

Tesis de Posgrado

Separación y determinación de cobre en compuestos de uranio : Aplicación de la técnica de electrólisis interna

Botbol, José

1964

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:

Botbol, José. (1964). Separación y determinación de cobre en compuestos de uranio : Aplicación de la técnica de electrólisis interna. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1217_Botbol.pdf

Cita tipo Chicago:

Botbol, José. "Separación y determinación de cobre en compuestos de uranio : Aplicación de la técnica de electrólisis interna". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1964.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1217_Botbol.pdf

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DOCTORADO EN CIENCIAS QUIMICAS

"SEPARACION Y DETERMINACION DE COBRE EN
COMPUESTOS DE URANIO"

Aplicación de la técnica de electrólisis interna

Autor: JOSE BOTBOL

Resumen de Tesis presentada para optar al título de:

Doctor en Química

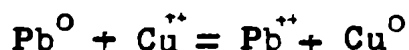
AÑO 1964

Resumen.

Se estudia un método para la separación y determinación de cobre en soluciones de nitrato de uranilo por electrólisis interna.

Una celda electrolítica compuesta de un cátodo tarado sumergido en una solución nítrica de cobre y un electrodo de plomo en una de ácido nítrico (ánodo) que están separadas por un diafragma poroso, se utiliza para depositar el cobre de la solución a analizar.

Por simple cortocircuito de los electrodos la reacción de la celda:



procede espontáneamente y todo el cobre (para los fines prácticos) queda depositado en el cátodo de platino.

La reacción neta en la celda de electrólisis interna es la misma que la dirección de desplazamiento o cementación de un metal por otro, así ocurre cuando el cobre precipita por inmersión de plomo metálico en una solución de una sal cúprica. En el caso anterior el metal

III

depositado no tiene buena adherencia al metal básico porque la superficie del anterior se está desintegrando continuamente. En el método en estudio la condición de la superficie de platino es la misma que la que se tiene en el caso de una electrogravimetría convencional cuando se usa una fuente de potencial externa, y el metal se deposita en forma adherente. Uno de los rasgos atractivos de la electrólisis interna es que no requiere una fuente de potencial. El método es un tipo de electrólisis con potencial controlado, el control del potencial se efectúa automática y simplemente por la elección apropiada del metal que constituye el ánodo(en este caso se propone plomo); de esta manera se alcanza un grado de selectividad apreciable.

La aplicación del método permite la separación de hasta 30 mg de cobre en soluciones de nitrato de uranilo, de otros iones, tales como hierro (III), titanio (IV), cromo(III) y (VI), aluminio (III), níquel(II), manganeso(II),

III

vanadio (VI), sulfato y fosfato presentes como impurezas aún en muestras en que la relación en peso de estos iones a cobre es muy elevada.

La precisión y exactitud del método electrogravimétrico se compara con la de la determinación microvolumétrica (iodometría) y la del método espectrofotométrico (complejo tetramincúprico). Esta comparación se hizo sobre los resultados obtenidos al determinar cantidades de cobre comprendidas entre 1 y 30 mg en presencia de nitrato de uranilo, surgiendo que el método estudiado es comparable al microvolumétrico, el método espectrofotométrico muestra una marcada tendencia a errores por defecto debido a la adsorción del ión cúprico por las sales de uranio precipitadas.

La ventaja del método por electrólisis interna sobre los otros métodos reside también en que puede ser determinado por pesada después de la electrodeposición, de ese modo combina separación y determinación de co-

IV

bre en las soluciones a analizar.

Dado que en este método electrogravimétrico la exactitud es función de la cantidad de cobre que se somete a la pesada final es permisible someter al análisis soluciones conteniendo como mínimo 1 mg de cobre; para el caso de menores cantidades se estudian métodos espectrofotométricos, para aplicar previa separación por electrodeposición, cubriendo el ámbito de 20 a 150 microgramos y de 100 a 1000 microgramos de cobre con 2,9 dimetil 1-10 fenantrolina y 2-2 biquinolina (cuproína) respectivamente. Se comprueba que esas cantidades de cobre se depositan cuantitativamente con la técnica descripta.

El método por electrólisis interna es rápido y adecuado para la determinación de cobre en minerales de uranio y puede ser extendido a residuos de extracción ácida y alcalina de minerales, a líquidos de lixiviación y a concentrados.

La duración de la separación electro-

gravimétrica es de 30 minutos en muestras conteniendo 30 mg de cobre, pudiendo reducirse a 10 minutos para pocos microgramos.

Puede decirse finalmente, que el método es suficientemente preciso para su aplicación a muestras de las características indicadas oscilando la "desviación standard" entre 0,4 a 1 microgramos de cobre por mililitro.

--0--

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'D. J. ...', written over a horizontal line.

FCEN-BA.

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DOCTORADO EN CIENCIAS QUIMICAS

"SEPARACION Y DETERMINACION DE COBRE EN
COMPUESTOS DE URANIO"

Aplicación de la técnica de electrólisis interna

Autor: JOSE BOTBOL

Tesis presentada para optar al título de
Doctor en Química

AÑO 1964

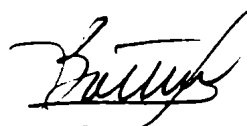
TESIS 1217

Agradezco a las autoridades del Instituto Nacional de Tecnología Industrial en cuyos laboratorios fué efectuada la mayor parte de este trabajo, a las autoridades de la Comisión de Energía Atómica por haberme cedido gentilmente muestras de minerales para la confrontación de la técnica en estudio y permitir de este modo la finalización del mismo.

Especialmente deseo manifestar mi gratitud al Dr. J.H.Capaccioli, padrino de tesis, quien me brindó su caudal de saber científico y experiencia.

Gracias a todos aquellos que de una u otra manera han posibilitado o facilitado la realización de esta labor.

Buenos Aires, Junio 1964



José Botbol

FCyA

I. CONSIDERACIONES TEÓRICAS

F I E Y N - B A .

A) Reseña Histórica.

El término **electrólisis interna**, fué usado en métodos de galvanoplastia y electrodeposiciones desde el año 1840.

En este método, la corriente eléctrica necesaria para efectuar el depósito de un metal sobre el electrodo es generada por el mismo sistema, sin ser necesaria una fuente externa de corriente eléctrica.

La aplicación de este método en el análisis químico se debe a Ullgen (1) quien determinó cuantitativamente cobre de una solución de sulfato de cobre.

Los principios generales de este método de análisis para la separación de metales más nobles en solución de otros menos nobles fué enunciado por Hollard y Bertiaux (2) (3) . Este último autor tuvo éxito particularmente en la separación de níquel de cinc.

La aplicación de este método, para la separación rápida de un metal noble en pequeña cantidad de otro menos noble en gran cantidad, fué descrito por J.S.Sand en 1930.(4) .

FOUNDA

B) Consideraciones Teóricas.

En el año 1868, Hullgen (1), demostró que se puede determinar electrolíticamente al cobre sin una fuente externa de energía eléctrica, disponiendo las condiciones experimentales de tal manera que la celda funcione espontáneamente.

Se coloca un cátodo de platino tarado en la solución de cobre y un electrodo de cinc, en una solución de sulfato de cinc, (separada de la solución de cobre por un diafragma poroso).

Por simple cortocircuito de los dos electrodos la reacción de la celda



procede espontáneamente y todo (para los fines prácticos) el cobre eventualmente queda depositado en el cátodo de platino. El mismo principio se puede aplicar a la determinación de otros cationes usando varios metales básicos como ánodos.

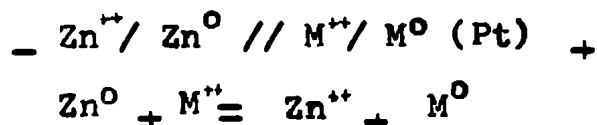
La reacción neta en una celda de electrólisis interna es la misma que la dirección de desplazamiento o cementación de un metal por otro, así, por ejemplo, ocurre cuando el cobre precipita por inmersión de cinc metálico en una solución de una sal cúprica. En el caso anterior el

metal depositado no tiene buena adherencia al metal básico porque la superficie del anterior se está desintegrando continuamente. En electrólisis interna la condición de la superficie del cátodo de platino es la misma que la que se tiene en el caso de una electrogravimetría convencional, cuando se usa una fuente de voltaje externa, y el metal se deposita en forma adherente.

Uno de los rasgos atractivos de la electrólisis interna es que no requiere una fuente de potencial.

El método es un tipo de electrólisis con potencial controlado, el control del potencial se efectúa automática y simplemente por la elección apropiada del metal que constituirá el ánodo, de manera que se alcanza un grado de selectividad apreciable.

Una celda típica de electrólisis interna comprende un ánodo de cinc en solución concentrada de una de sus sales y un cátodo de platino en el que el ión metálico (por ejemplo divalente) M^{++} se reduce a metal:



A causa de que la celda opera espontáneamente el cátodo es el electrodo positivo. La F.E.M. galvánica reversible de intensidad cero está dada por:

$$E = E_{Zn^0, Zn^{++}}^0 + E_{M^0, M^{++}}^0 - \frac{0,059}{2} \log \frac{C_{Zn^{++}}}{C_{M^{++}}}$$

donde $E_{Zn^0, Zn^{++}}^0$ y $E_{M^0, M^{++}}^0$ son los potenciales formales de los sistemas



Cuando se permite a la celda operar por corto circuito de los electrodos la concentración del ión cinc aumenta mientras que la concentración del ión M ($C_{M^{++}}$) decrece, y correspondientemente decrece la F.E.M..

Llamando i a la intensidad de corriente y R a la resistencia interna de la celda, la relación de la F.E.M. galvánica total disipada como iR a través de la celda está dada por:

$$iR = E_{Zn^0, Zn^{++}}^0 + E_{M^0, M^{++}}^0 - \frac{0,059}{2} \log \frac{C_{Zn^{++}}^0}{C_{M^{++}}^0}$$

donde las concentraciones de los iones metálicos son las de las superficies de los electrodos.

La intensidad de corriente i está dada también independientemente por:

$$i = n F v \frac{d C_{M^{++}}}{dt}$$

donde :

F es la constante de Faraday,
 n el número de electrones intercambiados en la reacción,
 $\frac{d C_{M^{++}}}{dt}$ es la variación de la concentración del ión metálico M^{++}
 en función del tiempo,
 y v es el volumen del catolito.

La velocidad de deposición del metal y por consiguiente la intensidad, depende inversamente de la resistencia de la celda.

En procesos electrolíticos la relación $C_{Zn^{++}}^0 / C_{M^{++}}^0$ crece principalmente porque decrece $C_{M^{++}}$ (la concentración del ión zinc es grande y relativamente constante). Correspondientemente la F.E.M. galvánica decrece y la intensidad decae.

Si la resistencia de la celda permanece constante podría esperarse una caída exponencial de la intensidad en función del tiempo, sin embargo los cambios de resistencia y en general el decrecimiento de la intensidad no sigue una ley simple.

Si el potencial del ánodo es menor (menos reductor) que el potencial (incluyendo sobrevoltaje) necesario para reducir al ión hidrógeno sobre el metal M , entonces la F.E.M. y la intensidad pueden decrecer ambas prácticamente a cero. En cambio si el potencial del ánodo es más reductor que el potencial requerido para reducir al ión hidrógeno, el decaimiento de la F.E.M. galvánica puede finalmente detenerse por reducción del

ión hidrógeno en el cátodo y la intensidad final puede ser mayor que cero.

El principio que rige la selección de un ánodo para una (determinación) separación particular por electrólisis interna, puede ser evidenciado por la Fig. 1 (36) que muestra el potencial reversible de varios pares metal simple-ión metálico como una función del logaritmo negativo (pM) del ión metálico activo. Esas son las curvas ideales para el ión metálico simple (sin complejar); el potencial real necesario para depositar el metal, puede en general resultar un poco más negativo (más reducido) por el sobrevoltaje y por efectos complejantes.

El comportamiento de algunos metales particulares hace que no corresponda incluirlos en las curvas ideales, tales son el hierro , níquel y cobalto; la reducción es irreversible de modo que no pueden aplicarse directamente las conclusiones basadas en el potencial normal.

Suponiendo que se desee determinar plata en una solución, libre de cualquier otro ión metálico pesado, es evidente por la Fig 1 que un ánodo de zinc puede proveer una gran F.E.M. galvánica y por lo tanto puede lograrse una deposición rápida, pudiendo utilizarse un ánodo de plomo o aún de cobre. Si se desea en cambio separar sólo plata de una solución que también contiene plomo, no se podrá utilizar un

ánodo de cinc o cadmio porque los potenciales de ambos son suficientemente negativos para reducir también al ión plomo a metal ; la selección en este caso quedará restringida al cobre o bismuto, cuyos potenciales están comprendidos entre el de la plata y el del plomo.

En ciertos casos, el uso aún de plomo mismo como ánodo, colocado en un anolito, por ejemplo de nitrato de plomo, podría ser más ventajoso.

El tiempo requerido para depositar una cantidad dada de plata con ánodo de plomo , puede ser mayor que con ánodo de cinc.

En general, a causa del menor potencial en juego, el tiempo requerido para depositar un metal dado es más largo cuanto más próximos estén los potenciales del metal y del ánodo.

Por esta razón la técnica de electrólisis interna es mucho menos eficiente para separaciones que la electrólisis con control de potencial externo.

La técnica de electrólisis interna sirve satisfactoriamente para ciertas separaciones poco críticas, en lo referente a diferencias de potenciales, y en especial cuando se trata de pequeñas cantidades de metales.

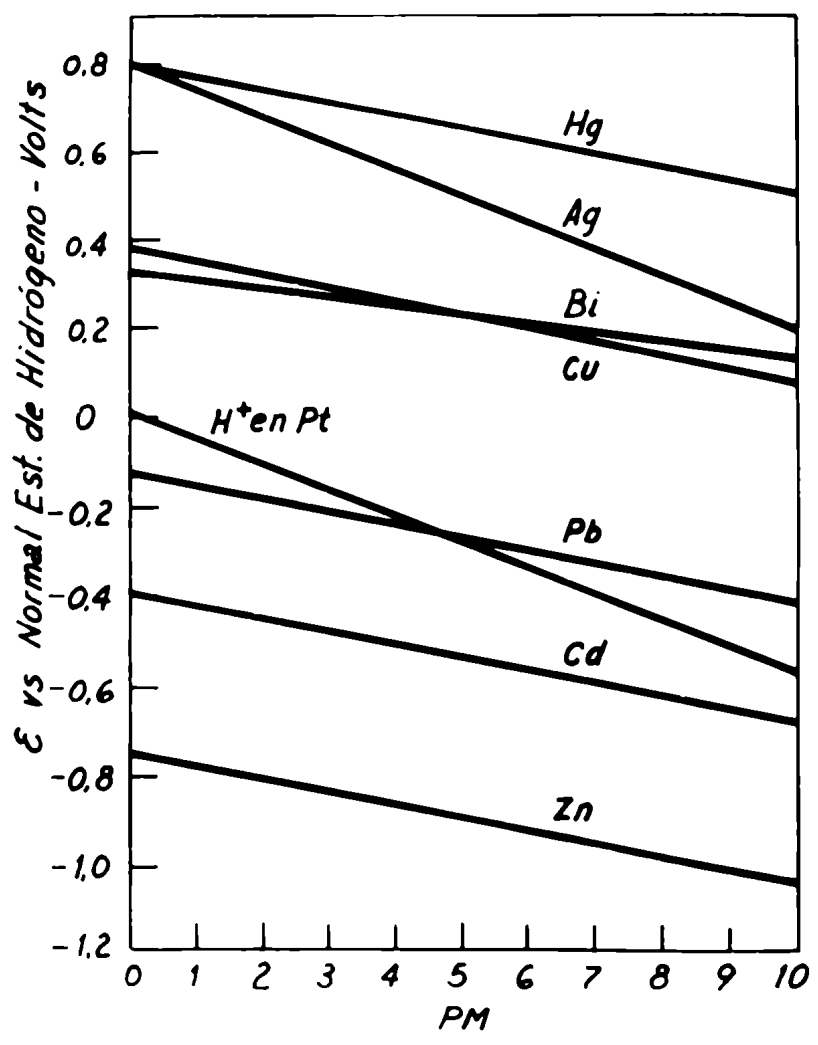


Fig 1

**C) Aplicaciones de la electrólisis interna como método de-
terminativo y separativo.**

a) Como determinativo.

La aplicación más útil de la electrólisis interna es la determinación de pequeñas cantidades de metales relativamente nobles presentes como impurezas en metales bases, minerales y aleaciones. Pueden citarse algunos antecedentes:

1) Determinación de pequeñas cantidades de plata en galena y en piritas, son descritas por J.G.Fife (10) .En este caso se aplican tres posibilidades siguientes:

a') Separación de pequeñas cantidades de plata en presencia de gran cantidad de plomo y pequeñas cantidades de cobre y bismuto en solución de ácido nítrico.

b') Separación de pequeñas cantidades de plata frente a pequeñas cantidades de cobre en solución amoniacal.

c') Separación de pequeñas cantidades de plata frente a grandes cantidades de hierro y cobre, pequeñas cantidades de níquel, arsénico y cinc en solución de ácido sulfúrico.

2) Determinación de trazas de mercurio en latones.(J.G.Fife)
(11).

- 3) Determinación de pequeñas cantidades de cobre frente a grandes cantidades de hierro(J.G.Fife y Torrance)(12).
 - 4) Determinación de cobre en aceros.(Treadwell and Hall)(13)
 - 5) Determinación de pequeñas cantidades de bismuto y cobre en presencia de pequeñas cantidades de plata y de antimonio y gran cantidad de plomo.(E.M.Collin)(14).
 - 6) Determinación de pequeñas cantidades de bismuto y de cobre en presencia de pequeñas cantidades de plata y de antimonio y grandes cantidades de plomo y estaño.Estos trabajos realizados por Clark,Wooten y Luke(26)en los laboratorios de la Bell Telephone en New York introducen algunas modificaciones en los métodos conocidos con referencia al hecho de reemplazar el papel de diálisis por la bujía de alundun.
 - 7) Determinación de pequeñas cantidades de cadmio en presencia de grandes cantidades de cinc.(J.G.Fife)(15)(16)(17)
 - 8) Determinación de pequeñas cantidades de níquel en presencia de grandes cantidades de cinc.(Hollard y Bertiaux) (2) (3).
- b) Como separativo.
- 1) La electrólisis interna puede ser utilizada tambien como técnica separativa concluyendo la determinación por algún otro método.Por ejemplo Serdyuk y Barash (18),

separaron níquel de manganeso por este camino, como un paso preliminar en la determinación colorimétrica de aquél.

e) Otras aplicaciones

Una nueva aplicación de la electrólisis interna es la siguiente: determinación de elementos por medidas de la corriente espontánea, según la técnica descrita por Baker y Morrison (19).

Ellos demostraron que se puede utilizar una simple medición de intensidad "estandarizando" cuidadosamente las condiciones para la determinación de ciertos reactantes.

Aplicaron esta técnica con gran éxito a la determinación de ión cianuro (con ánodo de plata) y extendieron el mismo principio a la determinación 12 microgramos de fluoruro en 5 ml de solución de ácido acético diluido, con ánodo de aluminio.

Este método muestra un futuro promisorio para la determinación rápida de pequeñas concentraciones (partes por millón) de ión fluoruro en agua potable.

La tabla I resume algunas de las aplicaciones de la electrólisis interna.

TABLA I

DETERMINACIONES POR ELECTROLISIS INTERNA

Determ. de	En presencia de	Catolito	Anodo	Referencia
Ag	Pb, Cu, Bi	NO_3H	$\text{Cu}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	10
Ag	Cu	$\text{NH}_3 + \text{SO}_3^-$	$\text{Cu}/\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$	10
Ag	Cu, Fe, Ni, Zn	$\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{N}_2\text{H}_4$	$\text{Cu}/\text{Cu SO}_4$	10
Ag	Ni, Zn	NO_3E	$\text{Zn}/\text{SO}_4\text{Zn}$	20-21
Ag	--	SO_4H_2	$\text{Pt}/\text{V}^{++}, \text{V}^{+++}$	22
Hg	Zn	NO_3H	$\text{Zn}/\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	20
Hg	Cu, Zn	SO_4H_2	$\text{Cu}/\text{SO}_4\text{Cu}$	11

TABLA I
DETERMINACIONES POR ELECTROLISIS INTERNA

DETERM. de	En presencia de	Catolito	Anodo	Referencia
Cu	Fe	$SO_4H_2 + N_2H_4$	Fe/SO ₄ Fe	12-23-27
Cu	Fe, Zn	SO ₄ H ₂	Zn/ZnCl ₂	24-25
Cu	Ni, Zn	NO ₃ H	Zn/ZnCl ₂	24
Cu	—	SO ₄ H ₂	Pt/V ⁺⁺ , V ⁺⁺⁺	22
Cu	—	SO ₄ H ₂ + NO ₃ H	Mg/MgCl ₂ , HCL	25
Cu Bi	Pb, Sb	NO ₂ H + tartrato + NH ₃ OH	Pb/Pb(NO ₃) ₂	16
Cu Bi	Pb, Sn, Sb, As, Fe, Cd, Te	NO ₃ H + HF + tartrato	Pb/Pb(NO ₃) ₂	26

TABLA I
DETERMINACIONES POR ELECTROLISIS INTERNA

Determinación de	En presencia de	Catolito	Anodo	Referencia
Bi	—	SO ₄ H ₂	Pt/V ⁺⁺ , V ⁺⁺⁺	22
Bi		NO ₃ H	Zn/ZnCl ₂	25
Sb		HCl	Zn/ZnCl ₂	25-20
Sb		SO ₄ H ₂ + tartrato	Mg/MgSO ₄ (NH ₄) ₂ SO ₄	20
Sn		HCl	Mg/Mg Cl ₂	20
Sn		HCl	Zn/ZnCl ₂	24-25
Pb	Zn	HCl + 1% gelat(ó AcOH- AcONa)	Zn/Zn(NO ₃) ₂	20

TABLA I
DETERMINACIONES POR ELECTROLISIS INTERNA

Determ de	En presencia de	Catolito	Anodo	Referencia
In	Zn	Tartrato, pH 3,6	Zn/Zn Cl ₂	20-28
Ni	—	HOAc + NaOAc	Mg/MgSO ₄ , SO ₄ (NH ₄) ₂ OMg/ClNH ₄ , HCl	24-25-20
Ni	—	NH ₃ + ClNH ₄ + SO ₄ ⁼	Zn/Zn Cl ₂	24
Co	Zn	HOAc + NaOAc	Mg/ClNH ₄ , HCl	24-25-20
Cd	Zn	HOAc + NaOAc + ClNH + N ₂ H ₄	Zn/ZnCl ₂	26-15-20
Zn		HOAc + NaOAc	Mg/ClNH ₄ , HCl	25

D) Aplicación a la separación y determinación de cobre de productos uraníferos.

La posibilidad de valorar cantidades de cobre en productos uraníferos por el método de electrólisis interna ha sido estudiada por O.Menis, D.L.Maning y R. G.Ball (29).

El método está descrito para la determinación de cobre en soluciones de sulfato de uranilo. Mediante una celda electrolítica compuesta por un cátodo de platino y un ánodo de cadmio que están separados por una bujía de alundun, se deposita cobre de la solución a analizar. El método fué aplicado a soluciones que contienen entre 1 y 40 mg. de cobre.

La precisión de este método electrogravimétrico se compara con el colorimétrico con dietilditiocarbamato, no observándose diferencia apreciable entre ambos.

El motivo del presente trabajo fué estudiar si es posible extender esta técnica, manteniendo la simplicidad de las operaciones, a la determinación de cobre en soluciones de compuestos de uranio (constituyente principal) que pudieran contener además distintos otros elementos en menor proporción.

Para esos casos el uso de métodos de corriente constante, tiende a producir depósitos porosos y oscuros (29), el peso de los cuales no corresponde generalmente con las cantidades de cobre presentes.

El objetivo fundamental del presente trabajo fué estudiar las condiciones en que debe efectuarse la determinación, establecer las condiciones de eliminación de interferencias, estudiar el control de las distintas variables que afectan los valores obtenidos y en suma establecer un método rápido para la valoración de cobre en productos uraníferos. En el presente trabajo mediante la adecuada elección de un ánodo se logra un método de auto-potencial controlado. La precisión y exactitud de este método fueron evaluadas por determinaciones de cobre en muestras sintéticas con concentraciones conocidas de cobre, ya sea en soluciones puras ó que contenían uranio (VI), agregado como nitrato de uranilo.

Dado que en este método electrogravimétrico la exactitud es función de la cantidad de cobre que se someterá a la pesada final, será permisible someter al análisis soluciones conteniendo como mínimo 1 mg. de cobre; para el caso de menores cantidades se estudiaron

métodos espectrofotométricos, para aplicar previa separación por electrodeposición, cubriendo el ámbito de 20 microgramos a 1,5 mg. de cobre.

II. PARTS EXPERIMENTAL

A) Aparatos.**1) Aparato de electrólisis interna.**

Constituido por un electrodo ánodo de plomo colocado dentro de una bujía de alundun (I, fig. 2) (19x90 mm; R.A.Nº 84 ó R.A.Nº 360, bujía Norton Co. ó equivalente) y un cátodo de malla de platino (J) de 35 mm. de diámetro por 35 mm de longitud, colocado en forma concéntrica en un vaso (N) de 250 ml. El electrodo de platino está conectado con un alambre de Cu de 0,5 mm de diámetro, a la plancha de cobre (E), que hace contacto con el plomo (L). Los ánodos (L) se construyeron con varillas de plomo puro que se trafilaron para obtener una sección cuadrada.

Trozos de 2 mm de lado por 75 cm de longitud se enrollaron sobre el tubo de vidrio (K) (5 mm de diámetro) en forma de hélice compacta.

El ánodo y el cátodo (J) están suspendidos de una plancha rectangular de bakelita (D) que se une con una pinza (Q) a un soporte (R) durante la electrólisis.

Un recipiente (A) de 200 ml para la reserva de anolito permite alimentar la cámara anódica duran-

te la electrólisis, la pinza (C) sirve para regular el caudal.

El vaso (N) se coloca sobre un agitador magnético que hace girar la varilla de hierro recubierta de vidrio (O).

En la figura 3 se muestran las posiciones relativas del cátodo y ánodo.

El detalle de los componentes del aparato se indica en la lista que sigue.

- A) Frasco "Pyrex", 300 ml capac. Depósito de anolito.
- B) Tubo de vidrio 5 mm de diámetro para conducción del anolito.
- C) Tubo de goma látex 3 mm de diámetro con pinza de Hoffman para regular la renovación del anolito.
- D) Triple plancha soporte de bakelita de 13 cm de longitud por 1,2 cm de espesor y 2,8 cm de ancho.
- E) Conexión de cobre de 6 cm por 1 cm ,conecta los bornes entre sí.Después de colocado debe ser engrasada para evitar corrosión.
- F) Dos bornes, colocados a 3,2 cm uno de otro y equidistantes de los extremos de la plancha soporte.
- G) Tubo en forma de U invertido de 5mm de diámetro para renovar el anolito.

- H) Tapón de goma con dos agujeros de 4-5 mm de diámetro y otro más pequeño que permite pasar el alambre de plomo (ánodo).
- I) Bujía de alundun.
- J) Cátodo de malla de platino de 3,5 cm de longitud por 3,5 cm de diámetro.
- K) Tubo de vidrio de 4-5 mm de diámetro para entrada de anolito, sobre el que se arrolla el alambre de plomo.
- L) Alambre de plomo de alta pureza.
- M) Vaso de precipitado de 100 ml (depósito de drenaje del anolito).
- N) Vaso de precipitado "Pyrex" de 200 ml (forma alta); cuba electrolítica.
- O) Agitador magnético.
- P) Alambre de cobre, 0,5 mm de diámetro.

2) Espectrofotómetro Beckman DB

Características.

1) Sistema de doble haz, de espejo vibrante que dirige el haz de radiación monocromática alternativamente a través de la muestra y de la referencia; 2) El ámbito utilizable de longitudes de onda está comprendido entre 220 a 770 milimicrones, permitiendo hacer análi-

- sis diferencial con registro de la transmitancia. 3) Ranura micrométrica manual ajustable entre 0,01 y 2,0 mm. 4) Compensación automática del 100% T. 5) Radiación espectral, menor de 0,5 % entre 220 a 770 milimicrones. 6) Resolución: menor de 1,2 milimicrones entre 220 a 325 milimicrones. 7) Reproducibilidad fotométrica menos de 0,5 % de transmitancia.
- 3) Miliamperímetros Triplet model 630. A , con escalas de 0 a 60 microamperios hasta 0 a 12 A.
- 4) Estufa, mufla, material común de laboratorio.

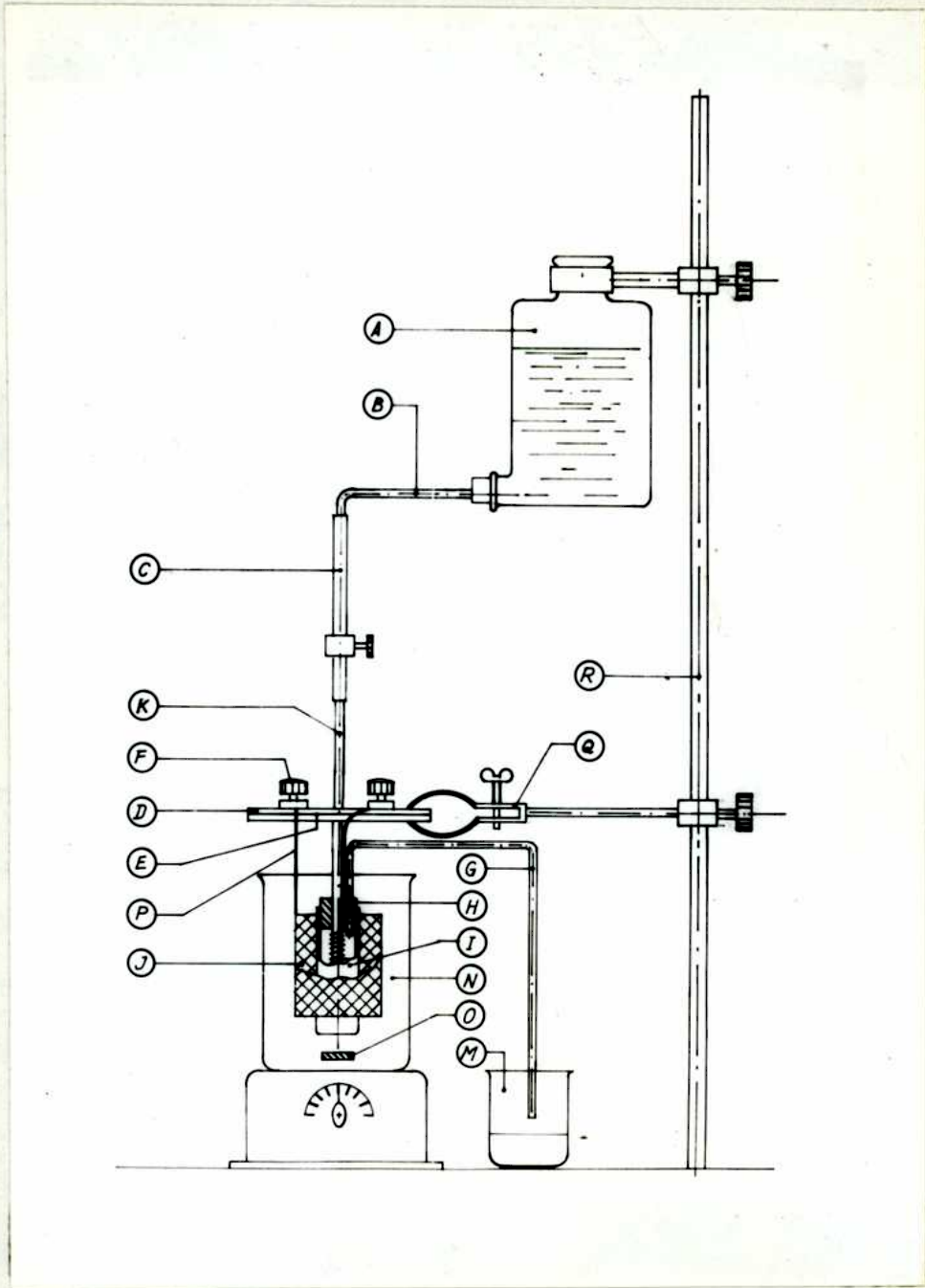


Fig 2

Esquema aparato electrólisis interna

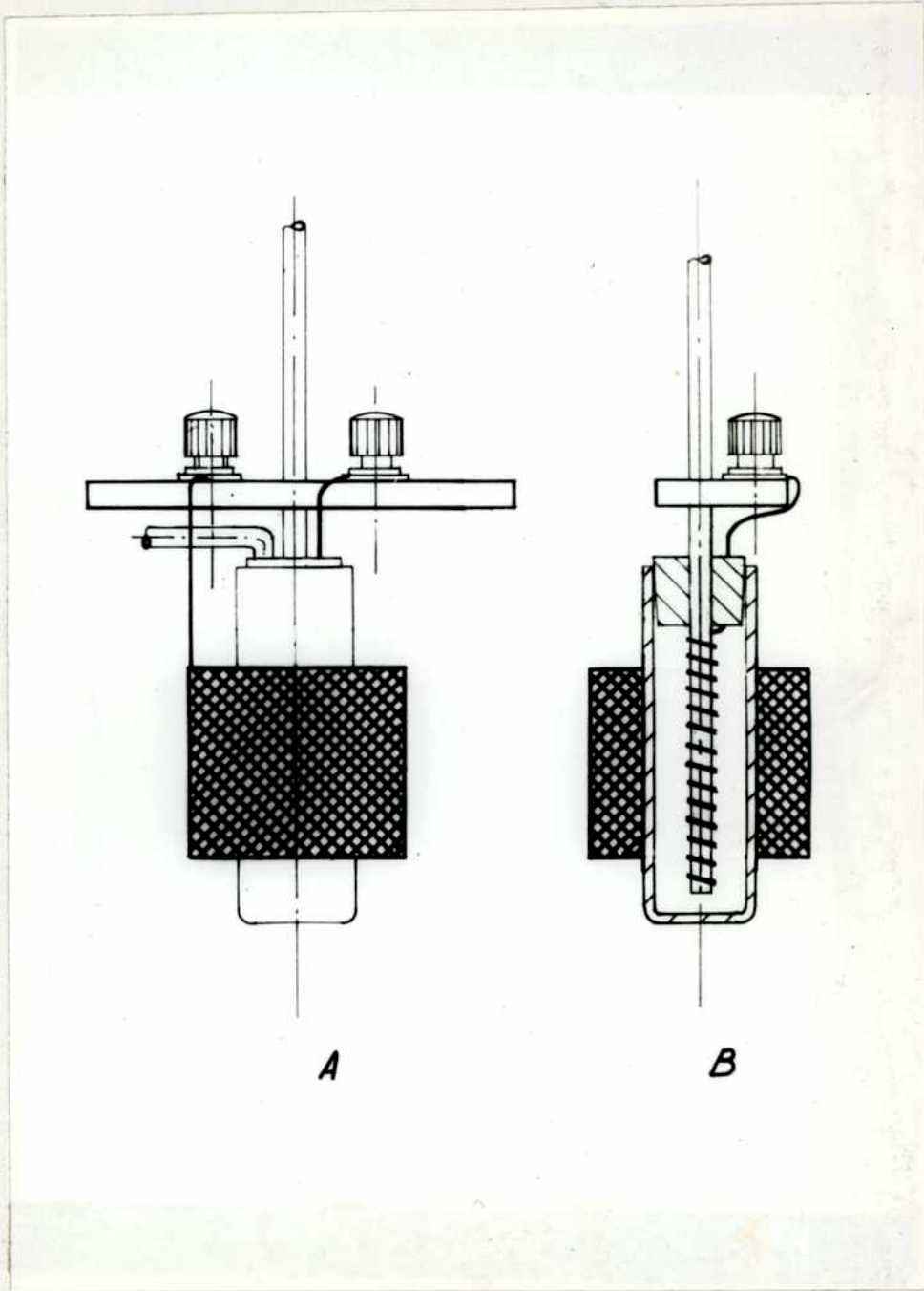


Fig 3

Electrodos : A) Vista de frente
B) Vista lateral

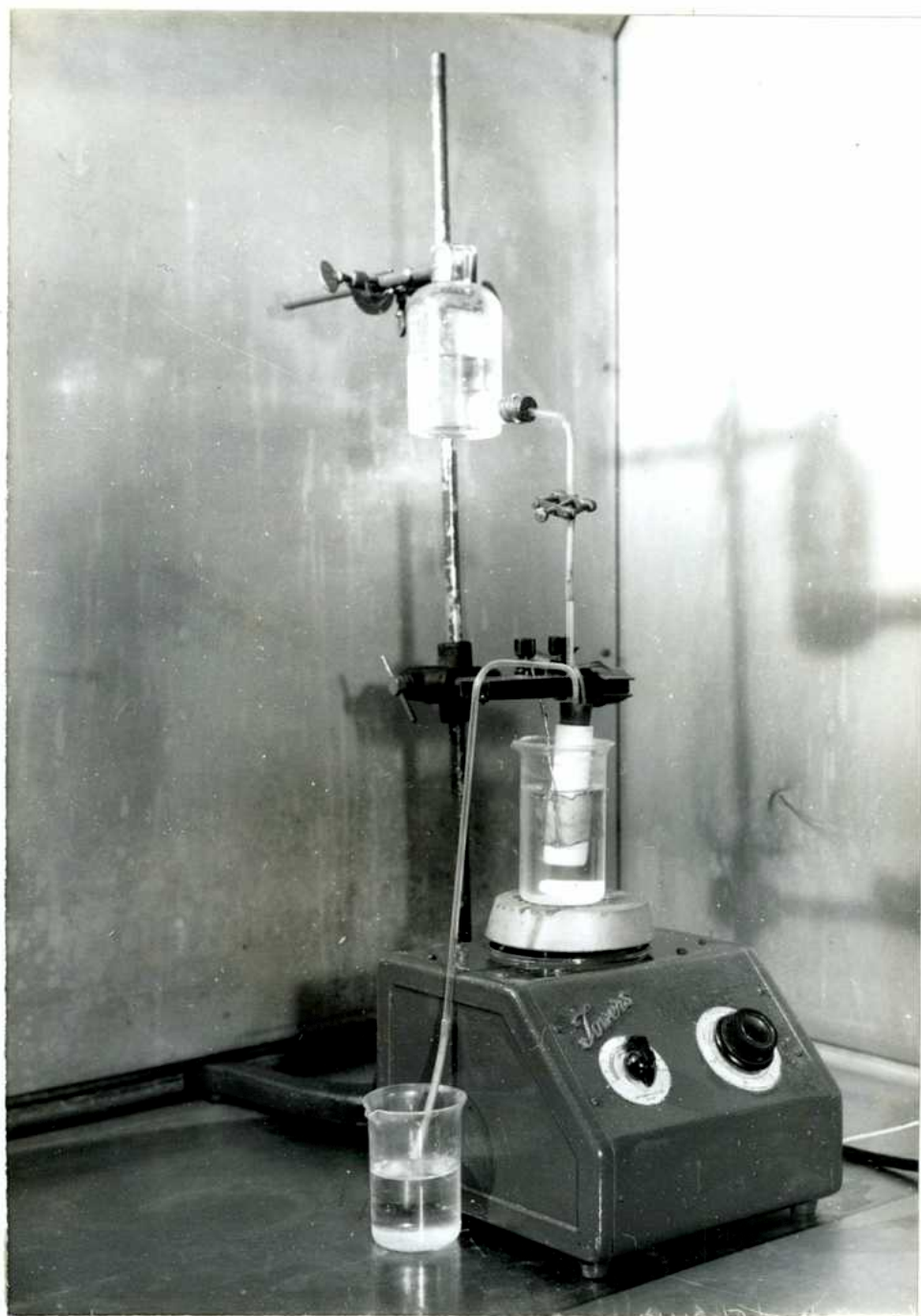


Fig 4

Fotografía : aparato electrólisis interna.

B) Reactivos y Soluciones.

- 1) Solución de ácido clorhídrico (1+1).
- 2) Solución ácida, conteniendo, 50 ml de ácido nítrico concentrado agregados a 30 g. de ácido tartárico y completando a 500 ml con agua destilada.
- 3) Solución de ácido nítrico al 2,5% (v/v).
- 4) Acetona p.a.
- 5) Puente salino. Se prepara disolviendo aproximadamente 3 g. de cloruro de potasio y 0,3 g. de agar en polvo en 10 ml. de agua, se calientan los constituyentes en un pequeño vaso a baño maría, y cuando se obtiene una solución clara, se la vierte, mientras está caliente, en el recipiente destinado para tal fin. La mezcla se convierte en un gel al enfriarse.
- 6) Solución de nitrato de uranilo; 5,2 mg. de uranio por ml, obtenida por disolución de óxido (U_3O_8) en ácido nítrico.
- 7) Solución de nitrato cúprico; 1 mg. de cobre por ml. obtenida a partir de cobre electrolítico. Se pesa 1,0000 g. de cobre electrolítico y se coloca en un vaso de 150 ml, se agrega 15 ml. de ácido nítrico (1+3). Se calienta suavemente hasta disolverlo y eliminar los vapores nitrosos. Se enfría diluye en un matrás aforado hasta un litro con solución de

ácido nítrico (2+98) y homogeiniza.

- 8) Urea p.a.
- 9) Solución de yoduro de potasio (400 g/l). Disuélvense 40 g. de yoduro de potasio en agua y se diluye a 100 ml. Preparar poco antes del uso.
- 10) Solución de tiocianato de sodio (200 g/l).
- 11) Solución patrón de cobre (0,001 g de cobre por ml.)
Se disuelve en un vaso de precipitados 1,0000 g. de cobre electrolítico en 15 ml. de ácido nítrico (1+3). Se agregan 5 ml. de ácido sulfúrico, se cubre con un vidrio de reloj y se evapora hasta vapores blancos. Se enfría, se lava el vidrio de reloj y paredes del vaso con agua y luego se evapora hasta humos blancos. Se agregan 200 ml. de ácido sulfúrico (1+1), se enfría y se diluye a un litro en un matríz aforado. Se homogeiniza.
- 12) Solución valorada de tiosulfato de sodio.(1 ml. equivale a 0,006 g. de cobre). Esta solución es aproximadamente 0,1 N. Se disuelve 248 g. de tiosulfato de sodio penta hidrato y 0,1 g. de carbonato de sodio en agua fría recién hervida y se lleva a volúmen en un matríz aforado de un litro, esterilizado.
- 13) Solución de almidón (10 g/l). Se hace papilla con

1 g de almidón y 5 ml de agua destilada, se agrega 100 ml de agua hirviente. Se enfría, se agrega 5 g de ioduro de potasio y se agita hasta disolver el ioduro de potasio.

- 14) Hidróxido de amonio concentrado, p.a.
- 15) Alcohol etílico 96°.
- 16) Cloroformo. p.a.
- 17) Solución de 2,9-dimetil-1,10- fenantrolina (Neocuproina) (G.F.Smith Chemical Co. Columbus Ohio ó similar) 0,5g/l en alcohol etílico.
- 18) Solución de clorhidrato de hidroxilamina, p.a. 100 g/l ,filtrada.
- 19) Solución patrón de cobre: 1 ml = 10 microgramos de cobre; se diluyen 10,0 ml de la solución (7) a un litro con agua destilada.
- 20) Solución patrón de cobre: 1 ml = 0,1 mg de cobre: se diluyen 100 ml de la solución (7) con agua destilada, a un litro.
- 21) Alcohol isoamílico. Fracción destilada entre 130-132°C
- 22) Solución de ácido ascórbico (20%) : Pesar 10 g de ácido ascórbico p.a. y disolver en 50 ml de agua. La solución deberá ser preparada en el momento de ser usada.

- 23) Solución de 2-2' quinolina (cuprofina") al 0,02 % en alcohol amílico.(Fischer Scientific Company, New York)
- 24) Acido sulfúrico p.a. ($d = 1,84$)
- 25) Oxido de uranio (U_3O_8) de alta pureza obtenido por calcinación del trióxido a $850^{\circ} C$.
- 26) Solución de nitrato de aluminio p.a. conteniendo 50 mg de aluminio/ml
- 27) Solución de nitrato de níquel p.a. conteniendo 16,48 mg de níquel/ml/
- 28) Solución de nitrato de manganeso p.a. conteniendo 20 mg de manganeso/ ml.
- 29) Solución de cloruro estannoso p.a. conteniendo 4 mg de estaño/ml.
- 30) Solución de nitrato crómico p.a. conteniendo 10 mg de cromo / ml.
- 31) Soluciones de metavanadato de amonio p.a. conteniendo 10 y 1 mg de vanadio / ml.
- 32) Solución de sulfato de titanio p.a. conteniendo 2 mg de titanio / ml .
- 33) Solución de fosfato ácido monopotásico p.a. conteniendo 10 mg de fósforo /ml.
- 34) Solución de anhídrido molibdico p.a. conteniendo 1 mg de molibdeno /ml.

- 35) Solución de cloruro arsenioso p.a. conteniendo 4 mg de arsénico / ml.
- 36) Solución de tartarato de antimonio y potasio conteniendo 4 mg de antimonio por ml.
- 37) Solución de carbonato básico de bismuto p.a. conteniendo 4 mg de bismuto por ml.
- 38) Solución de nitrato férrico p.a. conteniendo 12,5 mg de hierro por ml.
- 39) Solución de ácido clorhídrico (1% V/V)
- 40) Acido nítrico p.a. ($d = 1,40$).
- 41) Carbonato de sodio anhidro p.a.
- 42) Acido ascórbico p.a.
- 43) Clorhidrato de hidroxilamina p.a.
- 44) Acido tartárico p.a.
- 45) Acido acético glacial, p.a.
- 46) Sulfito de sodio, p.a.
- 47) Acido fluorhídrico (30-40 %) p.a.
- 48) Acido perclórico ($d = 1,7$) p.a.
- 49) Solución de dicromato de potasio .p.a. conteniendo 10 mg de Cr_{VI} / ml.

C) Estudio de Condiciones.**1) Elección del medio.**

a) Anolito; Menis, Manning y Ball (29) utilizaron para determinaciones de cobre en soluciones de sulfato de uranilo un ánodo de cadmio, sumergido en un anolito que contenía ácido sulfúrico y sulfato de sodio.

Dadas las características del ánodo seleccionado (plomo) se verificó que debía descartarse al ácido sulfúrico como anolito, pues el sulfato de plomo formado en primera instancia evita que el ánodo continúe su disolución y progresivamente obture los poros de la bujía filtrante.

El ácido nítrico como anolito ó un conjunto anódico formado por plomo y ácido nítrico, puede ser usado satisfactoriamente (16) (26) proveyendo una corriente galvánica suficiente para obtener depósitos en un tiempo relativamente corto.

La concentración de ácido tomada (de 2,5 %) responde a : 1') la producción de una concentración de iones plomo, tal que el depósito de 30 mg de cobre no demande un tiempo superior a 30 minutos.

2') no atenta contra la conservación del electrodo, de

tal forma que se utilizó un solo electrodo de plomo para todas las experiencias del presente trabajo.

b) Catolito: Los óxidos de uranio pueden ser disueltos en ácido nítrico y los minerales una vez atacados se pueden tomar con él, por lo tanto se adoptó como catolito una solución de ácido nítrico de igual concentración que la anódica.

En la tabla II se indican resultados típicos de experiencias con distintos anolitos y catolitos.

Tabla II

Catolito	Anolito	Cobre agreg. (mg)	Cobre obt. (mg)	Tiempo (min.)
HNO ₃ 2,5%	H ₂ SO ₄ 0,5%	30	sin depos.	30
HNO ₃ 1,0%	HNO ₃ 1 %	30	27	30
HNO ₃ 2,5%	HNO ₃ 2,5%	30	30	30

2) Agentes Reductores.

A causa de la acción oxidante del aire ó de otros agentes oxidantes es usualmente recomendable, según J.S.Sand (5) la adición de hidrazina, hidroxilamina u otro agente reductor.

En el presente trabajo se adaptó la úrea a tales efectos, independientemente a otros reductores que fueron usados en procesos previos, agregándose 1,0 g de úrea al catolito antes de comenzar el proceso electrolítico y 0,2 g cada cinco minutos durante el mismo.

3) Temperatura.

Según J.S.Sand (5) durante la electrólisis interna la temperatura debe ser mantenida a alrededor de 70° C.; debiendo ser calentada la solución anteriormente a la electrodeposición y durante ella.

La alta temperatura de la solución a electrolizar tiende a la mejor calidad del depósito e influye sobre la conductividad del electrolito como en la electrólisis convencional.

Si bien las temperaturas de electrólisis difieren entre 60° C y 90°c se adoptó para el presente trabajo la temperatura de 70° C recomendada por J.S.Sand.

4) Agitación.

Es extremadamente importante para el éxito de este método prevenir el agotamiento total en la interfase solución-cátodo, del ión que se deposita.

.En el caso de electrolitos estacionarios, la disminucion de la concentracion del ion metalico en la vecindad del cátodo, únicamente puede neutralizarse por el proceso lento de difusion, produciéndose polarización. Con una adecuada agitacion, la polarización se puede reducir hasta que su efecto sea insignificante. Un incremento de la temperatura aumenta la velocidad de difusion del electrolito, pero la agitacion es mucho más eficaz que el calentamiento. (45).

Por todas estas consideraciones se optó por la velocidad de agitacion máxima a la cual no hubiera peligro de proyecciones.

5) Buñía de alundun filtrante.

a) Características.

Inicialmente se realizaron las primeras determinaciones de electrólisis interna con buñías R.A. N° 84 Norton Co (EEUU). Luego se utilizaron buñías de las usadas para filtrar agua, (tipo Chamberlain, filtración media), de las mismas dimensiones, que resultaron ser equivalentes a aquellas.

b) Lavado.

Antes de ser usadas, se efectuó un tratamiento ácido de las buñías, haciendo pasar a través de ellas las

siguientes soluciones por succión, según recomienda J. S. Sand (4) :

- 1) 500 ml de ácido clorhídrico (1+1) caliente,
- 2) 500 ml de la solución ácida indicada en II, B, 2.
- 3) Agua caliente (70° a 80° C) hasta eliminar el ácido. (tornasol).

6) Estudio de la eficiencia de la bujía de alundun.

Se comparó el tiempo necesario para la deposición del cobre cuando los compartimentos anódico y catódico se conectaron a) a través de la bujía porosa, b) a través de un puente salino (II, B, 5) .En este segundo caso se requiere un período de 1-2 horas para depositar 10 mg de cobre (contra, menos de 30 minutos, en el primer caso.)

Este procesamiento tan lento es debido a un bajo flujo de corriente provocado por la alta resistencia del puente. Pero usando una bujía de alundun, la resistencia interna se reduce grandemente y aumenta la intensidad de la corriente. Así se obtiene un valor inicial del orden de 100 mA en la deposición de 10 mg de cobre; en el caso de utilizar el puente salino ese valor apenas llega a ser de 10mA.

El período de electrólisis puede descender

a un período de 40 minutos para una deposición cuantitativa de hasta por lo menos 30 mg de cobre.

7) Determinación del tiempo necesario para obtener un depósito cuantitativo de cobre.

Se efectuó por medición de la intensidad de corriente que circula por la pila en función del tiempo.

Para ello se colocó en serie con los electrodos el miliamperímetro.

La experiencia que a continuación se detalla se efectuó con 25 ml de la solución de nitrato de uranio conteniendo 5,2 mg de uranio por ml y 30 ml de la solución de nitrato cáprico, de concentración 1 mg de cobre/ml, ambas en medio de ácido nítrico al 2,5%. El volumen se completó a 100 ml con solución anódica, (ácido nítrico 2,5%). Dicha solución se calentó a 70-80 ° C con el agregado de 1 g de úrea. Se efectuaron agregados sucesivos cada 5 minutos de 0,2 g de úrea durante el período de electrólisis para evitar posterior oxidación del depósito de cobre. Los resultados obtenidos se indican en la Tabla III y en la fig. 5

Conclusión.

Basta con 30 minutos para depositar 30 mg de cobre; con margen de seguridad tendiendo a 40 minu-

tos; pudiéndose electrolizar menores cantidades de cobre, en menos tiempo, (así en ensayos con cantidades de cobre del orden de 2 mg se comprobó que se obtenía recuperación cuantitativa, con tiempo de 10 minutos.

Tabla III

Tiempo min.	Intensidad cte mA	Tiempo min.	Intensidad cte mA
1	80	13	62
2	78	14	61
3	76	15	60
4	75	20	57
5	73	25	55
6	71	30	53
7	70	35	53
8	68	40	53
9	67	45	53
10	66	50	53
11	64	55	53
12	63	60	53

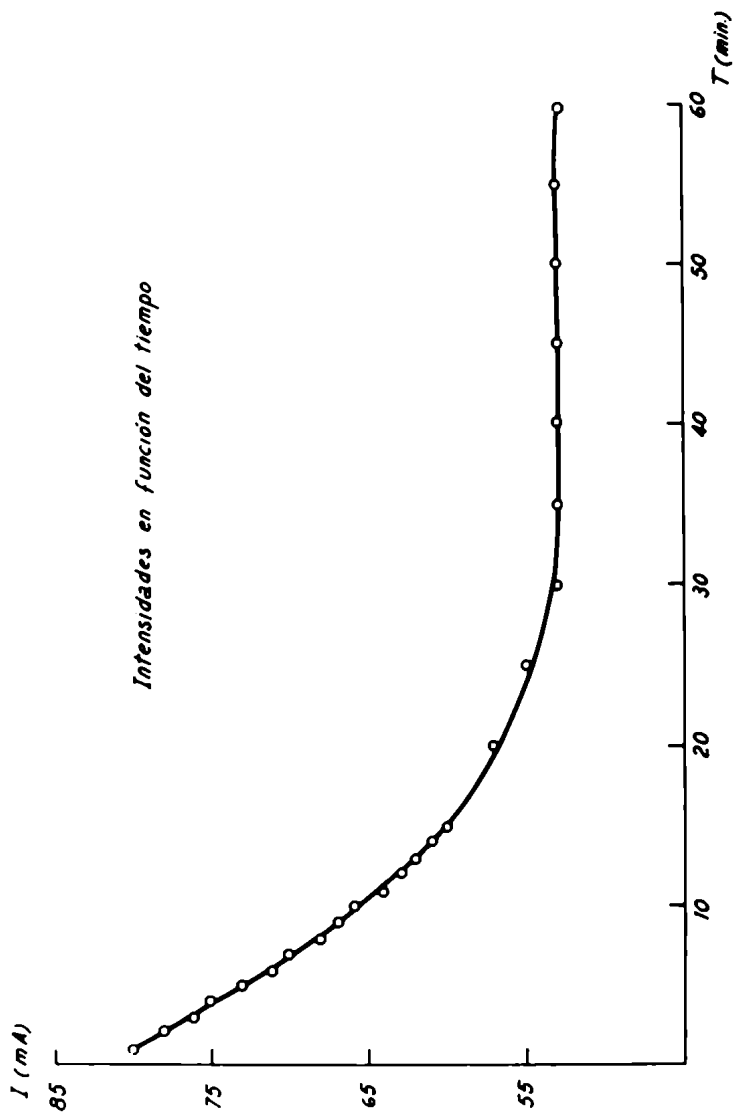


FIG 5

D) Técnica adoptada.

Pueden analizarse por este método soluciones ácidas o muestras sólidas solubles en ácido.

1) Disolver M gramos de una muestra sólida por un medio adecuado. El proceso de disolución permite separar sílice (filtración) y produce una solución Vs de volumen tal que una alícuota adecuada (de volumen V igual a 15 ml o menor) pueda contener entre 20 microgramos y 30 mg de cobre.

La concentración ácida de la solución no deberá exceder de 2,5 %.

2) Transferir a un vaso de 200 ml la porción a analizar y diluir a aproximadamente 100 ml con solución de ácido nítrico al 2,5 %.

3) Introducir la barra del agitador magnético en la solución.

4) Antes de usar el electrodo de plomo, limpiar su superficie por inmersión en ácido nítrico 1 molar y lavarlo con agua. Colocarlo en la bujía de alundun.

5) Limpiar la superficie del cátodo de platino con ácido nítrico concentrado. Enjuagar con agua, calentar al rojo sombra en llama oxidante. Enfriar y pesar con aproximación de $\pm 0,1$ mg.

Registrar el peso del cátodo (P). Suspenderlo del

borne de la placa de bakelita de modo que quede en posición concéntrica con la bujía.

6) Llenar la bujía de alundun con el anolito, permitiendo drenar al anolito a través de la bujía por espacio de aproximadamente un minuto , con el fin de llenar los poros de la bujía.

7) Colocar el cátodo de platino y la bujía de alundun, que contiene el anolito en el vaso, ajustar la profundidad de inmersión de la bujía para que la superficie del anolito sea ligeramente mayor que la del catolito.

8) Conectar los electrodos a los bornes correspondientes y permitir la electrólisis por espacio de 30 minutos. Agitar el catolito durante la electrólisis utilizando la mayor velocidad del agitador magnético compatible con la no producción de salpicaduras.

9) Sacar el cátodo y la bujía de alundun del catolito y lavarlos con agua. Si la solución debe ser analizada para otros componentes, agregar los lavados a la solución de la muestra. Para mantener un potencial aplicado al cátodo, deben dejarse electrodos conectados hasta completar los lavados, pre-

viniedo, de ese modo la posible pérdida parte del depósito de cobre por disolución en el medio ácido. (levantar los electrodos a medida que se lava como en una electrólisis convencional).

a) Para determinaciones gravimétricas.

10) Lavar el cátodo con acetona, secar en estufa por dos o tres minutos. (Un período prolongado de secado puede provocar la formación de óxido de cobre y producir resultados altos).

11) Dejar enfriar el cátodo hasta temperatura ambiente y pesar con aproximación de 0,1 mg. Registrar la pesada final del cátodo. (Pf)

12) Calcular la concentración de cobre en la muestra como sigue:

$$\text{Cobre (} \mu\text{g)} = \frac{(P_f - P_c) \times 1000 \times V_s}{M \times V}$$

Si la muestra original era líquida, será cobre (mg/ml) :

$$\frac{P_f - P_c}{V_s} \times 1000$$

b) Para determinaciones colorimétricas.

13) Colocar el cátodo en un vaso de precipitado de 50 ml de forma alargada y disolver el depósito con 3 ml de ácido nítrico (1+3), calentando suavemente.

Lavar el electrodo con poco volumen de agua destilada mientras se lo retira del vaso. Hervir la solución para eliminar vapores nitrosos y enfriar a temperatura ambiente .

14) Proseguir con el método colorimétrico que corresponda, de acuerdo con la cantidad de cobre presente, según se indica en II-H-a)(neocuprofina) ó II-H-b) (cuprofina)

E) Precisión de la determinación gravimétrica de cobre.

En las tablas IV, V , VI, y VII se indican los resultados obtenidos en determinaciones de cobre en soluciones patrón con tres concentraciones típicas de cobre (10,70, y 300 microgramos/ml). Estos valores de concentración se encuentran habitualmente en solución de nitrato de uranilo. En todos los casos los análisis se efectuaron sobre 100 ml de solución las cantidades de cobre presente resultan ser : 1,00; 5,00; 7,00 ; y 30,0 mg, respectivamente.

Una cantidad de alrededor de 1 mg de cobre puede pesarse con un coeficiente de variación ($\frac{S}{\bar{X}}$ 100) de 4 %. En pasada de cantidades más grandes de cobre,

(5,7 y 30 mg) el coeficiente de variación es 2% ,1,4% y 3%, respectivamente.

La "desviación standard " ($S = \sqrt{\frac{\sum (X - \bar{X})^2}{N}}$) en unidades absolutas para los tres rangos de concentración es fundamentalmente constante. La precisión del método electrogravimétrico para la determinación de cobre está, por lo tanto, gobernada principalmente por la cantidad absoluta de cobre que se pesa.

Tabla IV

Cobre agregado microgramos/ml	Uranio presente mg/ml	Cobre obtenido		Promedio	Desviación standard	E %del promedio
		mg	microg/ml			
10	1.00	1.0	10			
10	1.00	0.9	9			
10	1.00	0.9	9	9.6	0.4	4
10	1.00	1.0	10			
10	1.00	1.0	10			
10	1.00	1.0	10			

Tabla V

Cobre agregado microgramos/ml	Uranio presente mg/ml	Cobre obtenido		Promedio	Desviación standard	E % del promedio
		mg	microg/ml			
50	5.0	5.2	52			
50	5.0	5.1	51			
50	5.0	5.0	50			
50	5.0	5.2	52	50.7	0.39	+1.4
50	5.0	4.8	48			
50	5.0	4.9	4.9			
50	5.0	5.3	5.3			

Tabla VI

Cobre agregado microgramos/ml	Uranio presente ng/ml	Cobre Obtenido		Promedio	Desviación standard	E % del promedio
		mg	microg./ml			
70	5,2	7,2	72	71,1	0,96	+1,4
70	5,2	7,3	73			
70	5,2	7,0	70			
70	5,2	7,3	73			
70	5,2	7,0	70			
70	5,2	7,0	70			
70	5,2	7,0	70			
70	5,2	6,9	69			
70	5,2	7,0	70			
70	5,2	7,1	71			

Tabla VII

Cobre agregado microgramos/ml	Uranio presente mg/ml	Cobre obtenido		Promedio	Desviación standard	E % del promedio
		mg	microg/ml			
300	25	30,2	302	300,1	1,0	+0,03
300	25	30,0	300			
300	25	29,8	298			
300	25	30,1	301			
300	25	30,0	300			
300	25	30,0	300			
300	25	30,0	300			
300	25	30,3	303			
300	25	30,1	301			
300	25	29,0	290			

F) Comparación de la precisión del método electrogravimétrico con respecto a otros métodos analíticos.

Para continuar evaluando el método electrogravimétrico, la precisión de éste se comparó con la de la determinación microvolumétrica por (yodometría) y la del método espectrofotométrico (complejo tetramin-cúprico). Esta comparación se hizo sobre los resultados obtenidos al determinar cantidades de cobre comprendidas entre 1 y 30 mg, en presencia de nitrato de uranilo.

a) Microvolumetría yodométrica.

En este caso el cobre se valora luego de separarlo por precipitación como tiocianato cuproso. Esta etapa permite la separación del cobre de hierro, zinc, cobalto, níquel, arsénico, antimonio y uranio entre otros (51), y se adoptó para el caso presente. El procedimiento que se siguió es el siguiente:

1) Separación del tiocianato cuproso.

a) Llevar 100 ml de la solución nítrica original que contiene ión uranilo a ión sulfúrico,

agregar 3 gramos de ácido tartárico y calentar hasta disolución.

b) Enfriar algo y alcalizar con hidróxido de amonio ($d= 0,88$).

c) Llevar justo a ácido con sulfúrico concentrado y agregar un mililitro de éste en exceso.

d) Diluir a aproximadamente 100 ml, calentar casi hasta ebullición y agregar 2 g de sulfito de sodio, agitando hasta disolución.

e) Verter la solución sobre 1 g de tiocianato de potasio disuelto en poca agua ,contenido en un vaso de 400 ml , agitar vigorosamente, hervir 1 minuto y digerir de 10 a 15 minutos sobre baño de vapor.

f) Filtrar por papel de filtración lenta, lavar por decantación con solución de ácido tartárico al 1 % y tiocianato de potasio al 1 %.

g) Volver el papel junto con el precipitado al vaso donde se realizó la precipitación, agregar 5 ml de ácido sulfúrico y calentar cuidadosamente para carbonizar.

h) Agregar 5-10 ml de ácido nítrico y llevar a

humos sulfúricos. Repetir esta operación dos veces más. Finalmente agregar 5 ml de ácido nítrico, 1 ml de ácido perclórico y evaporar hasta humos sulfúricos. Repetir si persiste materia orgánica sin destruir.

2) Valoración del cobre.

a) Tomar el residuo sulfúrico con 20-30 ml de ácido clorhídrico 1 %, llevar a ebullición para disolver las sales, diluir a unos 100 ml y dejar enfriar.

b) Neutralizar la solución con hidróxido de amonio, agregar luego 5-10 ml de ácido acético glacial y enfriar.

c) Agregar 5 ml de solución de yoduro de potasio al 50 % (P/V) y titular con solución de tiosulfato de sodio 0,1 N ó 0,01 N hasta que el color amarillo se debilite, agregar entonces 10 ml de solución de almidón (0,2 %) y proseguir la titulación hasta debilitamiento del color del ioduro de almidón, agregar 1-2 g de tiocianato de potasio y completar la titulación.

Las soluciones 0,1 y 0,01 N de tiosulfato se valoraron con la técnica indicada en la segunda parte de ese procedimiento, utilizando volúmenes

exactamente medidos de las soluciones patrón de cobre (II-B-14 y II-B-22).

Los resultados obtenidos aplicando la técnica de microvolumetría yodométrica a soluciones que contenían uranio y cobre ,se indican en las Tablas VIII, IX y X.

Tabla VIII

Ensayo Nº	Uranio presente (mg)	ml de solución de tiosulfato 0,01001 N	Cobre (mg)		"Desviación standard"	E %
			Agregado	Obtenido		
1	100	1,72	1,00	1,12		
2	100	1,50	1,00	0,96		
3	100	1,56	1,00	1,00	0,69	1,0
4	100	1,53	1,00	0,98		
5	100	1,40	1,00	0,90		
6	100	1,60	1,00	1,01		

Promedio: 0,99

Tabla IX

Ensayo Nº	Uranio presente (mg)	ml de solución de tiosulfato 0,1001 N	Cobre (mg)		"Desviación standard"	E %
			Agregado	Obtenido		
1	520	0,77	5,00	4,90	0,27	0,54
2	520	0,77	5,00	4,90		
3	520	0,78	5,00	5,00		
4	520	0,78	5,00	5,00		
5	520	0,78	5,00	5,00		
6	520	0,79	5,00	5,10		
7	520	0,80	5,00	5,10		

Promedio: 5,00

Tabla X

Ensayo Nº	Uranio presente (mg)	ml de solución de tiosulfato 0,1001 N	Cobre (mg)		"Desviación standard"	E %
			Agregado	Obtenido		
1	2500	4,60	30	29,4		
2	2500	4,70	30	30,0		
3	2500	4,55	30	29,2	0,71	0,021
4	2500	4,55	30	29,2		
5	2500	4,65	30	29,8		

Promedio: 29,5

b) Determinación espectrofotométrica de cobre por medición de la absorbancia del ión tetramincúprico.

El ión Cu^{++} forma con el hidróxido de amonio el ión complejo tetramincúprico, de color azul.

Esta reacción suficientemente sensible se puede emplear para su determinación colorimétrica ó espectrofotométrica de cobre. (9) (47) (48).

La coloración del complejo coloreado es estable por lo menos una semana en las condiciones indicadas en el presente trabajo.

La intensidad del color del complejo coloreado tetramincúprico no está apreciablemente influenciada por los cambios de temperatura; no obstante es conveniente efectuar las lecturas fotométricas a temperaturas que ^{no} difieran en más de 2° C.

1) Elección de la longitud de onda:

Se preparó una solución que contenía 20 mg de cobre, se formó el ión complejo mediante el agregado de 20 ml de hidróxido de amonio y se diluyó a 100 ml. Con ésta se determinó la curva de transmitancia espectral, en espectrofotómetro " Beckman" mod DB, utilizando cubetas (cuarzo) de 1,000 cm de paso de luz. Las mediciones se efectuaron con respecto a una solución de referencia (preparada como se indica en obtención de la curva de calibración). Los valores obtenidos se indican en la Tabla XI y se representan en la fig 6. En base a ellos se seleccionó la longitud de onda de 580 milimicrones para efectuar todas las mediciones.

Tabla XI

Long.de onda m μ	% T	A	Long.de onda m μ	% T	A
320	86	0,065	30	100	0,000
330	96	0,017	40	100	0,000
340	100	0,000	50	100	0,000
350	100	0,000	60	100	0,000
360	100	0,000	70	99	0,004
370	100	0,000	80	98	0,008
380	100	0,000	90	97	0,013
390	100	0,000	500	96	0,017
400	100	0,000	510	95	0,022
410	100	0,000	520	93	0,031
420	100	0,000	530	91	0,041

cont. Tabla XI

Long.de onda m μ	% T	A	Long.de onda m μ	% T	A
540	90	0,045	660	87	0,060
550	87	0,060	670	88	0,055
560	86	0,065	680	89	0,050
570	84	0,075	690	90	0,045
580	84	0,075	700	91	0,041
590	84	0,075	710	93	0,031
600	85	0,070	720	94	0,026
610	85	0,076	730	95	0,022
620	85	0,076	740	96	0,017
630	86	0,065	750	96	0,017
640	86	0,065	760	97	0,013
650,	87	0,060			

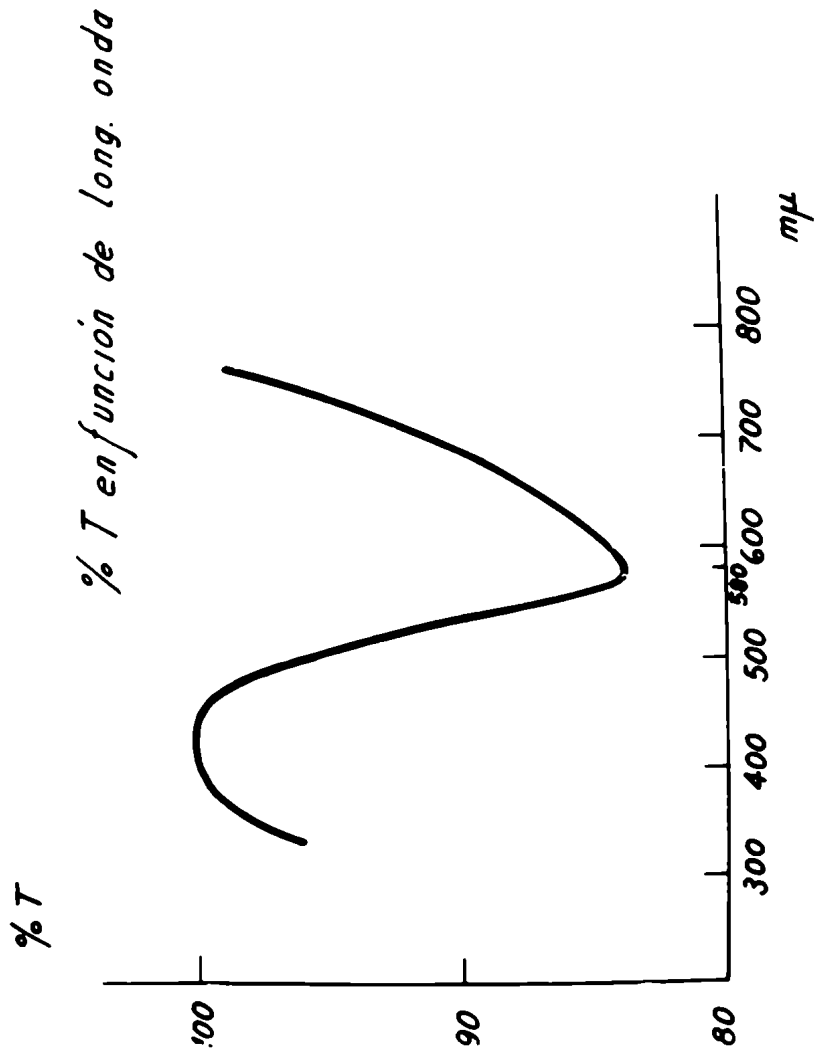


Fig. 6

2) Obtención de la curva de calibración:

Se colocaron 1, 5, 10, 20 y 30 ml de la solución patrón de cobre (1,00 mg Cu/ml) en 5 matraces aforados de 100 ml y se diluyeron hasta cuarenta ml con agua destilada,

En otro matríz igual se colocaron 20 ml de solución de ácido nítrico (2 ± 98) y se diluyó hasta 40 ml con agua destilada (solución de referencia). Se agregó a cada matríz 20 ml de hidróxido de amonio concentrado, enfriando bajo agua a temperatura de $20^{\circ} \text{C} \pm 2^{\circ} \text{C}$, se diluyó con agua hasta el enrase y se homogeneizó.

Luego de quince minutos se determinaron las absorbancias de las soluciones con respecto a la de referencia, a 580 milimicrones, en espectrofotómetro "Beckman" mod DB, con cubetas de 1,000 cm de paso de luz. La temperatura fue siempre de $20 \pm 2^{\circ} \text{C}$.

Los resultados obtenidos figuran en la Tabla XII y fig. 7.

Tabla XII

Nº	Cobre		% T	A
	mg	mg % ml		
1	0	0	100	0,000
2	1	1	96	0,018
3	5	5	83	0,081
4	10	10	70	0,155
5	20	20	50	0,301
6	30	30	36	0,444

Absorbancias en función de la concentración de Cobre

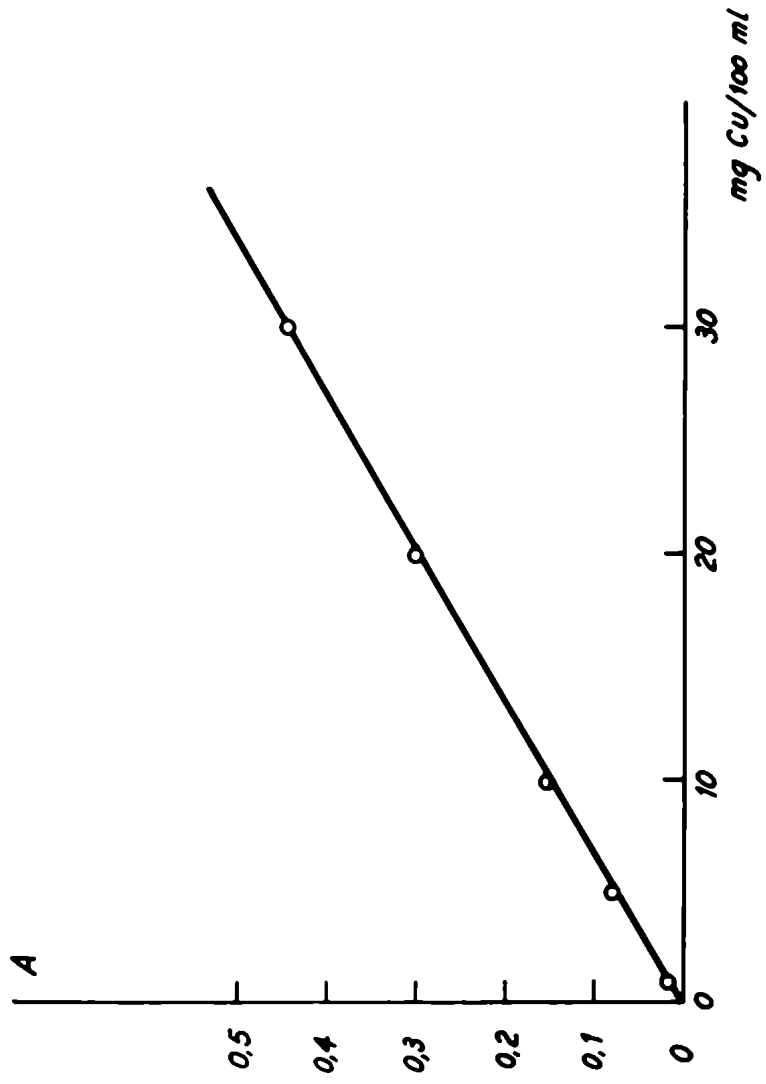


Fig. 7

Técnica.

Se tomaron alícuotas de la solución patrón de cobre II-B-7 en presencia de solución de nitrato de uranilo, procediéndose según se indica en II-F-b.2.

La solución del complejo cúprico amoniacal se la separó de las sales de uranio precipitadas antes de la lectura espectrofotométrica por dos métodos, filtración y centrifugación.

Los resultados que se detallan en las tablas XIII, XIV y XV muestran una marcada tendencia a un error por defecto debido a la adsorción del ión cúprico en el precipitado mencionado.

Tabla XIII

Ensayo No(a)	Uranio presente (mg)	A	Cobre (mg)		"Desviación standard"	E %
			Agregado	Obtenido		
1 C	100	0,013	1	0,77		
2 C	100	0,011	1	0,61		
3 F	100	0,012	1	0,70	0,54	- 31
4 F	100	0,012	2	0,70		
5 F	100	0,012	1	0,70		

Promedio : 0,69

Tabla XIV

Ensayo No(a)	Uranio presente (mg)	A	Cobre (mg)		"Desviación standard"	E %
			Agregado	Obtenido		
1 C	520	0,026	5	4,6		
2 C	520	0,070	5	4,4		
3 F	520	0,070	5	4,4	0,7	-10
4 F	520	0,078	5	4,7		
5 F	520	0,070	5	4,4		

Promedio: 4,5

Tabla XV

Ensayo Nº(a)	Uranio presente (mg)	A	Cobre (mg)		"Desviación standard"	E %
			Agregado	Obtenido		
1 C	2500	0,414	30	26,1		
2 C	2500	0,432	30	27,1		
3 F	2500	0,438	30	27,6	1,8	-11
4 F	2500	0,420	30	26,4		
5 F	2500	0,420	30	26,4		

Promedio : 26,7

(a) : C = centrifugado
F = filtrado

Tabla XVI

Comparación exactitud (con los promedios de los valores obtenidos por microvolumetría y colorimetría con amoníaco), S y S % de los tres métodos.

Concent. de cobre (mg)	Mét. electrograv.		Mét. volumétrico		Mét. colorimétrico	
	S %	S	S %	S	S %	S
1	- 4	0,4	- 6,9	0,69	- 31	0,54
5	1,4	0,39	0,54	0,27	- 10	0,70
7	1,4	0,96	-	-	-	-
30	0,03	1,0	0,024	0,79	- 11	1,8

Conclusiones.

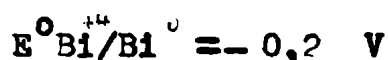
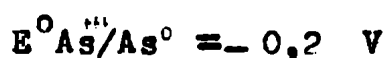
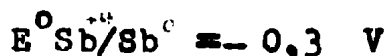
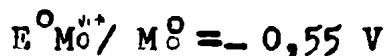
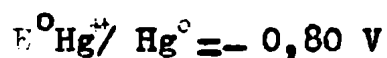
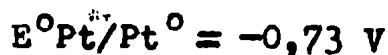
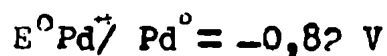
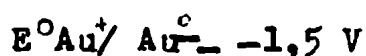
La precisión del método electrogravimétrico (en el rango de 1 a 30 mg) es mayor que la del método espectrofotométrico del complejo tetramincúprico y comparable con la precisión y exactitud del método microvolumétrico, no significando variación entre ambos.

La ventaja del método electrogravimétrico reside en que el cobre puede ser determinado por pesada directamente después de efectuarse la electrodeposición , aunando la separación y determinación de cobre, en el análisis de soluciones en presencia de ión uranilo.

G) Interferencias

Los elementos con potenciales normales mayores que el plomo se depositarán también al aplicar este método (7) (34) (45)

En este caso están:



Dada la naturaleza de los minerales y concentrados de uranio a los que se aplicará este método, algunos de esos elementos no se hallarán presentes en cantidades significativas. Por esta razón se estudió el comportamiento de los elementos presentes comúnmente en muestras de estas características.

Fijado el medio y la tolerancia del ión sulfato se estudiaron las concentraciones máximas permisibles de estos iones metálicos presentes en las soluciones analizadas observando su influencia sobre el valor obtenido en depósitos cuantitativos de cobre.

Las cantidades ensayadas para posibles iones metálicos interferentes estuvieron comprendidas entre 0,1 y 500 mg. El valor tomado como máximo supera las concentraciones que son comunes en estos minerales o concentrados,

En general dentro de los límites de concentraciones estudiados el fenómeno de interferencia no depende de la concentración, sino del estado de oxidación del elemento en cuestión y de su posición en la tabla de potenciales.

Especial atención mereció el estudio del hierro como elemento interferente, lográndose un medio adecuado para obtener de-

pósitos electrogravimétricos cuantitativos de cobre en presencia de altas concentraciones de dicho ión.

Elementos que pueden constituir interferencia

Se estudiaron una serie de elementos generalmente presentes, con ese objeto se prepararon muestras con y sin uranio conteniendo en cada caso uno de los siguientes iones: sulfato, (como ácido sulfúrico), níquel (II), manganeso (II), cromo (VI) y (III), vanadio (V), titanio (IV), fosfato, molibdeno (VI), arsénico (III), antimonio (III), bismuto (III) y hierro (III).

Las determinaciones se llevaron a cabo con la siguiente técnica adoptada:

a) Pesar en un vaso de precipitado para electrólisis interna una cantidad de U_3O_8 tal que corresponda a un peso deseado de uranio presente y agregar 25 ml de ácido nítrico (1 + 1) (V/V) calentando hasta disolución total. b) Agregar un volumen determinado de la solución patrón de cobre (II-B-7) y una alícuota de la solución patrón del ión interferente en estudio, evaporar en baño de arena

hasta consistencia simposa. c) Dejar enfriar, completar a 100ml aproximadamente con ácido nítrico (2,5%) y calentar a 70° C previo agregado de 1 gramo de úrea. d) Efectuar la electrólisis interna según se indica en II-D- . Para las determinaciones de muestras sin uranio adoptar la técnica a partir de (b).

Condiciones experimentales.

Las determinaciones se llevaron a cabo siguiendo la técnica descripta agregando alícuotas de las siguientes soluciones:

Para sulfato	solución	II-B-24
Para aluminio (III)	"	II-B-26
Para níquel (II)	"	II-B-27
Para manganeso(II)	"	II-B-28
Para estaño (II)	"	II-B-28
Para cromo (III)	"	II-B-30
Para cromo (VI)	"	II-B-49
Para vanadio (V)	"	II-B-31
Para titanio (IV)	"	II-B-32
Para fosfato	"	II-B-33

Para molibdeno (VI)	solución	II-B-34
Para arsénico (III)	"	II-B-35
Para antimonio (III)	"	II-B-36
Para bismuto (III)	"	II-B-37
Para hierro (III)	"	II-B-38

Influencia del ión sulfato.

Previendo como posible método de ataque de minerales, de óxidos, el tratamiento con ácido sulfúrico se estudió su influencia en el medio nítrico característico, anteriormente especificado en las determinaciones electrogravimétricas.

Los resultados obtenidos figuran en la Tabla XVII.

Tabla XVII

Ensayo No	Sulfato pres. (g)	Uranio pres. (g)	Cobre(mg)		Error	
			Agregado	Obtenido	mg	%
1	9	1	5	4,9	0,1	-2
2	9	1	5	4,8	0,2	-4
3	9	1	5	5,0	0,0	0
4	18	1	5	5,1	0,1	2,3
5	18	1	5	5,0	0	0

Conclusiones:

La exactitud del método electrogravimétrico no se vé afectada por la presencia de alta concentración de ión sulfato en el catolito. Debe tenerse presente, que, como se indicó anteriormente, su presencia en el anolito evita el pasaje iónico a través de la bujía por formación de sulfato de plomo y detiene la electrodeposición.

Aluminio (III)

Los resultados obtenidos figuran en la

Tabla XVIII.

Níquel (II)

Los resultados obtenidos figuran en la

Tabla XIX.

Manganeso (II)

Los resultados obtenidos figuran en la

Tabla XX.

Estaño (II)

Los resultados obtenidos figuran en la

Tabla XXI.

Cromo (III)

Los resultados obtenidos figuran en la

Tabla XXII.

Tabla XVIII

Ensayo No	Aluminio pres. mg	Uranio pres. g	Cobre (mg)		Error	
			Agregado	Obtenido	mg	%
1	500	-	5,0	5,3	0,3	6
2	500	0,5	5,0	5,0	0	0
3	500	-	5,0	5,1	0,1	2
4	100	0,9	5,0	5,0	0	0
5	100	-	5,0	4,9	0,1	-2

Tabla XIX

Ensayo No	Niquel pres. mg	Uranio pres. g	Cobre (mg)		Error	
			Agregado	Obtenido	mg	%
1	164	1	5,0	4,8	0,2	+4
2	164	1	5,0	5,3	0,3	6
3	164	-	5,0	5,0	0	0
4	492	0,5	5,0	4,9	0,1	-2
5	492	-	5,0	5,0	0	0
6	492	0,5	5,0	5,1	0,1	2

Tabla XX

Ensayo Nº	Manganeso pres. mg	Uranio pres. g	Cobre(mg)		Error	
			Agregado	Obtenido	mg	%
1	100	-	5,0	5,0	0	0
2	100	0,9	5,0	5,0	0	0
3	200	-	5,0	5,0	0	0
4	200	-	5,0	5,0	0	0
5	200	0,8	5,0	4,9	0,1	-2

Tabla XXI

Ensayo Nº	Estaño pres. mg	Uranio pres. g	Cobre (mg)		Error	
			Agregado	Obtenido	mg	%
1	100	0,9	50,	4,9	0,1	-2
2	100	0,9	5,0	5,0	0	0
3	100	-	5,0	4,8	0,2	-4
4	100	-	5,0	5,0	0	0
5	100	-	5,0	5,1	0,1	2

Tabla XXII

Ensayo Nº	Cromo pres. mg	Uranio pres. g	Cobre (mg)		Error	
			Agregado	Obtenido	mg	%
1	100	0,9	5,0	5,2	0,2	-4
2	100	0,9	5,0	4,8	0,2	-4
3	100	0,9	5,0	5,0	0	0
4	100	-	5,0	5,1	0,1	2
5	100	-	5,0	5,0	0	0
6	100	-	5,0	4,8	0,1	-2

Cromo VI

En la técnica presente el Cromo (VI) interfiere seriamente cuando se encuentra en concentraciones mayores de 25 mg de cromo(VI) deteniendo la electrólisis por formación de cromato de plomo (Tabla XXIII). Aumentando la concentración ácida del catolito aproximadamente diez veces el Cromo (VI) se reduce convenientemente a (III) pero el depósito no se produce por la elevada acidez del medio. Si la concentración del ión Cr(VI) es inferior a la indicada la determinación de cobre se realiza en forma cuantitativa y se observa que el color de la solución cambia a azulado-verdoso, índice de reducción del cromo a trivalente.

Para obviar esta interferencia fueron ensayados algunos reductores como hidroxilamina, ácido ascórbico (ver interferencia del hierro(III)) y alcohol etílico, agregados antes de proceder a la electrodeposición, con resultados satisfactorios.

Los resultados se muestran en la Tabla XXIV.

Tabla XXIII

Ensayo No	Cromo(VI) pres. mg	Urano pres. ng	Cobre (mg)		Error	
			Agregado	Obtenido	mg	%
1	100	100	5	0	5,0	100
2	100	100	5	0	5,0	100
3	50	100	5	0	5,0	100
4	25	100	5	5,0	0	0
5	25	100	5,0	4,9	0,1	2
6	25	100	5,0	4,8	0,2	4

Tabla XXIV

Ensayo Nº	Cromo(IV) pres. mg	Uranio pres. mg	Reductor	Cobre (mg)	
				Agregado	Obtenido
1	100	100	ác. ascórb.	5,0	5,1
2	100	100	hidroxilam.	5,0	5,0
3	100	100	alc. etílico	5,0	5,0

Vanadio (V)

Los resultados obtenidos figuran en la
Tabla XXV.

Titanio (IV)

Los resultados obtenidos figuran en la
Tabla XXVI.

Fosfato.

Los resultados obtenidos figuran en la
Tabla XXVII.

Tabla XXV

Ensayo Nº	Vanadio pres. (mg)	Uranio pres. (g)	Cobre (mg)		Error	
			Agregado	Obtenido	mg	%
1	1	0	10	9,8	0,2	-2
2	1	1	10	9,9	0,1	-1
3	1	0	10	10,3	0,3	3
4	5	1	10	10,5	0,5	5
5	5	0	10	10,0	0	0
6	10	0	10	9,7	0,3	-3
7	10	1	10	9,6	0,4	-4
8	10	0	10	10,1	0,1	2
9	50	1	10	9,9	0,1	-1
10	50	0	10	10,1	0,1	1

Tabla XXVI

Ensayo Nº	Titanio pres. (mg)	Uranio pres. (g)	Cobre (mg)		Error	
			Agregado	Obtenido	mg	%
1	5	-	7,0	7,3	0,3	4,3
2	5	-	7,0	7,0	0	0
3	5	-	7,0	7,1	0,1	1,4
4	5	-	7,0	7,1	0,1	1,4
5	5	1	7,0	7,3	0,3	4,3
6	10	1	7,0	7,2	0,2	2,8
7	10	1	7,0	7,0	0	0
8	10	0,5	7,0	7,2	0,2	2,8
9	10	0,5	7,0	7,0	0	0
10	10	0,5	7,0	7,0	0	0

Tabla XXVII

Ensayo No	Fósforo pres. (mg)	Uranio pres. (g)	Cobre (mg)		Error	
			Agregado	Obtenido	(mg)	%
1	50	-	5,0	5,0	0	0
2	50	-	5,0	5,2	0,2	4
3	50	-	5,0	5,0	0	0
4	100	-	5,0	4,9	0,1	-2
5	100	0,5	5,0	5,0	0	0
6	100	0,5	5,0	4,8	0,2	4
7	100	0,5	5,0	5,0	0	0

Molibdeno (VI)

Dado que algunos potenciales normales de sistemas en los que está involucrado el molibdeno en distintos medios son próximos al potencial del cobre y mayores que el plomo en todos los casos se estudió este elemento como posible interferencia. Se comenzó trabajando con baja concentración de molibdeno.

Los resultados obtenidos figuran en la Tabla XXVIII.

Para las concentraciones de cobre ensayadas el M_0 (VI) interfiere cuando se encuentra presente en una concentración mayor de 0,0025 mg/ml.

Todas las electrodeposiciones de cobre efectuadas en presencia de hasta 1 mg de M_0 presentaron depósitos de color negro.

Tabla XXVIII

Ensayo No	Molibdono pros. (mg)	Uranio pres. (g)	Cobre (mg)		Error	
			Agregado	Obtenido	mg	%
1	25	0,125	7	7,6	0,6	8,6
2	25	0,125	7	7,8	0,8	11,4
3	10	-	5	9,7	4,7	94,0
4	5	-	5	6,6	1,1	22,0
5	1	0,005	5	6,0	1,0	20,0
6	1	-	5	6,6	1,6	32,0
7	0,25	-	5	5,0	0	0
8	0,25	0,005	5	5,0	0	0
9	0,25	-	5	5,1	0,1	0,2

Arsénico (III) Antimonio (III) Bismuto (III).

Estos elementos poseen potenciales próximos a los del cobre, en medios de similar composición no obstante se trató de verificar su interferencia dentro de la concentración ácida en estudio.

Los resultados obtenidos fig en las Tablas XXIX ,XXX, XXXI.

Arsénico (III)

En los ensayos 1 a 5 inclusive los depósitos de cobre fueron oscuros.

Para las concentraciones de cobre ensayadas el As(III), interfiere cuando se encuentra presente en una concentración mayor de 0,004 mg/ml.

Antimonio (III)

Todos los depósitos fueron oscuros.

Para las concentraciones de cobre ensayadas el Sb (III) interfiere cuando se encuentra presente en una concentración mayor de 0,001 mg/ml.

Bismuto (III)

Todos los depósitos fueron oscuros.

Para las concentraciones de cobre ensayadas el Bi (III) interfiere cuando se encuentra presente en una concentración mayor de 0,001 mg/ml.

Tabla XXIX

Ensayo No	Arsénico pres. (mg)	Uranio pres. (g)	Cobre (mg)		Error (%)
			Agregado	Obtenido	
1	100	-	5,0	7,1	2,1 42,0
2	50	-	5,0	6,4	1,4 28,0
3	10	0,005	5,0	6,1	1,1 22,0
4	4	0,005	5,0	5,3	0,3 6,0
5	2	-	5,0	5,0	0 0
6	0,4	0,005	5,0	5,0	0 0

Tabla XXX

Ensayo No	Antimonio pres. (mg)	Uranio pres. (μ)	Cobre (mg)		Error	
			Agregado	Obtenido	(mg)	%
1	1	0,005	5,0	5,4	0,4	8,0
2	1	-	5,0	5,7	0,7	14,0
3	0,5	0,005	5,0	5,8	0,8	16,0
4	0,5	-	5,0	6,0	1,0	20,0
5	0,1	-	5,0	5,3	0,3	6,0

Tabla XXXI

Ensayo Nº	Bismuto pres. (mg)	Uranio pres. (g)	Cobre (mg)		Errores
			AGREGADO	OBTENIDO	
1	1	-	5,0	6,1	1,1 22,0
2	0,5	0,005	5,0	5,5	0,5 10,2
3	0,25	-	5,0	5,3	0,3 6,0
4	0,1	5,2	5,0	5,0	0 0
5	0,1	-	5,0	5,1	0,1 2,0

Tabla XXXII

Ensayo No	Hierro pres. (mg)	Uranio pres. (g)	Cobre (mg)	
			Agregado	Obtenido
1	625	0,008	10,0	0,0
2	625	0,008	10,0	0,0
3	625	0,008	10,0	0,0
4	500	0,008	10,0	0,0
5	250	0,008	10,0	0,0
6	125	0,008	10,0	0,0

Dado que la presencia de Hierro inhibe la deposición del cobre, se trataron de hallar condiciones experimentales que obviaran ese inconveniente.

El uso de sustancias reductoras para eliminar iones interferentes como Fe(III) para la electrodeposición de ión cobre fué enunciado por Treadwell y Hall(13).

En el presente trabajo se estudió el comportamiento de dos sustancias reductoras del ión férrico, el clorhidrato de hidroxilamina y el ácido ascórbico, frente a las condiciones experimentales estipuladas para la electrólisis interna.

Es de hacer notar que la técnica anteriormente descrita se vé muy poco modificada ya que cada reductor se agregó en estado sólido antes de proceder a la electrodeposición.

Se efectúa el ensayo de la electrólisis interna según la modificación señalada, y los resultados obtenidos figuran en la Tabla XXXIII.

Tabla XXXIII

Ensayo No	Hierro pres. (mg)	Uranio pres. (g)	Acido aso. nereg. (g)	Clorhidrox. nereg. (g)	Cobre(mg)	Error	
						Agregado	Obtenido (%)
1	500	0,5	1,0	0	5	5,1	0,1 ?
2	500	0,5	0	2	5	5,0	0 0
3	250	0,5	1,0	0	5	5,1	0,1 2
4	250	0,5	0	2	5	4,9	0,1 2
5	125	0,5	1,0	0	5	5,0	0 0
6	125	0,5	0	2	5	5,1	0,1 ?

En base a todos estos ensayos se pueden fijar las tolerancias para distintos elementos.

(Tabla XXX).

Estas cantidades presentes no conducen a un error superior a 4 % en la determinación de 5 mg de cobre.

Tabla XXXIV

Elemento	Tolerancia (mg)	Elemento	Tolerancia (mg)
Fe(III)	500(a)(b)	As(III)	0,4
Al(III)	500(B)	Sb(III)	0,1
Ni(II)	500(b)	Bi(III)	0,1
Mn(II)	200(b)	Mo(VI)	0,25
Ti(IV)	100(b)	SO ₄ ⁼	18x10 ³
V (V)	100(b)	PO ₄ ⁼ (b)	100
Sn(II)	100(b)		
Cr(III)	100(b)		
Cr(VI)	100(a)(b)		
Cr(VI)	25		

(a): con la modificación propuesta.

(b): máximo ensayado.

H) Extensión a menores cantidades de cobre.

El hecho de que la desviación standard en unidades absolutas para los rangos de concentraciones estudiadas, son fundamentalmente constantes para cantidades de 1 a 30 mg ; supone que la precisión del método electrogravimétrico para determinación de cobre es por lo tanto, gobernada principalmente por la cantidad de cobre que se pesa, haciendo prever que microcantidades de cobre también podrán ser depositadas cuantitativamente en el electrodo de platino fijado como cátodo.

A continuación se desarrolla un método de separación de pequeñas cantidades de cobre, de solución de uranilo por electrólisis interna, disolución en medio ácido del depósito y determinaciones espectrofotométricas sobre la solución así obtenida, para cantidades de 20 a 150 microgramos de cobre y de 100 a 1000 microgramos, con 2-9 dimetil-1-10 fenantrolina (neocuproína) y 2-2 Biquinolina (cuproína) respectivamente.

Determinación espectrofotométrica de cobre.

Introducción.

Pueden usarse dos reactivos específicos para cobre cuproso. Estos reactivos son 2-2' diquinolina ó cuproína (46) y la 2-9 dimetil 1-10 fenantrolina ó neocuproína (43) . La neocuproína tiene las siguientes ventajas: formación cuantitativa de quelatos en un amplio rango de pH y extractabilidad en cloroformo. Esta última tiene ventaja operativa para trabajos de rutina , ya que es más conveniente el uso de un solvente de densidad mayor que la fase acuosa, cuando el solvente orgánico va a ser recogido.

a) Determinación espectrofotométrica de cobre con neocuproína.

Está basada en el procedimiento recomendado por Gahler (49).

Estudio de condiciones.

Concentración de reactivo.

Se ensayó cuál era la cantidad mínima de reactivo necesaria para obtener la máxima absor-

bancia con las concentraciones de cobre máximas ensayadas,

Los resultados obtenidos figuran en la Tabla XXXV.

Tabla XXXV

Ensayo Nº	mlneocuprofina 0,05 %	A
1	1	0,317
2	2	0,650
3	4	0,870
4	8	0,870

Se adoptó el volumen de 10ml al 0,05 % de solución del reactivo para los ensayos siguientes ; ese corresponde a la mitad de la cantidad de neocuprofina indicada por el autor mencionado (49).

Efecto del solvente

Numerosas determinaciones fueron realizadas tanto con alcohol absoluto como con alcohol de 96º, no apreciándose variación en los resul-

tados. Por tal motivo se adoptó este último para los trabajos que se realizaron.

Técnica.

a) Patrones: se colocaron 2, 6, 8, 12, y 15 ml de la solución patrón de cobre (II-B-21) en cinco embudos separadores de 125 ml de capacidad, se agregó 5 ml de solución de clorhidrato de hidroxilamina para reducir el cobre mezclando convenientemente.

Se agregó hidróxido de amonio (1-1) gota a gota hasta un pH de 2,3 a 9,0 .(papel indicador).

Se agregó 10 ml de solución de neocuprofina (II-B-17) mezclando y a continuación 10 ml de cloroformo.

Se agitó durante 30 segundos dejando separar las fases. Se pasó luego la capa clorofórmica a un matrás de 25 ml conteniendo alrededor de 0,5 ml de alcohol etílico.

Se agregó 5 ml de cloroformo al embudoseparador , se agitó 30 segundos dejando separar nuevamente las fases, pasando luego la capa clo-

rofórmica al matr az aforado de 25 ml , finalmente se diluyó a volumen con alcohol etílico y homogeneizó.

b) Solución de referencia.

Paralelamente a la preparación de los tipos se siguió un blanco , suplantando la solución patrón de cobre por 10 ml de agua bidestilada.

Curva de calibración.

Condiciones experimentales

- a) Las lecturas se efectuaron a los 45 minutos de haber sido homogeneizadas las soluciones tipos.
- b) Las medidas espectrofotométricas fueron hechas con un espectrofotómetro Beckman modelo DB.
- c) De acuerdo con el espectro de absorción obtenido con una solución que contenía 80 microgramos por 25 ml , se eligió como longitud de onda más conveniente 445 milimicrones.
- d) Ranura 0,10
- e) Cubeta de cuarzo de 1 cm.
- f) Referencia 100 % T: agua destilada

g) Temperatura de las soluciones: 20° C.

Los valores obtenidos figuran en la Tabla XXXVI, y están representadas en la Fig.8

Tabla XXXVI

№	Cobre		% T	A
	sol.Tipo(ml)	microgr/25ml		
1	0	0	100	0,000
2	2	20	79,0	0,102
3	6	60	55,5	0,288
4	8	80	41,0	0,387
5	12	120	28,0	0,553
6	15	150	20,5	0,688

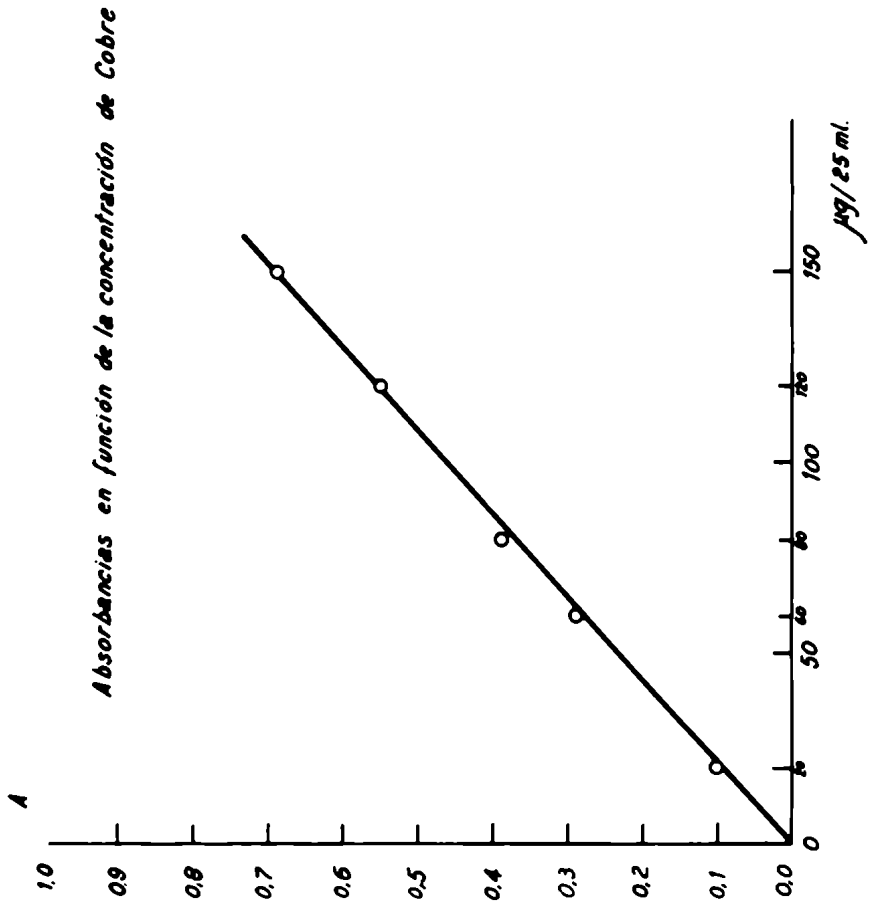


Fig. 3

Técnica propuesta.

1) Transferir una vez fría la solución del depósito electroódico, ver (II-D-b) que contenga entre 20 y 150 microgramos de cobre, a un embudo separador de 125 ml, con pequeñas porciones de agua, empleando como máximo 20 ml. 2) Continuar como se describió para la preparación de la curva de calibración. 3) Calcular los microgramos de cobre presente con el valor de la absorbancia obtenido.

La pendiente de la curva de calibración \bar{A} es la absorbancia promedio por microgramo de cobre en 25 ml.

Por consiguiente, por cada valor de absorbancia de una muestra desconocida, el número de microgramos de cobre puede ser leído de la curva de calibración ó se puede calcular por división del valor de la absorbancia de la muestra (A_s) por la absorbancia promedio.

Para muestras líquidas:

$$\frac{A_s \text{ de la muestra } \times \text{ fact. de diluc. } \times 10^{-3}}{A_s \times \text{ ml de muestra tomados}} = \text{gCu/lit}$$

Para muestras sólidas:

$$\frac{A_s \text{ de la muestra } \times \text{ fact. de diluc. } \times 10^{-4}}{A_s \times \text{ g de la muestra tomados}} = \% \text{ Cu}$$

**Determinación del contenido de cobre en
muestras artificiales**

Se aplicó el método propuesto para la determinación de cobre en muestras artificiales: los resultados obtenidos figuran en las Tablas XXXVII y XXXVIII.

Tabla XXXVII

Ensayo Nº	Cobre (microgramos)		Uranio pres. (g)
	Agregado	Obtenido	
1	20	18	0,200
2	20	20	0,400
3	20	19	0,600
4	20	19	0,800
5	20	18	1,000

Tabla XXXVIII

Ensayo No	Cobre (microgramos)		Uranio pres. (g)
	Agregado	Obtenido	
1 y 2	20	20-24	1000
3 y 4	60	61-62	1000
5 y 6	80	80-82	1000
7 y 8	120	115-115	1000
9 y 10	150	147-148	1000

Modificaciones y conclusiones:

- a) Dada la especificidad del depósito electrolítico de cobre se suprime del método colorimétrico original el agregado de citrato de sodio. (utilizado como complejo).
- b) Se introduce como agente reductor en la electrodeposición ácido ascórbico o clorhidrato de hidroxilamina indistintamente para muestras con alto contenido de hierro (III) y cromo (VI).
- c) Se reduce el tiempo de electrólisis interna a diez minutos, suficiente para las cantidades de cobre indi-

cadav.

- d) Se comprobó que el depósito es independiente de la concentración de uranilo presente.

- b) Determinación espectrofotométrica de cobre con cuproína.

Es un método específico para ión cuproso, el complejo coloreado puede ser extraído con solventes orgánicos como los alcoholes superiores (como el amílico) en forma de sal, donde el complejo está unido a un ión que puede ser un haluro u otro anión. (38) (39) (48).

Curva de calibración.

Técnica

- a) Patrones: se colocaron 2, 4, 6, y 9 ml de la solución patrón de cobre (II-B-20) en cuatro matraces aforados de 25 ml de capacidad, a continuación se agregaron a cada uno de ellos 2 ml de solución de ácido ascórbico al 20 % y se agitó durante 2 minutos.

Se agregó 5 ml de solución 2-2' quinolina

al 0,02 % en alcohol isoamílico (II-B-23) y se enrasó a 25 ml con alcohol etílico. Nuevamente se agitó la solución por 1 minuto.

b) Solución de referencia: Paralelamente a la preparación de los tipos se siguió un blanco, suplantando la solución patrón de cobre por 5 ml de agua bidestilada.

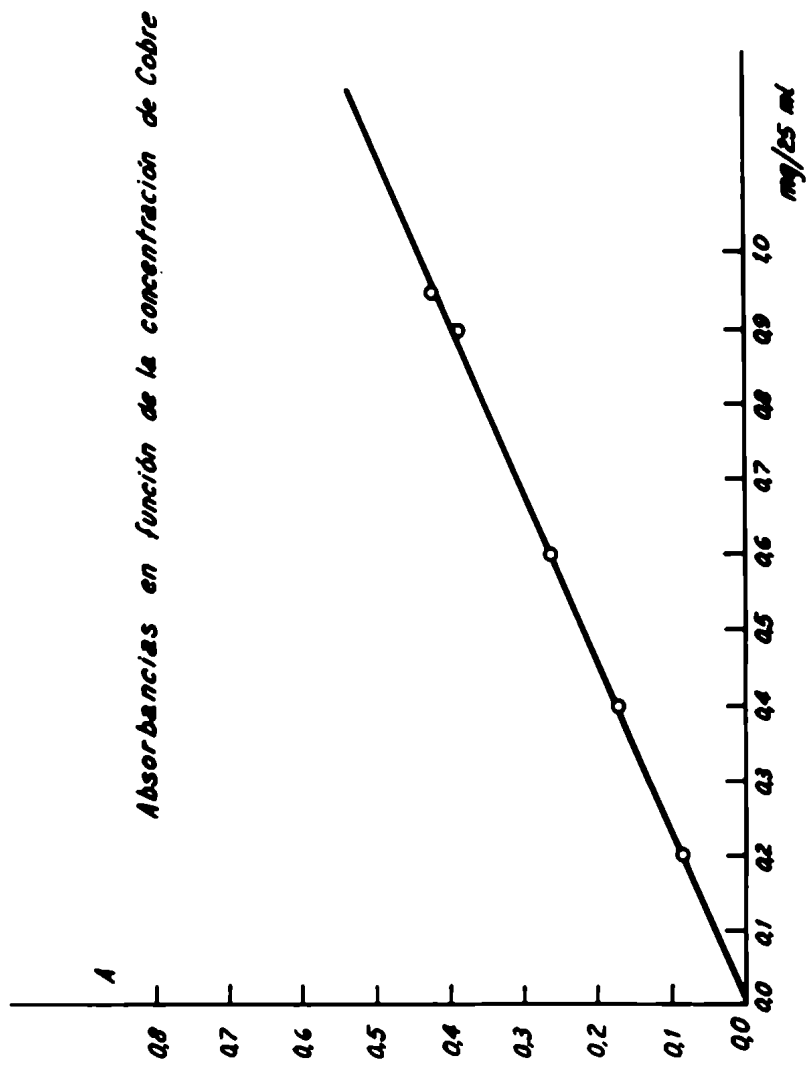
Condiciones experimentales.

- a) Las lecturas se efectuaron a los 15 minutos de haber sido agregado el reactivo.
- b) Las medidas espectrofotométricas fueron hechas con un espectrofotómetro Beckman modelo DB.
- c) De acuerdo con el espectro de absorción obtenido de una solución que contenía 500 microgramos de cobre por 25 ml ; se eligió como longitud de onda más conveniente 545 milimicrones.
- d) Ranura media.
- e) Celda de cuarzo de 1 cm.
- f) Referencia : 100 % T agua bidestilada.
- g) Temperatura de las soluciones: 20 ° C.

Los valores obtenidos figuran en la Tabla XXXIX y están representadas en la figura N° 9

Tabla XXXIX

Nº	Cobre		A	% T
	ml	microg.		
1	0	0	0,000	100,0
2	2	200	0,083	85,0
3	4	400	0,170	67,5
4	6	600	0,259	55,0
5	9	900	0,376	42,0



228 9

Técnica propuesta.

- 1) Disolver del depósito anódico según se indica en la técnica adoptada (II-D-5).
- 2) Continuar como se describió para la preparación de la curva de calibración.
- 3) Calcular los miligramos de cobre presente como se detalla en (II-F-a).

Determinación de contenido de cobre en muestras artificiales.

Se aplicó el método propuesto para la determinación de cobre en muestras artificiales, variando las cantidades de uranio y de cobre .

Los resultados obtenidos figuran en las Tablas XL y XLI.

Tabla XL

Ensayo Nº	Uranio pres. (g)	Cobre (mg)		A
		Agregado	Obtenido	
1	0,25	0,200	0,18	0,078
2	0,50	0,200	0,19	0,083
3	1,00	0,200	0,20	0,088

Tabla XLI

Nº	Uranio pres. (g)	Cobre (mg)		A
		Agregado	Obtenido	
1	1,0	0,200	0,20	0,088
2	1,0	0,300	0,28	0,123
3	1,0	0,400	0,39	0,173
4	1,0	0,500	0,48	0,211
5	1,0	0,600	0,57	0,252
6	1,0	0,900	0,85	0,377

En el primer caso el error propio de la colorimetría en soluciones de baja absorbancia es superior al posible efecto de la concentración de uranio. Los resultados pueden considerarse satisfactorios, teniendo en cuenta la pequeña cantidad de cobre que se determina.

Con respecto a los resultados de la Tabla XLI, se observa que tienden a dar errores por defecto, sin que en ningún caso estos sobrepasen el 6 %.

Modificaciones y conclusiones

- a) Se logró un sistema homogéneo adecuado alcohol-agua, evitándose extracción de fases y haciendo posible la lectura directa de la solución investigada.
- b) Se comprobó que el depósito es independiente de la concentración de uranio presente.
- c) Se reduce el tiempo de electrólisis interna a diez minutos, suficiente para las cantidades de cobre indicadas.

En base a los resultados obtenidos para los métodos estudiados, convendrá aplicar uno u otro de ellos de acuerdo con la cantidad de cobre presente en la muestra, según se esquematiza en la fig.

Diagrama demostrativo del alcance de los métodos cuantitativos estudiados

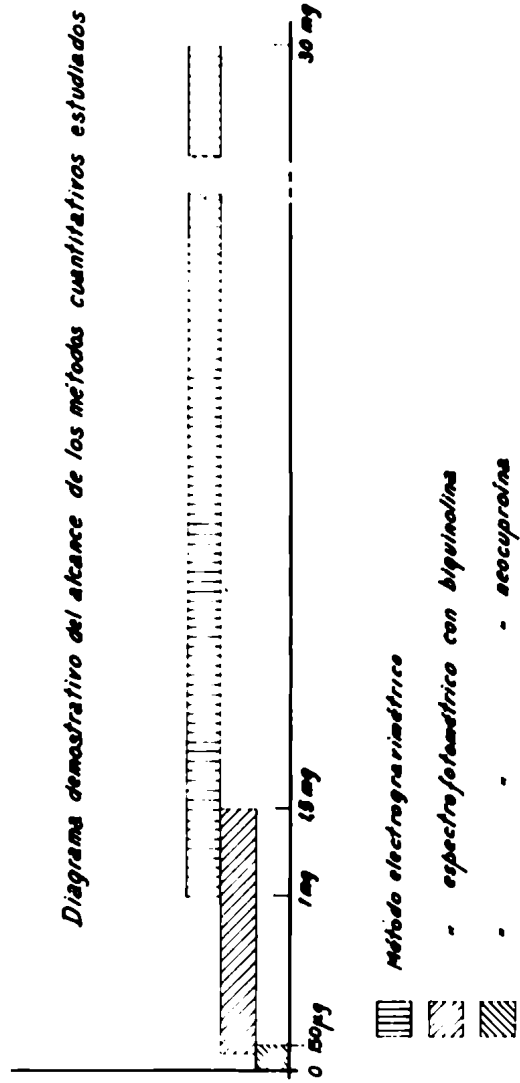


FIG. 10

I) Aplicación a productos reales.

La electrólisis interna fué aplicada con éxito a productos naturales (minerales), J.G Fife en 1937 determinó pequeñas cantidades de plata en galenas y piritas.

Esto ha inducido a extender su aplicación a minerales y concentrados de uranio.

Para analizar minerales por este método, fué necesario tomar en cuenta la naturaleza refractaria de los mismos y por lo tanto el proceso previo de solubilización, introduciendo las variantes del caso según la naturaleza del mineral u óxido a analizar. Posteriormente, la sustancia atacada se diluyó con ácido nítrico (2,5 %-) y efectuó la electrogravimetría.

Los resultados así obtenidos se comparan con valores obtenidos por la C.N.E.A. con similar método de ataque y valoración colorimétrica para minerales y concentrados de uranio, cedidas por la Gerencia de Materias Primas de esa Institución.

Los procedimientos seguidos fueron los siguientes:

a) Ataque ácido (50): 0,5- 2,0 g de mineral se colocan en un vaso de precipitado de 250 ml ,agregar 10 a 15 ml de ácido clorhídrico ($d=1,19$) y 5 ml de ácido nítrico ($d= 1,40$), más unas gotas de ácido fluorhídrico (30-40%) y un mililitro de ácido perclórico y 5 ml de ácido sulfúrico ($d= 1,84$)

Llevar a abundantes humos sulfúricos ,y si el ataque presentara indicios de no ser completo repetir el tratamiento con la mezcla de ácidos. Tomar el residuo con 50 ml ácido clorhídrico 1 %, hervir, filtrar y lavar con solución de ácido clorhídrico 1 % .

b) Fusión alcalina.: 0,5- 1,0 g de mineral se colocan en una cápsula de platino y se mezclan íntimamente con 5 veces su peso de carbonato de sodio anhidro, cubriendo luego la mezcla con una fina capa de carbonato de sodio anhidro. Fundir, tomar con agua y destruir el exceso de carbonato con ácido clorhídrico (1+1) . Llevar a seco, tomar con ácido clorhídrico (1+1),filtrar adicionar al filtrado 5 ml de ácido sulfúrico ($d = 1,84$) y llevar a vapores sulfúricos.

c) Ataque sulfúrico-clorhídrico (para silicatos inatacables por ácidos) 0,5-2,0 g de mineral se atacan en cápsula de platino con 5 ml de ácido sulfúrico, 5 ml de ácido nítrico y 5 ml de ácido fluorhídrico, llevando a abundantes humos sulfúricos y repitiendo el tratamiento con fluorhídrico. El residuo luego de llegar a humos sulfúricos se toma con ácido clorhídrico 1 %, se filtra y el residuo se disgrega con carbonato de sodio como en (b) uniendo las soluciones.

Las soluciones finales de los procedimientos (a) (b) y (c) se concentraron hasta consistencia simposa y se tomaron con 100 ml de ácido nítrico al 2,5 %.

Se procedió a la electrólisis interna según se detalla en el método descrito (Técnica adoptada II-D).

Los valores hallados se comparan en la Tabla XLII.

Tabla XLIII

Muestra Nº	Cu Met. Colorim. C.N.E.A. (50X)	% Cu Met. Electrg.	mg de Cu pesados	E absoluto (%)Cu	E (%)
1	0,78	0,75	7,5	0,03	3,9
2	1,70	1,66	16,6	0,04	2,4
3	0,20	0,22	2,2	0,02	9
4	0,40	0,41	4,1	0,01	2,5
5	0,80	0,80	8,0	0,0	0
6	0,10	0,10	1,0	0,0	0

Conclusiones.

De las experiencias realizadas se llega a las siguientes conclusiones:

- a) La aplicación de la electrólisis interna permite la separación completa y determinación de hasta 30 mg de cobre de los elementos estudiados, aún en muestras en que la relación en peso de estos iones a cobre es muy elevada.
- b) Se introduce el uso del ánodo de plomo y como catolito ácido nítrico (2,5 %) lográndose un medio suficientemente selectivo para el ión cúprico.
- c) Las determinaciones espectrofotométricas para microcantidades de cobre, aplicadas a las soluciones provenientes de la disolución del depósito electrolítico, permiten la determinación de cobre en el ámbito comprendido entre 20 microgramos y 1,5 miligramos; se comprueba que esas cantidades de cobre se depositan cuantitativamente con la técnica descrita.
- d) El método es rápido y adecuado para la determinación de cobre en minerales de uranio, puede ser

extendido a residuos de extracción ácida y alcalina de minerales, a líquidos de lixiviación y a concentrados.

La duración de la separación electrogravimétrica es de 30 minutos en muestras conteniendo 30 mg de cobre pudiendo reducirse a 10 minutos para pocos miligramos.

e) El método es suficientemente preciso para su aplicación a muestras de las características indicadas oscilando la " desviación standard " entre 0,4 a 1 microgramo de cobre / ml.

Referencias.

1. Ullgen C. : Z.Anal.Chem,7,442 (1868).
2. Hollard y Bertiaux : Bull. Soc. Chim.,
1903, 29, 116 y 1904, 31, 102, 900.
3. Hollard y Bertiaux: "Analysis des Metales
par Electrolisis", Paris(1909) págs.24 y 99.
4. J.S.Sand: Analyst,55,309 (1930).
5. Uhl. M. : Z. Anal. Chem. 110- 202 (1937).
6. G. Bischof : Dingler's Polytech.J 184,433
(1867).
7. G.C. Charlot,"Les Reactions Electrochimicas"
Masson et Cia.Paris (1959) págs. 294,-
8. Hobart H., Willard and Harvey Diehl: "Avanced
Quantitative Analysis". D van Nostrand ed.
1956.
9. O.I. Milner: Anal. Chem.,18,94 (1946).
10. Fife J.G. : Analyst 62,723 (1937).
11. Fife J.G. : Analyst 63,650 (1938).
12. Fife J.G. and Torrance:Analyst 62,30 (1937).
13. Treadwell and Hall : "Analytical Chemistry",
8th ED, Vol II, p.549.
14. Collin M.E. : Analyst 55,312 y680 (1930).

15. Fife J.G. :Analyst ,61,681,(1936).
16. Collin E.M. :Analyst 55,495,312,680 (1930).
17. Fife J.G. :Analyst 61, 683 (1936).
18. Serdyuk L.S. and Barash L.V. : Nauch. Zapiski Dnepropetrousk Gosuda Univ. 43,99 (1953).
19. Baker B.B. Morrison J.D. :Analyst.Che. 27, 1306 (1955).
20. Schleicher A.:"Electroanalytische Schnellmethoden",Fenke, Stuttgart (1947).
21. Tutunzic P.S.,Z.anorg v.allgem Chem,190, 59 (1930);202,297 (1931).; 215,19 (1933); 237,38 (1938).
22. Ishimaru S. and Mizoguchi S, J.Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect 73,267, (1952).
23. Fife J.G. :Analyst 76,731 (1951).
24. Schleicher A.,Z,Erzbergbau u Metallhüttenw 2,210 (1949).
25. Schleicher and Schlösser O.,Z,anal.Chem. 130,1 (1949).
26. Clarke B.L. and Wooten L.A. and Luke C.L. Analysis by internal electrolysis. Ind. Eng.Chem. ,Ed 8,411 (1936).

27. Carpenter D.L. and Hopkins: *Analyst* ,77, 86,(1952).
28. Tschernichow J.A. and Stutzer J.W. ,*Betriebe-Labor* (Russ) 8,801 (1940);9,531,737 (1941).
29. Menis O. ,Manning D.L,Ball R.G. :*Determination of Copper in Solutions of uranyl sulfate by internal electrolysis.*Oak Ridge.National Laboratory,Master Analytical Manual; U.S.A. E.C. Report TID- 7015.
30. Vogel,Arthur J.:"Text Book of Quantitative Inorganic Analysis" ,Longmans,Green and Co.(1951).
31. Sand H.J.S.:"Electrochemistry and Electrochemical Analysis"; *Internal Electrolysis* 108 Voll II Blackie (1943).
32. Clarke B.L. and Wooten L.A.: *Internal Electrolysis as a Methods of Analysis-* *Trans. Electrochem.Soc* 76,63. (1939).
33. Willard H.H ,Merrit L.L. and Dean J.A. : "Instrumental Methods of Analysis" Chapter XV .*Electrolytic Separation of Metals.* Van Nostrand, (1949).
34. Hodgman C.D. : "Handbook of Chemistry and Physics".Chemical Rubber Publishing Co. Thity Second Ed. (1950).

35. Boltz David F.: " Colorimetric Determination of Nonmetals" Inter science Publishers, Inc (1958), pag 355.
36. Lingane James J.:" Electroanalytical Chem." Interscience Publishers, Inc (1958).
37. A.S.T.M. : Methods for Chemical Analysis of Metals. Philadelphia P.A. Edic 1960 pag. 190.
38. Shanahan C. E.A.,and Jenkins R.H. : The Direct absorptiometric Determination of Copper in Steel and Cast iron with z,z' Bioquinoly. Analysis Vol 86. (1961).
39. Guest R.J.: Determination of copper in metallurgical Analysis use of z,z' Bioquinoline. Anal.Chem.,25, (1953).
40. Stern L.: Ind.Eng. Chem.,Anal.Ed,14,74 (1942).
41. Beckman Ins Inc.: Scientific and Process Instruments Division; Model DB Spectrophotometer, operating instructions.
42. Findlay A.,Kitchener J.A.: "Practical Physical Chemistry".The Macmillan Co Eight 1954.
43. Smith and Curdy: Anal. Chem. 24,371 (1952)

44. Sandell E.B. : "Determination of Traces of metals", Interscience Publishers, Inc, (1959), pág 452.
45. Kolthof P.H.D. y Sandell E.B.: "Tratado de Química Analítica Cuantitativa General e Inorgánica. Ed. Nigar (1943).
46. Brecknridge, Lewis and Quick, : L.A. Can J. Research , 317, 258, (1939).
47. Heath: J. Am. Soc , 21, (1897).
48. Sandell E.B.: "Determination of traces of metals", Interscience Publishers, Inc, (1959) pag. 452.
49. Gahler, Anal. Chem., 26, 577 (1954)
50. C.N.E.A. : Determinación de cobre en minerales de uranio (método interno)
51. Scott's Standard Methods of Chemical Analysis. Fifth Edition Vol. one, D, Van Nostrand.

--0--

