	228	21,85: 21,75
La	128	21,86: 21,84
Zn	228	21,83; 21,84
Mn	246	21,85: 21,77
Ca	saturación	21,66: 21,85
Li	163	21,91: 21,82
Na	286	21,84; 21,85
K	448	21,75: 21,75
B	saturación	21,84: 21,75

(x) El boro como ácido bórico.

Cuadro VIII

Efecto de varios elementos en la determinación de uranio usando reductor de plomo. Valor teórico correspondiente a la cantidad de uranio presente: 21,09 ml $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0,03 N. (Desviación tipo: $\pm 0,05$ ml)

Elemento	mg de c/elemento	ml $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0,03 N
Ge	saturación	21,65: 21,55
Cr	195	21,30: 21,29: 21,50: 21,69
Th	50	21,65: 21,59: 21,71
Ce	saturación	21,52: 21,54: 21,42: 21,33
La	128	21,19: 21,39
Zn	228	21,07: 20,99
Mn	246	21,11: 21,01
Ca	saturación	21,18: 21,17
Li	163	21,20: 21,43
Na	286	21,06: 21,07: 21,08
K	448	21,53: 21,55: 21,53
B	saturación	21,31: 21,11: 21,20

Conclusiones: De las determinaciones anotadas en los cuadros VII y VIII se pueden deducir las siguientes conclusiones: en la reducción con columna de cinc ninguno de los elementos estudiados tiene un marcado efecto sobre la valoración, por el contrario en la reducción con columna de plomo se observa una acción no esperada de cromo, cerio, germanio, torio y potasio la que posiblemente puede atribuirse a impurezas de las drogas empleadas.

CONCLUSIONES FINALES

1- La realización del presente trabajo ha permitido aclarar la causa de la desproporcionalidad existente entre los miligramos de uranio y mililitros de reactivo titulante en la dicromatometría visual, demostrándose que el indicador (ácido difenilaminosulfónico) es el responsable de dicha anomalía.

2- Se han establecido las condiciones operativas necesarias para la dicromatometría potenciométrica de uranio, estableciéndose para una concentración del agente oxidante del orden de 0,03 N y una aproximación de 0,2-0,3%. En estas condiciones y según el método propuesto en el presente trabajo se encuentra proporcionalidad entre los miligramos de uranio-mililitros de oxidante, desde 10 mg de uranio en adelante.

3--Se ha demostrado la no influencia de la concentración de uranio en el tiempo de aereación, ya que experimentando con cantidades marcadamente diferentes y manteniendo constante el caudal de aire y la temperatura se requirió igual tiempo para la total oxidación de uranio(III) a uranio(IV).

4- Se ha podido confirmar por medio de técnicas potenciométricas y polarográficas la ausencia de uranio(III) en el reducido proveniente de la columna de plomo.

5- Se ha estudiado la influencia en la volumetría, de elementos que no se separan en el método analítico de minerales. Se observan anomalías, con algunos elementos, al usar columna de plomo, pero por el contrario con el reductor de cinc ninguno estudiado tiene un marcado efecto.

- (1) Manual of Analytical Methods for the Determination of Uranium and Thorium in Their Ores. New Brunswick Laboratory. Atomic Energy Commission. U.S.A.
- (2) C.J. Rodden, "Analytical Chemistry of the Manhattan Project". McGraw-Will Book Company, Inc. 1950: pág. 54-65.
- (3) C.J. Rodden, Ibid.; pág. 67-71.
- (4) C.J. Rodden, Ibid.: pág. 52, 68, 582.
- (5) C.J. Rodden, Ibid.: pág. 582.
- (6) C.J. Rodden, Ibid.: pág. 65.
- (7) C.J. Rodden, Ibid.: pág. 66.
- (8) N. Furman y I. Schoonover, J. Am. Chem. Soc. 53, 2561, (1931).
- (9) C.J. Rodden, Anal. Chem. 31, 1940, (1959).
- (10) W. Cooke, F. Hazel y W. McMabb, Ibid. 22, 654, (1950).
- (11) I. Kolthoff y J. Lingane, J. Am. Chem. Soc. 55, 1871, (1933).
- (12) Sarver y I. Kolthoff Ibid. 53, 2902, 2906, (1931).
- (13) C.J. Rodden, First Conference Analytical Chemistry in Nuclear Reactor Technology. Gatlinburg, Tennessee, U.S.A. (1957) U.S.A. E.C. Report. TID-7555; pág. 25.
- (14) M. De Sesa, Ibid.; pág. 58.
- (15) B.A. Swinehart, Second Conference Analytical Chemistry in Nuclear Reactor Technology. Gatlinburg, Tennessee, U.S.A. (1958) U.S.A.E.C. Report, TID-7568; pág. 117.
- (16) I. Kolthoff y Sarver, J. Am. Chem. Soc. 52, 4179, (1930).
- (17) I. Kolthoff y Stenger "Volumetric Analysis". Volumen I. Interscience Publishers Inc., New York (1942): pág. 134.

- (18) I. Kolthoff y Stenger, *Ibid.*: pág. 140.
- (19) J. Simmler, U.S.A.E.C. Report NYO-5221 (1948).
- (20) M. Pichmond y C. Rodden, U.S.A.E.C. Report AECD-3316 (1948)
- (21) F.S. Voss y P.E. Greene, U.S.A.E.C. Report AECD-4030 (1953).
- (22) J. Lingane, "Electroanalytical Chemistry" Interscience Publishers Inc., New York (1953); pág. 70.
- (23) C. Sill y H. Peterson, *Anal. Chem.* 24, 1175, (1952).
- (24) A. Nichols, U.S.A.E.C. Report 4.6.930 (1945).
- (25) R. Herney y C. Rodden, U.S.A.E.C. Report MDDC-901 (1945).
- (26) A. Bacon y G. Milner, U.K.A.E.A. Report AEPE C/P 1813 (1956).
- (27) C. Castro, N. Exley, P. Smellic, D. Price, recopilado por U.S.A.E.C. Report AECD-3944 (1949): pág. 78.
- (28) W. Harris y I. Kolthoff, *J. Am. Chem. Soc.* 67, 1484, (1945).
- (29) I. Kolthoff y W. Harris, *Ibid.* 68, 1175, (1946).
- (30) I. Kolthoff y W. Harris, *Ibid.* 69, 446, (1947).
- (31) H. Heal, *Nature*, 157, 225, (1946).
- (32) E. Kritchovsky y Hindman, *J. Am. Chem. Soc.* 71, 2096, (1949).
- (33) I. Kolthoff y J. Lingane, "Polarography", Volumen II. Interscience Publishers. New York (1952): pág. 529.
- (34) J. Blay, Tesis doctoral. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales Universidad de Buenos Aires, (1960).
- (35) C. Reilley, W. Cooke y Furman, *Anal. Chem.* 23, 1223, (1951).
- (36) P. Delahay, "New Instrumental Methods in Electrochemistry", Interscience Publishers Inc., New York (1954): pág. 256.

FOIA

- (37) D.G. Sturges, U.S.A.E.C. Report A-1040 (1944).
(38) J.R. McCoy, U.S.A.E.C. Report NYO-5106 (1945).
(39) J. Patterson, recopilado por U.S.A.F.C. Report ANL-5410 (1955);
pág. 14.
(40) J. Patterson, Ibid.: pág. 3.

R. Sturges

J. Patterson