

Tesis de Posgrado

Determinación de torio en uranio y compuestos purificados de uranio : aplicación de la extracción por solventes del complejo "Torio-tenoil-trifluoroacetona"

Vigoda de Leyt, Dora

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:

Vigoda de Leyt, Dora. (1964). Determinación de torio en uranio y compuestos purificados de uranio : aplicación de la extracción por solventes del complejo "Torio-tenoil-trifluoroacetona". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1226_VigodadeLeyt.pdf

Cita tipo Chicago:

Vigoda de Leyt, Dora. "Determinación de torio en uranio y compuestos purificados de uranio : aplicación de la extracción por solventes del complejo "Torio-tenoil-trifluoroacetona"". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1964.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1226_VigodadeLeyt.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DOCTORADO EN CIENCIAS QUIMICAS

"DETERMINACION DE TORIO EN URANIO Y COMPUESTOS
PURIFICADOS DE URANIO"

Aplicación de la extracción por solventes del complejo
"torio-tenoiil-trifluoroacetona"

Autor: DORA VIGODA de LEYT

TESIS presentada para optar al título de: Doctora en Química

AÑO 1964

1226

I

A G R A D E C I M I E N T O S

Agradezco a la Comisión Nacional de Energía Atómica por haberme permitido realizar el presente trabajo en los laboratorios de Química Analítica.

Mi sincero agradecimiento al Dr. Jorge Hugo Capaccio li por haber honrado la presente tesis con su padrinazgo.

Agradezco sinceramente al Dr. Reinaldo Vanossi por las sugerencias prestadas en el trabajo experimental.

Agradezco al personal perteneciente a la División Química Analítica por su colaboración prestada en todo momento.

INDICE

	pág.
<u>INTRODUCCION</u>	1
A) PROPIEDADES DEL TORIO	1
B) METODOS DE SEPARACION	6
I) PRECIPITACION	6
II) CROMATOGRAFICOS	11
III) INTERCAMBIO IONICO	11
IV) EXTRACCION POR SOLVENTES	14
C) METODOS DE DETERMINACION	29
I) GRAVIMETRICOS	29
II) VOLUMETRICOS	30
III) ESPECTROMETRICOS	35
IV) ELECTROQUIMICOS	44
V) RADIOQUIMICOS	45
<u>PARTE EXPERIMENTAL</u>	47
A) REACTIVOS Y APARATOS UTILIZADOS	47
B) DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA CON "TOR IN"	47
I) ESTUDIO DE VARIABLES ESPECTROFOTOME- TRICAS	47
II) CONDICIONES OPTIMAS PARA EL DESARROLLO COLORIMETRICO	51
III) ESTUDIO DE INTERFERENCIAS	54
C) EXTRACCION CON "TTA"	78
I) DETERMINACION DE LAS CONDICIONES OPTIMAS DE EXTRACCION	78
II) INTERFERENCIAS EN LA EXTRACCION	87

	pá g.
D) ESTUDIO DE LAS ETAPAS DE SEPARACION Y PURIFICACION PREVIAS A LA EXTRACCION CON "TTA".....	104
I) SOLUBILIZACION Y ELIMINACION DE ELE- MENTOS DESTILABLES	104
II) PRECIPITACION CON HIDROXIDO-PEROXIDO ...	106
III) PRECIPITACION CON HIDROXIDO DE AMONIO ..	107
IV) PRECIPITACION CON ACIDO OXALICO	108
V) PRECIPITACION Y EXTRACCION CON CUPFERRON	111
VI) PRECIPITACION CON IODATO DE POTASIO	112
METODO ANALITICO PROPUESTO Y SU ENSAYO	121
AFENDICE	125
REFERENCIAS	131

RESUMEN

Pese a la importancia creciente del torio en la tecnología nuclear, la química analítica de este elemento ofrece aún numerosos problemas. Uno de éstos es la determinación de pequeñas cantidades (orden de microgramos) en muestras de composición compleja, tales como los llamados "concentrados" de uranio.

En este trabajo, luego de pasarse revista a las propiedades del torio y a los métodos analíticos de separación y determinación publicados hasta el presente, se estudian experimentalmente distintas posibilidades de separación y purificación de este elemento, necesarias antes de aplicar la etapa final determinativa por colorimetría.

Luego de la consideración de las distintas posibilidades y de compararlas en función de la naturaleza del sistema al cual se aplicará, se propone un procedimiento que permite la determinación de cantidades de torio superiores a 0,001 %. En éste, la muestra se ataca con ácidos y se volatiliza la sílice por tratamiento con ácidos fluorhídrico y sulfúrico. El insoluble se disgrega térmicamente con carbonato de sodio. Se separan los elementos precipitables por amoníaco y en la solución de éstos se precipita el torio como iodato, en presencia de peróxido y ácido oxálico, con mercurio (I) como portador. Luego se extrae el torio a partir de una solución a pH=1 con solución benzenica de tiofencarboniltrifluoroacetona (TTA), de ésta se retroextrae con solución 2M de ácido nítrico. Se forma el complejo de torio con "torin" y se determina su absorbancia.

Las etapas separativas posibles se estudian en detalle, especialmente teniendo en cuenta la posible interferencia de elementos cuya presencia puede ser probable. En particular, para la extracción con "TTA" se determinaron las condiciones óptimas de extracción teniendo en cuenta la concentración de ácido de la fase acuosa, la de reactivo en la fase orgánica, el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio y la posible influencia de agentes salinos. Se determinó además el error que puede introducir la presencia de otros elementos, en el conjunto de operaciones extracción con "TTA" -determinación colorimétrica.

Las otras etapas separativas o purificativas que se estudiaron, además de las ya indicadas en el método propuesto, fueron la precipitación del oxalato de torio, la precipitación con hidróxido-peróxido y la precipitación del cupferrato de torio.

En cuanto a la etapa determinativa final se optó por la espectrofotometría con "torín", y al respecto se estudiaron las variables químicas y espectrofotométricas que influyen sobre ella. Además se estudiaron un gran número de elementos en cuanto a la interferencia que podrían causar, y se establecieron los límites de tolerancia en el proceso colorimétrico.

El método se ensayó en cada una de sus etapas y en su totalidad con muestras sintéticas y reales. No fué posible, para la baja concentración de torio de las muestras accesibles, hallar un método independiente satisfactorio, por lo que las pruebas de exactitud (o "recuperación") se efectuaron con el método del "agregado patrón". Los resultados obtenidos pueden considerarse suficientemente buenos como para proponer el método para control de estos productos.

El procedimiento podrá aplicarse también al análisis de productos purificados (base uranio); en este caso la situación con respecto a elementos interferentes será más favorable y se podrá prescindir de alguna etapa separativa (precipitación amoniacal) o simplificar la puesta en solución de la muestra. Naturalmente en estos casos los requerimientos pueden llegar a ser mayores en cuanto a sensibilidad.

INTRODUCCION

El torio fué descubierto por Berzelius en el año 1828, en el mineral llamado "torita" (silicato de torio: Th Si O_4). Su nombre deriva de Thor, dios escandinavo de la guerra. Es un elemento ampliamente distribuido en la corteza terrestre, depositado en pequeñas proporciones. La abundancia promedio es de 10 a 20 p.p.m. El mineral de mayor importancia comercial por ser la fuente principal de torio, es la monacita, fosfato mixto de torio y tierras raras con un contenido variable de sílice, hierro, aluminio y pequeñas cantidades de otros elementos.

Su contenido en torio oscila entre 0 y 30% en Th O_2 (1); más comúnmente el mineral contiene entre 4y 12% siendo sus fuentes principales Brasil, India, Rusia, Escandinavia, Sud Africa y los E.E.U.U. Otros minerales menos importantes son la mencionada torita, con un contenido de ThO_2 de 25 a 63%; torianita, que es esencialmente un óxido de torio que contiene también uranio y tierras raras; torgummita, un silicato complejo de torio y uranio; pilbarita, huttonita y cheralita, silicatos de torio con cierta cantidad de uranio y otros elementos.

A) PROPIEDADES DEL TORIO

Torio metálico

Su peso atómico es de 232,05 (2). El metal presenta un color blanco plateado que cambia gradualmente a gris oscuro por exposición al aire. La oxidación que tiene lugar en la superficie está condicionada al contenido en óxido del mismo metal, y a la geometría de la misma. Aún los trozos de metal más puros presentan un cierto contenido de óxido de torio en solución sólida con el metal, y sus propiedades físicas están influenciadas por la cantidad de óxido de torio presente.

Según el origen la densidad del metal varía entre 11,25 y 11,7 g/cm³.

El torio forma fácilmente aleaciones. Finamente dividido es pirofórico, pero el metal masivo es estable a temperatura ambiente. Reacciona con los halógenos formando los correspondientes haluros, con azufre dando el sulfuro Th S_2 y con nitrógeno a 650°C dando el nitruro $\text{Th}_3 \text{N}_4$.

El torio reacciona con hidrógeno; pulverizado, a temperatura ambiente, y en trozos a 300-400°C dando primeramente Th H_2 y luego un hidruro de fórmula $\text{Th H}_{3,75}$ (3).

Se disuelve rápidamente en agua regia como también en ácido clorhídrico concentrado. El tratamiento con ácido nítrico concentrado pasiva al metal, pero esto puede evitarse con el agregado de trazas de ión fluoruro o ión fluosilicato, del orden de 0,01 a 0,03 M, que tienen una enérgica acción catalítica para favorecer la disolución del metal.

El torio es débilmente atacado por la acción de los ácidos diluidos: clorhídrico, fluorhídrico, nítrico y sulfúrico así como los ácidos concentrados perclórico y fosfórico. No es atacado por álcalis.

Compuestos de torio

El único estado de valencia que presenta el torio en solución es 4.

El torio es más básico que los tetravalentes titanio, circonio, hafnio y cerio, y sus sales se hidrolizan menos que las de éstos en soluciones acuosas. Todas sus sales dan soluciones incoloras.

El óxido de torio, ThO_2 , se obtiene por calcinación del hidróxido, nitrato, sulfato o bien de la sal de algún ácido orgánico. Es un polvo blanco cuyas propiedades dependen del modo y temperatura de preparación. Se disuelve fácilmente por fusión con piro-sulfato alcalino. No es atacable por carbonatos alcalinos fundidos.

El hidróxido de torio, $\text{Th}(\text{OH})_4$ (en rigor se trata del óxido hidratado $\text{Th O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), precipita de una solución de torio por agregado de hidróxido de amonio o un hidróxido alcalino; la precipitación comienza alrededor de pH6 y se completa a pH6. El producto de solubilidad para la reacción

$\text{Th}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{ThO}_2 + 2 \text{OH}^-$ es $S = 5,5 \times 10^{-24}$ (4); el precipitado, blanco gelatinoso, es insoluble en exceso de reactivo, y recién precipitado se disuelve en ácidos minerales y en soluciones de carbonatos alcalinos formando carbonatos complejos.

Del nitrato de torio se pueden obtener varios hidratos con un número distinto de moléculas de agua. Los más importantes son el tetra y el pentahidrato. Es una sal muy soluble en agua (65,6g de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ en 100g de solución a 20°C); soluble en alcohol y acetona.

Fluoruro de torio: precipita como $\text{Th F}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ al agregar ácido fluorhídrico a soluciones de sales de torio. Se disuelve por digestión prolongada con ácido sulfúrico caliente o ácido perclórico.

El sulfato de torio puede cristalizar con 2,4,6,8 o 9 moléculas de agua. La relativa insolubilidad del octahidrato es utilizada en un método comercial para separación de torio y tierras raras en monacitas.

Fosfatos: también para monacitas es útil la separación como fosfato dependiendo de la acidez del medio la composición del fosfato formado. Utilizando fosfato de sodio como agente precipitante se obtiene $\text{Th}_3 (\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; con pirofosfato en medio ácido 0,3N precipita el pirofosfato $\text{ThP}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Los fosfatos se disuelven dificultosamente en soluciones de ácidos diluidos.

Carbonatos: con carbonato de sodio o potasio precipitan carbonatos básicos como por ejemplo $\text{ThO CO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, solubles en exceso de carbonato alcalino o de amonio, formando carbonato-toratos de fórmula general $\text{M}_6 (\text{Th} (\text{CO}_3)_5)$ (M = metal monovalente) que pueden ser descompuestos por ácidos.

Oxalato: con ácido oxálico el torio forma el oxalato de torio $\text{Th} (\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, insoluble en agua. Es soluble por calentamiento con ácido sulfúrico o por ebullición con ácido nítrico; es soluble en carbonato amonio y por ebullición en gran exceso de oxalato de amonio, y puede ser reprecipitado completamente si se acidifica la solución.

El iodato de torio es un compuesto importante por su utilidad en métodos de separación debido a su insolubilidad en medio ácido fuerte, mientras que los iodatos de tierras raras y de escandio permanecen solubles. En condiciones muy controladas el precipitado tiene la composición $4\text{Th} (\text{IO}_3)_4 \cdot \text{KIO}_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, si se usa iodato de potasio como precipitante (3).

El torio puede formar una amplia variedad de sales dobles hidratadas y compuestos complejos cuyo número de coordinación es generalmente 6 u 8.

Como ejemplos de sales dobles están:

$\text{Na NO}_3 \cdot \text{Th} (\text{NO}_3)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
 $2\text{K}_2 \text{SO}_4 \cdot \text{Th} (\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{Th} (\text{NO}_3)_6$

Además tiene una marcada tendencia a formar quelatos complejos con exalato, tartrato, citrato, salicilato, cupferrón, oxina, tiofencarbonil trifluoracetona, y otros compuestos orgánicos, este hecho es de importancia por sus aplicaciones analíticas.

RADIOACTIVIDAD DEL TORIO

La radioactividad del torio es compleja debido a la presencia de series de productos de desintegración derivados de la transformación del elemento: torio \rightarrow mecotorio -1 \rightarrow mesotorio - 2 \rightarrow radiotorio \rightarrow torio -X \rightarrow torio -emanción \rightarrow torio. D (isótopo estable del plomo).

El torio tiene seis isótopos naturales: ^{234}Th (UX1), ^{232}Th (100% de abundancia), ^{231}Th (U Y), ^{230}Th (ionio), ^{228}Th (radiotorio) y ^{227}Th (radioactinio).

Sus isótopos sintéticos son: ^{235}Th , ^{233}Th , ^{229}Th , ^{226}Th , ^{225}Th , ^{224}Th , ^{223}Th .

Son usados como trazadores el ^{230}Th (ionio), ^{228}Th , el ^{227}Th y el ^{234}Th (U X. 1).

En la Tabla I se indican las propiedades radioactivas de esos isótopos del torio.

TABLA I (1)

Nº Masa	Vida media	Modo de desintegración y energía (m.e.v.)	Modo de formación
234	24,10 días	β (0,193; 0,103), γ	Natural
230	$8,0 \times 10^4$ años	α (4,68; 4,62), γ	Natural, desintegración de 233 .
228	1,91 años	α (5,4; 71%), γ	Natural.
227	18,4 días	α (6,03), γ	Natural.

TABLA II

Propiedades de la familia radioactiva del torio.

ELEMENTO	SIMBOLO	Z	ISOTOPOS	PESO ATOMICO APROXIMADO	PERIODO VIDA MEDIA	RADIACION	ALCANCE DE RAYOS X EN AIRE
TORIO	Th	90	Th	232	$1,39 \times 10^{10}$ años	α	2,72
MESOTORIO-1	H Th 1	88	Ra	228	6,7 años	0	-
MESOTORIO-2	M Th 2	89	Ac	228	6,2 horas	β, α	-
RADIOTORIO	Rd Th	90	Th	228	2,0 años	α, β	3,37
TORIO-X	Th X	88	Ra	224	3,64 días	$\alpha, (\beta)$	4,30
TORIO EMANACION	Th Em	86	Rn	220	54 seg.	α	5,00
TORIO-A	Th A	84	Po	216	0,14 seg.	α	5,70
TORIO-B	Th B	82	Pb	212	10,6 horas	β, γ	-
TORIO-C	Th C	83	Bi	212	60,8 min.	α, β	4,80
TORIO C1	Th C1	84	Po	212	10^{-7} seg.	α	8,60
TORIO C2	Th C2	81	Tl	208	3,1 min.	β, γ	-
TORIO D	Th D	82	Pb	208	Estable		

B) MÉTODOS DE SEPARACION

En las determinaciones analíticas de torio es necesario conocer aproximadamente la composición del material a analizar para precisar el método a seguir; habitualmente se requerirá separar el torio no solamente de los elementos que se encuentran comunmente en minerales sino además de muchos otros, especialmente de las tierras raras, de los elementos tetravalentes como estaño, titanio, circonio, de los pentavalentes como niobio y tantalio, y del tungsteno. El uranio, frecuentemente presente como U(IV), constituye una seria interferencia en gran número de determinaciones.

I) PRECIPITACION

Los métodos por precipitación pueden utilizarse tanto como etapas separativas como determinativas. En términos generales los agentes precipitantes más útiles son aquellos que producen una buena separación del torio del grupo de los lantánidos; para lograr ésto es casi siempre necesario efectuar una doble precipitación para asegurar una separación cuantitativa. Los agentes precipitantes más frecuentemente empleados (5), (3) son hidróxidos, fluoruros, hexametilentetramina, peróxido de hidrógeno, iodato de potasio, ácidos orgánicos, como oxálico, succínico, ftálico, etc.

a) Precipitación con hidróxido de amonio

Si una solución de torio se le agrega un hidróxido alcalino o de amonio, precipita hidróxido de torio, compuesto floculento, gelatinoso.

La separación es cuantitativa. El precipitado no se redisuelve en exceso de álcali; la precipitación comienza alrededor de pH 3,5-3,6 y es completa a pH=6; es independiente de la concentración de torio. El precipitante comúnmente usado es el hidróxido de amonio, debiendo utilizarse un reactivo libre de carbonatos pues éstos complejan el torio. Tampoco deben estar presentes en el medio otros agentes complejantes como ácido tartárico (u otros hidroxiaácidos), glicerol, etc.

Si la precipitación tuviera lugar a pH 5 (en presencia de sales de amonio) podría evitarse también la precipitación de la mayor parte de las tierras raras, pero en este caso deberá estar ausente el ión sulfato que produce pérdidas de torio. En cambio si se utiliza un exceso de hidróxido de amonio podrá tolerarse al sulfato, pero precipitan también las tierras raras.

En exceso de hidróxido de amonio varios elementos se se paran por completo o su concentración se reduce considerablemente: metales alcalinos, alcalino térreos, magnesio, cinc, cobre, vanadio, níquel, tungsteno, manganeso, cobalto, cromo, arsénico, molibdeno, selenio, telurio, plata, platino, paladio, cadmio. Naturalmente, en estas condiciones acompañarán al torio los elementos del tercer grupo (" $R_2 O_3$ ") clásico.

En particular, cuando se trata del caso de trazas de torio en presencia de exceso de uranio, el precipitado de diuranato amónico actúa como portador para aquel como se verá más adelante en Parte Experimental.

b) Precipitación con ácido fluorhídrico

La precipitación de torio con ácido fluorhídrico permite una separación cuantitativa del mismo de los iones molibdeno, titanio, niobio, tantalio, estaño, wolframio, fosfato, del grupo $R_2 O_3$, y especialmente del circonio que se completa con un exceso de ión fluoruro formando fluocirconato soluble.

Precipitan también en ese medio el uranio (IV), Cerio (IV); las tierras raras y los alcalino-térreos. La precipitación fluorhídrica se aplica con ventaja en la separación de trazas; suele usarse un portador, que puede ser itrio, o lantano. Con 15mg de portador se recupera más del 99% del torio presente en una solución.

Perkins y Kalwarf (6) precipitaron trazas de torio con lantano como portador con ácido fluorhídrico, en medio nítrico 2N.

También para trazas, puede usarse mercurio (I) como portador (7).

c) Precipitación con hexametilentetamina

Ismail y Harwood (8) introdujeron este método que separa torio de tierras raras, para lo cual son necesarias dos o tres reprecipitaciones. Con el torio precipitan escandio, circonio, titanio, y la mayor parte de los elementos precipitables con hidróxido de amonio a pH 5,5-6.

d) Precipitación con ácido oxálico

La precipitación del torio como oxelato en medio ácido ($0,5M$ para microcantidades) es un método ampliamente difundido (3). Se eliminan así interferencias exceptuando las tierras raras y el uranio (IV). También así se separan titanio y circonio siempre que el medio impida su hidrólisis. Tienden a coprecipitar calcio, plomo, cobre, cobalto, níquel, cinc, plata, cadmio, estaño, bismuto, estroncio, especialmente si están presentes en cantidades del orden de $10mg$, pero se eliminan con una doble precipitación.

La naturaleza del precipitado está afectada por la temperatura y la acidez del medio, cuanto mayor sea la concentración de ácido más denso será el precipitado obtenido. La calcinación final si se desea pesar el óxido, debe hacerse a por lo menos $1000^{\circ}C$, y preferiblemente a $1200^{\circ}C$, para eliminar el sulfato que pueda estar ocluido en el precipitado.

Según Kall y Gordon (9) esta separación no es aconsejable para la determinación de microcantidades de torio pues se producen pérdidas por solubilidad del mismo. Una de las causas es la presencia de sales de amonio, que tienen un efecto solvente.

Para trazas pueden usarse portadores de radio iónico similar al radio iónico del torio ($1.10A$) por ejemplo lantano y tierras raras.

Así Tilton y col. (10) usaron aproximadamente $2 mg$ de lantano, haciendo una doble precipitación para separar bien el circonio.

Taylor y Dillon (11) utilizaron oxalato de calcio como portador, precipitando en medio ligeramente ácido.

R. Vanossi (12) obtuvo una buena separación de torio con calcio como coprecipitante a $pH 2,4-2,6$, viraje del azul de timol.

e) Precipitación con peróxido de hidrógeno

Ver en métodos de determinación.

f) Precipitación con iodato

Es un método de separación cuantitativo de torio ampliamente usado por sus ventajas: precipitación en un medio

muy ácido, rapidez en la filtración del precipitado cristalino, y la facilidad de su redisolución. Para macrocantidades de torio la precipitación se efectúa en solución nítrica aproximadamente 6M, según el procedimiento original de Meyer (16) y el de Meyer y Speter (17); en cambio para trazas la acidez debe ser mucho menor para evitar pérdidas oscilando entre 0,5 y 1 M en HNO_3 (3). En estos casos, la solubilidad del iodato de torio puede reducirse aún más mediante un exceso de iodato.

Los elementos que forman también iodatos insolubles son: circonio, titanio, plata, mercurio (I) y (II), plomo, niobio, tantalio, wolframio, cerio (IV) y uranio (IV), pero la precipitación de estos dos últimos elementos puede prevenirse tratando la solución previamente con peróxido de hidrógeno; así el cerio es reducido y el uranio oxidado no precipitan las tierras raras trivalentes.

El escandio, bismuto y hierro (III) tienden a coprecipitar ligeramente si están presentes en cantidad moderada. No molestan sulfato ni pequeñas cantidades de fosfato que así se eliminan. Debido a la tendencia del torio a formar sales dobles, el precipitado generalmente formado es el iodato doble de torio y potasio. En condiciones debidamente controladas el precipitado tiene la composición $4\text{Th} (\text{IO}_3)_4 \cdot \text{K IO}_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ (3).

En cambio, en soluciones, nítricas diluidas, el compuesto que precipita es el periodato de torio: $\text{Th HIO}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

En diversas publicaciones aparecieron distintas condiciones para la precipitación con iodato, aplicables en cada caso a muestra de diversas composiciones.

Así Tillu y Athavale (13) precipitaron torio con iodato de una solución de ácido nítrico al 40% que contiene además ácido oxálico. Evitan así la precipitación de hasta 20 miligramos de titanio, 40 miligramos de circonio y 20 miligramos de bismuto, Pero para microcantidades de torio, utilizan una acidez menor, disminuyéndola a 1-1,4 N en ácido nítrico (14)

Grimaldi y col. (15) precipitan microgramos o algunos miligramos de torio como iodato en presencia de peróxido de hidrógeno que evita la precipitación de niobio, tantalio y titanio y ácido tartárico, que evita la coprecipitación de circonio, wolframio, escandio y bismuto; usan mercurio (I) como portador. La acidez del medio es ácido nítrico 1N y agregar 8 -quinolinol para prevenir la descomposición catalítica del peróxido.

de hidrógeno que es importante en presencia de cerio. Una precipitación con iodato, en escasas condiciones es suficiente para eliminar la interferencia de 30 mg de cada óxido, permitiendo así la determinación colorimétrica posterior del torio con "torin" en presencia de ácido mesotartárico (para enmascarar algo de circonio que pueda persistir en la etapa final). El método se aplica para 0,001% o más de ThO_2 en rocas silíceas y para 0,01% o más en monacitas, toritay circón.

g) Precipitación con ácidos orgánicos

Además del oxálico, una gran cantidad de ácidos orgánicos han sido propuestos para la precipitación de torio, no sólo como etapa separativa sino como determinativa. En general para una precipitación cuantitativa la cantidad de torio presente debe ser del orden de miligramos. Algunos de los precipitados pueden ser secados y luego pesados, otros, deben ser calcinados a óxido de torio. Finalmente, otros pueden ser extraídos por solventes inmiscibles, como es el caso del formado con ácido salicílico extraíble con acetato de etilo, o los complejos de torio con los ácidos cinámico, salicílico y 3-5- dinitrobenzoico rápidamente extraíbles con metil-isobutilcetona (18) separándolo así de las tierras raras.

Datta y Banerjee (19) utilizaron el ácido aminobenzoico (antranílico) a pH 4,2-4,4. El ácido benzoico separa torio de berilio, manganeso, cinc, níquel, cobalto, cobre, calcio, estroncio, bario, cadmio, uranio, cerio y elementos del grupo del itrio. El pH óptimo de precipitación es 2,2-2,6. Fue usado por Clinch y Simpson (20) y Venkataramanah y col (21) y (22).

En general, al precipitar torio con ácidos orgánicos no precipitan los metales alcalinos y alcalinotérreos, berilio, magnesio, tierras raras trivalentes, eromo, manganeso, níquel, cobalto, cinc, cadmio, uranio; el cobre, vanadio y titanio precipitan parcialmente con algunos ácidos orgánicos, mientras que el circonio, hafnio, cerio (IV), plata, mercurio(I) y hierro (III) precipitan totalmente. Hay ácidos que precipitan varios elementos pero a distinta acidez; de ahí que por variación del pH pueden hacerse precipitaciones escalonadas, separando el torio.

Algunos precipitantes pueden ser adaptados posteriormente a determinaciones volumétricas, por ejemplo, el ácido M-nitrobenzoico (23) por reducción del nitrogrupo con sal titanosa.

II) CROMATOGRAFICOS

Kember (24), utiliza una columna de celulosa activada para adsorber el nitrato de torio; este es eluido con eter etílico conteniendo un 12,5 % (v/v) de ácido nítrico. Acompañan al torio, uranio (VI), circonio, cerio (IV) y escandio. En esta separación interfieren: fosfatos, sulfatos y oxalatos.

El uranio puede ser primeramente eluido, antes de la elución del torio, con eter que contenga 3% (v/v) de ácido nítrico. El circonio y escandio quedan retenidos en la columna complejándolos mediante el agregado de ácido tartárico previamente a la elución. El procedimiento se aplica a la determinación de torio en monacitas y de uranio y torio en uranotorianitas.

Williams (25) combina la columna de celulosa activada con columna de alúmina activada. La elución del torio se hace con eter con 12,5% (v/v) de ácido nítrico. La ventaja del método reside en que se elimina la interferencia del ión fosfato complejándolo con nitrato férrico. La presencia de fosfato, aún si hubiere exceso de nitrato férrico, hasta para retener al circonio en la columna. Este procedimiento se aplica a la determinación de torio en samarskita (Y,Er,U,Ce,Th,Fe) (Nb,Ta)₂O₆ fergusonita (Y,Er,U,Ce,Th) (Nb,Ta,Ti)O₄ y cuxenita (mineral que contiene también titanio).

Posteriormente, Everest y Martin (26) determinan torio en minerales separándolo con columna cromatográfica de alúmina celulosa. Eliminan la interferencia del circonio por el agregado previo a la colorimetría, de ácido mesotartárico.

III) INTERCAMBIO IONICO

1) Separación con resina catiónica

El torio, como otros metales tetravalentes, tiene una gran afinidad por los grupos sulfónicos de resinas intercambiadoras catiónicas.

Los tetravalentes se pueden separar de otros cationes eluyendo estos últimos con ácido clorhídrico 2 a 3 N.

Así, pueden eliminarse metales alealinos, alealinotérreos, cobre, níquel, cobalto, vanadio (IV), uranio (VI), molibdeno (VI) y cromo (VI)

El hierro, aluminio y las tierras raras se separan parcialmente. Finalmente, se eluyen los tetravalentes con algún agente complejante.

Nietzel, Wessling y DeSesa (27) trabajaron con resina catiónica "Amberlite IR-120"; la solución problema pasa por la resina en medio clorhídrico 2M; se hace luego una elución de cationes interferentes lavando con solución clorhídrica de la misma concentración anterior eliminándose como complejos aniónicos; el torio es finalmente eluido por solución sulfúrica 3M. El método fué aplicado a la determinación de torio en monacitas.

Brown y Rie (28) separaron titanio, circonio y torio con resina "Dowex 50". El eluyente para el circonio y luego el titanio fué una solución buffer al 1% de citrato a pH 1,75; el torio se recuperó por solución con citrato diamónico 0.052M a pH 4.98.

Para separar torio de lantano, Radhakrishna (30) trabajó con "Amberlite IR-100". El eluyente para lantano fué una solución al 10% de ácido cítrico de pH-3 El torio se eluyó finalmente con ácido sulfúrico 6N.

2) Separación con resina aniónica

El torio tiene una muy débil tendencia a formar complejos aniónicos con iones cloruro; las soluciones clorhídricas contienen torio, pasadas por resinas aniónicas fuertemente básicas, no presentan adsorción del mismo. Esta propiedad permite la separación del torio de muchos iones que quedan adsorbidos en la resina.

Kraus y Nelson (31) en su trabajo sobre resinas aniónicas estudiaron el comportamiento de gran cantidad de elementos en distintas concentraciones de ácido clorhídrico. Así por ejemplo, comprobaron que los metales alealinos, alealinotérreos, aluminio, níquel y los elementos del grupo IIIB (y hasta Ac) no son adsorbidos en solución clorhídrica de cualquier concentración.

El titanio, vanadio, hierro, cobalto, cobre (II), cinc, galio, germanio, arsénico (III), selenio (IV), cerio (IV), circonio, niobio, molibdeno, manganeso(II), cadmio, indio, estaño, antimonio, hafnio, tantalio, wolframo, paladio, uranio

(VI), cromo (VI), presentan un incremento en la adsorción, con el aumento de la concentración de ClH . Si por una columna de re si na ani ón ica se ha pasado una solución de elementos en ácido clorhídrico concentrado y se eluye con sucesivas soluciones de concentraciones decrecientes de ese ácido, el orden de elución sería: torio, vanadio (IV), titanio, hafnio, circonio, uranio, (IV), germanio, wolframio (VI), uranio (VI), molibdeno (VI) y estaño (IV).

En un trabajo de aplicación, Kraus, Moore y Nelson (32), separaron torio de uranio y protactinio con resina aniónica "Dowex 1". En este caso, el uranio queda retenido en la columna y el torio pasa a través de ella.

Nietzel, Wessling y DeSesa (33) separaron torio con resina "Dowex 1". En solución clorhídrico 9M. quedan retenidos los complejos aniónicos de varios elementos mientras que el to rio pa sa.

Para determinar torio en ciertas aleaciones de magnesio, Larrabee y Graham (34) separaron torio del circonio eluyendo el primero con ácido clorhídrico 10M. El torio se adsorbe fuertemente en medio de ácido nítrico; así ocurre con una concentración 7M y con "Dowex 1", 8% "DVB" (divinil butilo), tal como lo hizo Danon (35).

Carswell (36) trabajando con "De-acidite FF" en ácido nítrico 5-8M, y operando a 77°C indicó la posibilidad de se pa ra r tor io de ur anio (VI), siendo éste primeramente eluido con ácido nítrico 4M y luego, el torio eluido con agua.

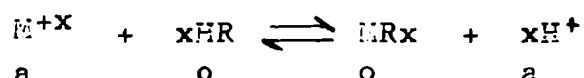
IV) EXTRACCION POR SOLVENTES

a) Consideraciones generales

Gran cantidad de métodos se basan actualmente en una separación del torio por extracción con solventes. Cada año hay un substancial incremento en su aplicabilidad a problemas analíticos variados.

La teoría de extracción por solventes ha sido ampliamente estudiada por diversos autores (37), (38), (39) y (40).

La expresión general de la reacción entre un ión metálico en fase acuosa y un reactivo en fase orgánica puede representarse así:



donde: M^{+x} es el ión metálico de carga positiva.

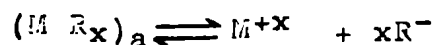
$\underset{H}{H} \underset{R}{R}$ representa al reactivo
 $\underset{M}{M} \underset{R_x}{R_x}$ representa al quelato formado

a y o se refieren a las fases acuosa y orgánica que contienen la mayor parte de cada una de las especies indicadas.

La constante de equilibrio para esta reacción de extracción esta dada por la relación:

$$K = \frac{(MR_x)_o (H^+)_a^x}{(M^{+x})_a (HR)_o^x} \quad \text{de donde} \quad \frac{(MR_x)_o}{(M^{+x})_a} = K \frac{(HR)_o^x}{(H^+)_a^x} \quad (1)$$

En la fase acuosa, en el equilibrio, existen: iones metálicos, iones reactivo y el quelato disuelto:



La constante de equilibrio para esta reacción o constante de ionización es:

$$K_q = \frac{(M^{+x})(R^-)^x}{(MR_x)_a} \quad (2)$$

El quelato se distribuye en ambas fases.

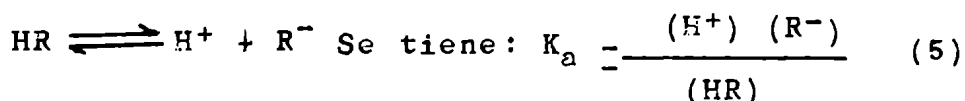
$$\text{Siendo } K_c = \frac{(MR_x)_o}{(MR_x)_a} \quad (3)$$

K_c = es el coeficiente de partición del complejo metálico. (Coeficiente (o constante) de partición o distribución es la relación de concentraciones de una sola especie en dos solventes inmiscibles en equilibrio).

Dividiendo (3) por (2)

$$\frac{(MR_x)_o}{(M^{+x})_a} = \frac{K_c}{K_q} (R^-)_a^x \quad (4)$$

Además, considerando la ionización del reactivo



donde K_a es la constante de ionización del reactivo y

$$K_{R^-} = \frac{(HR)_o}{(HR)_a} \quad (6) \text{ es el coeficiente de partición del reactivo.}$$

Dividiendo (5) por (6)

$$(R^-)_a = \frac{K_a (HR)_o}{K_R (H^+)_a} \quad (7)$$

Substituyendo (7) en (4) resulta:

$$\frac{(MR_x)_a}{(M^{+x})_a} = \frac{K_c K_a^x}{K_q K_R^x} \cdot \frac{(HR)_o^x}{(H^+)_a^x} \text{ y según la (1): } K = \frac{K_c K_a^x}{K_q K_c^x}$$

Se observa que K depende de los coeficientes de partición y constante de ionización del complejo metálico y del reactivo; puede ser llamado también constante de extracción. Para un sistema dado a una temperatura determinada, el valor depende de la fuerza iónica de la fase acuosa (y, a veces, también de la fuerza iónica de la fase orgánica).

Para fines analíticos (interesa especialmente el

coeficientes de extracción del metal.

El coeficiente de extracción D es la relación de concentraciones de todas las especies de una misma substancia en dos solventes inmiscibles en equilibrio.

Así, para el metal, es

$$D = \frac{\sum (M)_o}{\sum (M)_a} \quad \text{siendo} \quad D \approx \frac{(MR_x)_o}{(M^{+x})_a} = \frac{K (HR)_o^x}{(H^+)_a^x} \quad (8)$$

El coeficiente de extracción D es independiente de la concentración inicial del metal a extraer siempre que se cumplen las siguientes condiciones:

- a) Que en la fase orgánica solamente esté presente el metal bajo la forma MR_x . Esto significa, que en esta fase no se debe producir ni ionización ni polimerización de MR_x , o bien formación de otras especies (como por ejemplo $H MR_{x-1}$) con el reactivo.
- b) La concentración de MR_x en la fase acuosa es despreciable comparada con la concentración del M^{+x} .
- c) En la fase acuosa no existen complejos del tipo MR_{n-1}^+
- d) El metal no forma ningún otro compuesto con otras especies aniónicas, como ML_x , ML_{x-1}^+ , etc; (donde L^- representa otra especie aniónica, incluido OH, distinta de R^-).

De la ecuación (8) se deduce que la distribución del metal es función de dos variables experimentales, el pH y la concentración del reactivo en la fase orgánica.

Si se mantiene constante la concentración del reactivo, la ecuación (8) se puede escribir

$$D \approx \frac{K}{(H^+)_a^x} \quad (9)$$

En la práctica se suele indicar el rendimiento de un proceso, con el tanto por ciento extraído (%E). Este se relaciona con el coeficiente de extracción de esta manera:

Siendo: C_i = número de moles iniciales
 C_a = " " " en fase acuosa
 C_o = " " " en fase orgánica

podemos escribir: $C_i = C_a + C_o$
y $C_a = V_a M_a$ M_a : molaridad en fase acuosa
 $C_o = V_o M_o$ M_o : molaridad en fase orgánica

$$E\% = \frac{100 C_o}{C_i} = \frac{100 C_o}{C_a + C_o}$$

$$E\% = \frac{100}{1 + \frac{C_a}{C_o}} = \frac{100}{1 + \frac{V_a M_a}{V_o M_o}} = \frac{100}{1 + \frac{V_a}{V_o D}}$$

$$E\% = \frac{100 D}{D + \frac{V_a}{V_o}} \quad (10)$$

Si los volúmenes de ambas fases son iguales, el denominador se simplifica y

$$E\% = \frac{100 D}{D + 1} \quad (10')$$

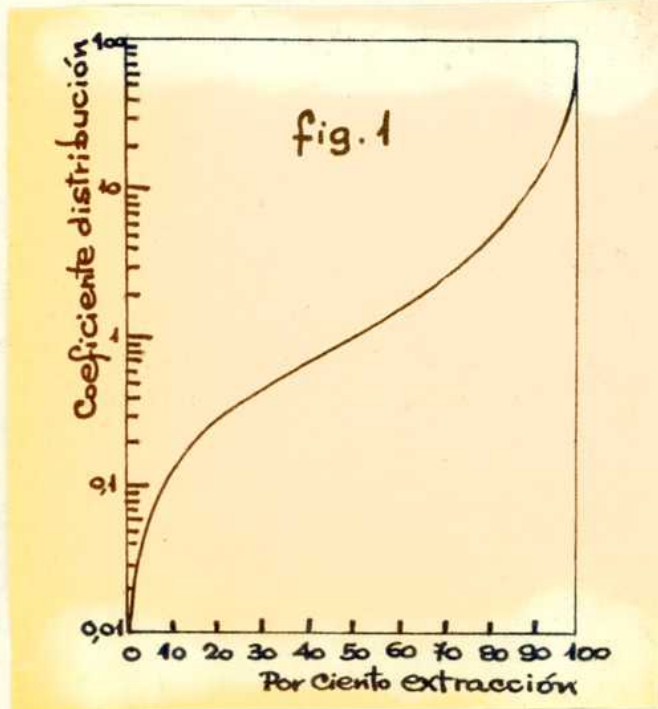
La figura 1 representa gráficamente la relación de D y $\%E$ con una relación de volúmenes igual a uno (37). Cuando el rendimiento de la extracción se aproxima a 100% el coeficiente de extracción tiende a infinito.

$$\text{De } 10' : D = \frac{\%E}{100 - \%E} \quad (11)$$

Iguando 9 y 11 y pasando a logaritmos:

$$\log E - \log (100 - E) = \log K_1 + x p H \quad (12)$$

La ecuación (12) representa una curva sigmoidea para cada valor de K_1 (o sea para cada sistema en el que se extraiga un determinado ión metálico con un reactivo de concentración dada en la fase orgánica).



La pendiente de dichas curvas estar dada en cada caso por el valor de x .

En la práctica se usa el término $pH_{\frac{1}{2}}$ que corresponde a un rendimiento de extracción del 50%, en cuyo caso es $D=1$.

$$pH_{\frac{1}{2}} = -\frac{1}{x} \log K_1$$

En general, los metales cuyos valores de $pH_{\frac{1}{2}}$ difieren en por lo menos dos unidades de pH , pueden ser cuantitativamente separados por extracción si se elige convenientemente el pH de la fase acuosa.

b) Extracción de quelatos

1) Tiofen Carbonil trifluoro acetona ("TTA").

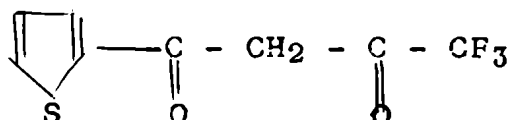
Este agente complejante se ha utilizado en la separación y purificación de varios iones metálicos. Fué sintetizado por primera vez en 1950 por Calvin, Reid y col. (41).

Es un sólido cristalino poco soluble en agua, soluble en benceno, xileno, cloroformo. Es un ácido débil cuya constante de ionización es $K_A = 7 \times 10^{-7}$ y constante de distribución (40) $K_R = 40$ para el sistema benceno-agua, en consecuencia la concentración de "TTA" que llega a alcanzarse en la fase acuosa en el equilibrio, es muy baja; así en todas las experiencias realizadas por King y Reas (42) ella no excedió de 0,03 moles/litro. Los mismos autores demostraron que el "TTA" forma un hidrato (de peso equivalente 240 que corresponde al monohidrato $TTA \cdot 1 H_2O$) cuando sus soluciones bencénicas se agitan con agua.

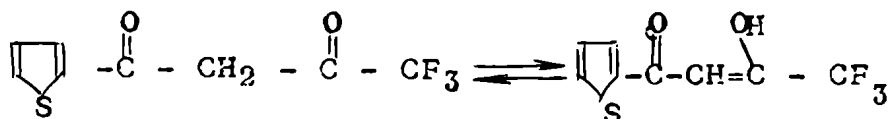
Las soluciones de "TTA" en benceno cambian de color expuestas a la luz. Las soluciones recientemente preparadas son ligeramente amarillentas y luego de un tiempo se oscurecen. King y Reas (42) midieron la absorbancia de soluciones bencénicas dejadas en tubos expuestos a la luz durante cinco días. Se observó que la absorcividad había disminuido en un 10% respecto del observado en soluciones recién preparadas.

" "

El "TTA".:

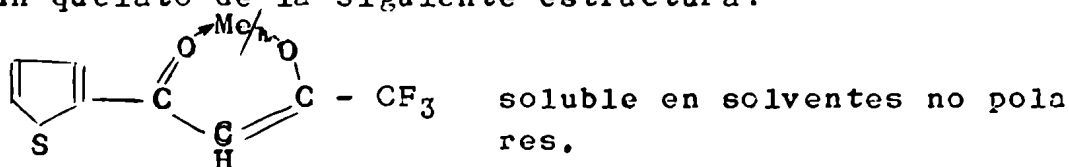


pertenece al grupo de β dicetonas fluoradas cuya fórmula general es $x\text{-COCH}_2\text{-CO-CF}_3$. El grupo trifluorometilo hace que la constante ácida de la forma enólica



un valor significativo, lo que hace factible efectuar extracciones de iones metálicos a partir de soluciones de alta acidez.

En su forma enólica reacciona con un ión metálico formando un quelato de la siguiente estructura:



Los solventes utilizados tienen muy baja constante dieléctrica; en especial se han utilizado los indicados en la tabla N° III

TABLA III (43)

Solvente	Cte. dieléctrica a 25°C
Benceno	2,3
Xileno	2,4
Cl 4 C	2,2

Los valores de las constantes de equilibrio K para algunos quelatos solubles en benceno son los siguientes (44).

<u>Elemento</u>	<u>K</u>
Th	5
Be	6×10^{-4}

<u>Elemento</u>	<u>K</u>
Al	6×10^{-6}
Y	1×10^{-7}
Fe ^{III}	1
Cu ^{II}	5×10^{-2}
Ca	1×10^{-12}
Sr	8×10^{-15}
Po	0,05
Bi	5×10^{-4}
Te ^{III}	2×10^{-6}
Pb	7×10^{-6}
Ac	4×10^{12}
Tl ^I	6×10
Sc	1

Para $ZrO^{++} + 4 (HT)_o \longrightarrow (Zr T)_o + 2H^+ + H_2O$
 en ClC_4H_2M es $K = 9 \times 10^7$

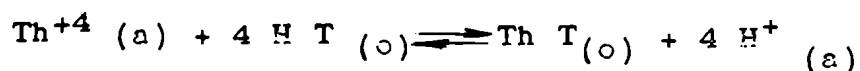
Para el hafnio a la misma acidez $K = 5 \times 10^6$

Siendo el complejo formado con torio mucho más estable que el formado con otros elementos (excepción del circonio y hafnio) es más bajo el pH al cual puede ser extraído de una solución acuosa.

Dada la gran diferencia en las magnitudes de los constantes, por ejemplo entre el torio y el calcio, se deduce que será relativamente simple separar ambos.

Hay una significativa diferencia entre los valores de los coeficientes de distribución para el complejo formado con el torio y para los formados con otros elementos. De ahí su empleo como agente complejante en la separación y purificación de dicho elemento.

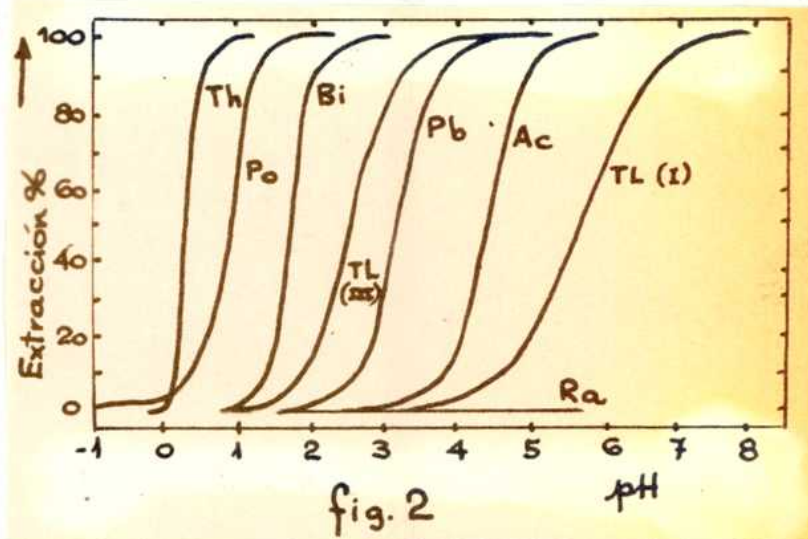
La reacción para el torio se puede representar así:



siendo $HT (o)$ el reactivo "TTA" en la fase orgánica. El "TTA" presenta otras ventajas que lo hacen particularmente útil: además de ser estable en medios de pH bajo, es relativamente insoluble en soluciones acuosas neutras y ácidas; siendo

quelatos no volátiles en condiciones ordinarias, y no se requiere el uso de agentes salinos para incrementar el rendimiento de extracción. Extrae, variando el pH de la fase acuosa iones tetrapositivos como torio (IV), circonio (IV), plutonio (IV), neptuno (IV), etc y otros como plomo (IV), hierro (III) etc.

Hagemann (45) estudió el comportamiento de trazas de varios metales en la extracción con igual volumen de TTA 0,25 M en benceno, estableciendo las curvas de %E en función del pH de la fase acuosa (fig. 2).



Para la extracción de trazas de torio con una solución de "TTA" 0,25 a 0,5 M en benceno, el valor del pH medio es 0,4, y para otros elementos los valores son los siguientes:(45)

<u>ELEMENTO</u>	$\text{pH}_{\frac{1}{2}}$
Th	0,4
Po	0,9
Bi	1,7
Te(III)	2,5
Pb	3,2
Ac	4,4
Te(I)	5,8

Se deduce de las curvas citadas y la observación de los valores precedentes que operando con valores de pH comprendidos entre 1 y 2 se podía separar el torio de otros elementos, sólo extraíbles a valores superiores de pH, y que quedarán por consiguiente en la fase acuosa (el escandio se extrae en las mismas condiciones que el torio).

Posteriormente se puede reextraer el torio de la fase orgánica por agitación de la misma con una solución 2N en ácido.

Cualquier complejamiento del torio en la fase acuosa se refleja cuantitativamente en un decrecimiento en su extracción de la fase orgánica. Resultará, por consiguiente, disminuida la eficiencia del proceso de extracción por la presencia en la fase acuosa, de por ejemplo, fluoruros, fosfatos, oxalatos. etc.

En cuanto a la aplicación práctica de la separación de torio en especial del uranio, existen varios antecedentes:

Hyde y Tolmach (en 1949) (46) estudiaron las extracciones de nitrato de torio y nitrato de uranio controlando la distribución de dichos elementos en las fases orgánicas y acuosas por medición de la actividad incrementada por el agregado de Th^{230} (Ionio) para torio, y U^{233} para uranio.

Fulda (47) estudió la separación de microcantidades de torio del uranio estableciendo las condiciones de trabajo para aplicar este reactivo; determinó entre 1 y 100 p.p.m. de torio por colorimetría final con torina. La desviación standard observada fué de 7% para 1 p.p.m. y 2% para 100 p.p.m.

Menis, Manning y Goldstein (48) en su método de determinación de torio por colorimetría con quercetina usaron el "TTA" como etapa purificadora final, luego de una separación con resinas.

Laux y Brown (49) estudiaron la separación de torio con "TTA" en xileno en la determinación del mismo en minerales y concentrados de uranio. Establecieron límites de tolerancia en la extracción para elementos comúnmente presentes en dichas muestras como así también la influencia del ión fosfato en el proceso de extracción del torio.

2) Cupferron

El "cupferrón" (sal amónica de la nitroso-fenilhidroxilamina) ofrece la posibilidad de efectuar valiosas separaciones. Habitualmente se emplea en medio fuertemente ácido (sulfúrico o clorhídrico 3-4 N); en esas condiciones precipitan y pueden ser extraíbles por éter, cloroformo, etc.- una serie de elementos, particularmente hierro (III), titanio (IV), cerio (IV), circonio y hafnio, vanadio, niobio y tantalio, molibdeno, wolframio, paladio, galio, estaño (IV), antimonio y uranio (IV). En cambio en soluciones neutras precipitan otros (cobre por ejemplo) aunque habitualmente este hecho tiene poca importancia analítica.

La teoría y el comportamiento de varios elementos, en cantidades variable desde micro hasta miligramos, en la extracción de sus cupferratos han sido estudiados por Furman, Mason y Pekola. (38).

En cuanto a las separaciones del torio, Fritz y col. (39) separaron metales tri- y tetravalentes de los divalentes por extracción con mezcla benceno-alcohol isoamílico de cupferratos formados en solución de pH 0,3-1. El torio, junto con hierro (III), bismuto (III), circonio (IV), estaño (IV) y titanio (IV) se separa así de los divalentes.

R. Vanossi (12) en su trabajo de investigación y determinación del torio utiliza como etapa separativa final de purificación una eliminación de impurezas residuales (pequeñas cantidades de circonio, niobio, tantalio, wolframio, titanio y vanadio principalmente) por precipitación con cupferrón en acidez clorhídrica 4-5 M y extracción de los cupferratos interferentes con acetato de etilo; luego extrae el cupferrato de torio a una acidez 0,03 a 0,10 M. La extracción del mismo es incompleta si existen restos de elementos inactivantes: fosfatos, fluoruros, etc. 1,0 mg de torio es cuantitativamente extraído con una sola extracción. Para 2-4 mg de torio una segunda extracción acusa solo 2-4 ug dando la solución acuosa final reacción negativa del torio.

3) Acetilacetona

Krischen (5)), Mc Kaveny (51) y Steinbach (52) presentaron un estudio sistemático del comportamiento de la acetilacetona en la extracción de gran número de iones metálicos, entre ellos el torio, y su aplicación a separaciones cuantitativas.

C) Extracción de otras asociaciones iónicas

1) Eter etílico

Desde hace tiempo es conocida la solubilidad del nitrato de torio en solventes orgánicos. Sobre este tema los primeros trabajos que estudiaron su solubilidad, en éter fueron los de Mischiatelli (53) en 1929, quien separó torio y uranio por extracción con éter etílico, y Wells (54) en 1930. De este hecho se han hecho aplicaciones en procesos separativos cromatográficos, como se ha indicado.

2) Oxido de mesitilo

Rothschild y col. (55) estudiaron la distribución del nitrato de torio en distintos solventes orgánicos de los cuales seleccionaron, como mejores extractantes, al lactato de butilo, la ciclopropilmetilcetona y el óxido de mesitilo.

El primero presenta el inconveniente de que extraetambien el circonio y necesita el agregado de nitrato de aluminio como "salting out".

La ciclopropilcetona es un producto caro y difícil de obtener; y el óxido de mesitilo, además del torio, extrae cuantitativamente el circonio y el uranio.

El óxido de mesitilo $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{CH}_3$ fué aplicado por Levine y Grimaldi (56) como agente extractante del nitrato de torio para su determinación en minerales.

Es especialmente útil para concentrar trazas de torio y separarlo de las tierras raras.

El nitrato de torio se extrae por un volumen igual de óxido de mesitilo, de soluciones saturadas con nitrato de aluminio ($\sim 2.5\text{M}$) y $1,2\text{M}$ en ácido nítrico. El pH de extracción no es crítico. También se extraen circonio, escandio, uranio, bismuto y polonio. El vanadio se extrae parcialmente. El hierro y las tierras raras son ligeramente extraídos por el óxido de mesitilo pero se eliminan de la fase orgánica por lavado de la misma con solución saturada de nitrato de aluminio en solución de ácido nítrico $1,2\text{M}$. El torio se reextrae de la fase orgánica por agitación con agua. No interfieren cantidades moderadas (del orden de décimas de gramo) de fosfato, arséé

niato y sulfato, debido a su complejamiento por el ión aluminio del agente salino.

Kosta en 1955 (57) publicó un trabajo de separación de uranio y torio por extracción del primero con éter. Utilizó UX_1 como trazador para el torio; éste, luego de ser precipitado como fluoruro con lantano como portador, fué extraído con óxido de mesitilo en presencia de nitrato de aluminio, y luego reextraído de la fase orgánica con agua. La extracción con óxido de mesitilo demostró ser cuantitativa para cantidades del orden de 0,001 a 500 microgramos de torio.

Branks y Edwards (58) utilizaron el nitrato de litio como agente salino en la extracción con óxido de mesitilo. Esto posibilita la determinación de torio y aluminio en aleaciones de aluminio.

3) Fosfato de tri-n-butilo

Se publicaron gran cantidad de trabajos sobre la extracción con fosfato de tri-n-butilo (TBP).

Es un solvente no ionizado, no volátil a temperatura ambiente. Es un compuesto químicamente estable, solo hidrolizable, en determinadas condiciones; a mono y dibutil compuestos.

Tiene la desventaja de ser altamente viscoso (3.41cp a 25°C) y de que su densidad (0,973) es cercana a la del agua. Este inconveniente se puede obviar diluyéndolo con ciertos solventes como ser tetracloruro de carbono, heptano, benceno, o querosene.

El "TBP" adquirido en el comercio tiene como impurezas comunes butanol y fosfatos de mono y dibutilo. Estos dos últimos afectan particularmente el comportamiento de varios elementos, en lo que se refiere a su distribución. Dichas impurezas pueden ser eliminadas por sucesivos lavados con solución de hidróxido de sodio 0,5 N y luego agua destilada.

El torio se extrae como complejo de fórmula $Th(NO_3)_4 \cdot 2TBP$ de solución diluida de ácido nítrico. Incrementando la acidez del medio, en el complejo extraído pueden llegar a estar presentes 3 y 4 moles de TBP por mol de torio, Así Gresky y col. (59) que separaron torio de uranio y protactinio, determinaron que la especie extraída era $Th(NO_3)_4 \cdot 4TBP$; en este caso la

extracción se efectuaba a partir de una solución 1 a 2,5 M.

La extracción del nitrato de torio por "TBP" está condicionada a cierto número de variables: concentración de ácido nítrico, concentración de "TBP" en un solvente dado, cantidad de torio presente, concentración de agentes salinos y presencia de otros iones.

Peppard y col. (60) en 1956 y Hesford et al., en 1957 (61) estudiaron la variación del coeficiente de distribución del torio con la concentración nítrica de la fase acuosa usando además distintas concentraciones de "TBP" en querosene.

Es importante el efecto del ácido nítrico en la fase orgánica, pues influye sobre el "TBP" (asociación con moléculas del ácido) disminuyendo su concentración libre en la misma (62); como consecuencia varían los coeficientes de distribución de varios elementos.

Gerke (63) extrajo torio con solución de 60 y 80 vol. % de "TBP" en tetracloruro de carbono de fase acuosa 1 y 3 M en ácido nítrico. La especie extraída en esas condiciones corresponde a la fórmula $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP}$.

Los rendimientos en la extracción del torio pueden elevarse si parte de la concentración de ácido nítrico en la fase acuosa es reemplazada por nitrato de sodio o algún otro nitrato que sea prácticamente insoluble en la fase orgánica. Mc. Kay. H.A. (64) estudió el efecto de agentes salinos con distintas concentraciones de ácido nítrico, llegando a la conclusión de que en presencia de nitrato de sodio 4 y 6M los rendimientos de extracción son mayores si la concentración nítrica está comprendida entre 0,1 y 0,3 M.

Pero en cambio se incrementan muchos los valores de los coeficientes de distribución de las tierras raras con la presencia de nitratos en la fase acuosa. Por ejemplo Peppard y col (65) (66) extrajeron el 99% de las tierras raras, escandio e itrio en un medio 0,1 M nítrico saturado con nitrato de calcio bien a 0,2 M nítrico y 7,2 N nitrato de aluminio.

En ciertas condiciones son extraídos por el "TBP" los elementos escandio, plutonio (IV) o (VI) neptunio (IV) o (VI) circonio, hafnio, cerio (IV) y el uranio (VI); en su mayor parte los valores de los coeficientes de distribución de las

tierras raras (67) En general, disminuyen al disminuir la concentración en volumen% de "TBP" en querosene (Ver tabla IV).

TABLA IV

Coeficiente de distribución de nitratos de tierras raras en función de la concentración de ácido nítrico y de la concentración de T.B.P. (1)

Elemento y conc. de TBP, v/v	COEFICIENTES DE DISTRIBUCION					
	MOLARIDAD DEL ACIDO NITRICO					
	0,5	1	3	5	7	.10
<u>Itrio</u>						
100 %	0,03	0,06	0,26	0,64	1,4	7,2
48 %	0,013	0,025	0,08	0,12	0,15	0,60
<u>Lantano</u>						
100 %	0,07	0,10	0,12	0,09	0,062	0,06
48 %				0,02	0,01	0,007
<u>Cerio</u>						
100%	0,07	0,12	0,17	0,14	0,095	0,11
48%	0,03	0,05	0,052	0,028	0,016	0,018

Por otra parte, en general, una determinada acidez la extractibilidad de los lantánidos aumenta con el incremento de los números atómicos.

El torio puede ser bien separado de los elementos del grupo de las tierras raras por varias extracciones con solución de "TBP" al 50-100% en volumen, de medio nítrico 5 a 6 N. Con esta acidez pueden utilizarse agentes salinos como nitrato de sodio (2M), nitrato férrico o nitrato de aluminio (1 M o menos), sin que aumente significativamente la extracción de las tierras raras.

Los aniones que interfieren en la extracción del torio con "TBP" disminuyendo el valor del coeficiente de distribución del mismo son especialmente fluoruro, fosfato y sulfato pero la presencia de éstos puede ser contrarrestada por el agregado de nitrato de aluminio o nitrato férrico (68).

El torio puede extraerse con "TBP" a partir de una solución de ácido clorhídrico. Peppard y col. (67) indican que la extracción es más eficiente si la concentración ácida es superior a 8N. Los coeficientes de distribución con "TBP" sin diluir, varían desde $< 0,001$ en medio clorhídrico 2N pasando por 0,5 en 8N, hasta más de 20 en solución 12N; valores del mismo orden de magnitud. Se obtienen al variar la concentración de "TBP" en benceno, desde 25 a 100% en volumen.

El comportamiento de otros cationes también fué estudiado por Peppard y col. (67), (69). El protactinio (IV) y el uranio (VI) se extraen preferentemente con "TBP" puro de medio clorhídrico 5 a 7M quedando el torio en su mayor parte en la fase acuosa. Basándose en lo anterior, Eberle y Lernez (70) desarrollaron un método analítico de separación de uranio y torio.

Los lantánidos son extraídos por el "TBP" (100% en vol) de soluciones clorhídricas 8 a 12 N, aumentando su extractabilidad con el incremento del peso atómico. Con concentraciones menores de ácido clorhídrico no se extraen apreciablemente. Hyde (71) estudió el comportamiento de los lantánidos trivalentes y de los actínidos en la extracción con "TBP" en H₂O 12 N. La separación del torio de los elementos más pesados de las tierras raras es dificultosa con un sistema "TBP"-H₂O

4) Varios

Los complejos de torio con los ácidos salicílico, cinámico o 3-5-dinitrobenzónico son rápidamente extraídos con metil isobutílcetona, separándolo así de las tierras raras (18).

Moore y Reynolds (72) estudiaron la separación de protactinio, niobio, torio y uranio con di-isobutil carbinol en medio clorhídrico 6M.

Se obtienen una buena separación de torio y uranio de lantano, con una solución clorofórmica del ácido N-fenilbenzohidroxímico (73).

C) MÉTODOS DE DETERMINACION

Son muchos los métodos propuestos para su aplicación a la determinación cuantitativa de torio, según la naturaleza de la muestra y la cantidad de dicho elemento contenida en ella.

Se han propuesto una gran cantidad de reactivos orgánicos cuya aplicabilidad es muy amplia y que pueden utilizarse ya sea como precipitantes, agentes cromogénicos, o bien como reactivos indicados para procesos volumétricos.

I) MÉTODOS GRAVIMÉTRICOS

Consisten en la precipitación de un compuesto de torio seguido casi siempre de calcinación de éste y pesada como óxido (ThO_2). Kolthoff (1) indica las temperaturas de calcinación a que debe someterse cada precipitado.

Los compuestos insolubles obtenidos con algunos ácidos orgánicos pueden pesarse en cambio como tales luego de cometerlas a desecación.

A) Precipitación con hidróxido de amonio

El torio es cuantitativamente precipitado al pH correspondiente al viraje del rojo de metilo. El precipitado se calcina finalmente a ThO_2 (ver detalles en métodos de separación).

B) Precipitación con urotropina

Ver en métodos de separación.

C) Precipitación con ácido oxálico.

Ver métodos de separación.

D) Precipitación con peróxido de hidrógeno.

Grimaldi y March (74) precipitaron torio como peroxinitrato con peróxido de hidrógeno de una solución nítrica 0,03N. Con dos precipitaciones se libera el torio de tierras raras. Si está presente circonio será conveniente separar previamente al torio como oxalato o fluoruro. Interfiere el fosfato. El producto puede calcinarse para pesar el óxido.

E) Precipitación con ácidos orgánicos.

Ver en métodos de separación.

II) METODOS VOLUMETRICOS

El torio presenta solamente valencia cuatro positiva; ello no admite, la posibilidad de utilizar métodos volumétricos de óxido-reducción directos para su determinación. La mayoría de los métodos volumétricos existentes se basan ya sea en reacciones de precipitación o de formación de complejos, o en la obtención de un compuesto (generalmente sal de un ácido orgánico) poco soluble que se filtra o redisuelve para valorar ya sea el exceso de reactivo en el filtrado o el equivalente al torio presente en la solución resultante (métodos redox indirectos).

METODOS BASADOS EN EL PRODUCTO DE SOLUBILIDAD

El punto final se determina ya sea con indicador visual o electrométricamente.

1) CON MOLIBDATO DE AMONIO

a) TITULACION DIRECTA (PUNTO FINAL VISUAL)

En un procedimiento (75) se titula la solución de torio en medio acético (pH 1-2) con una de molibdato de amonio utilizando difenilcarbazida como indicador externo. El método es rápido aunque la exactitud es sólo del orden del 2%. Se ha propuesto una modificación (44) utilizando difenilcarbazona como indicador interno (viraje de amarillo a rojo).

b) TITULACION DIRECTA (PUNTO FINAL POTENCIOMETRO)

El proceso básico es el indicado arriba; se utiliza un electrodo de referencia de calomel y uno indicador de molibdeno (76). El error es de $\pm 0,3\%$.

c) TITULACION INDIRECTA (DEL MOLIBDENO CORRESPONDIENTE AL MOLIBDATO DE TORIO);

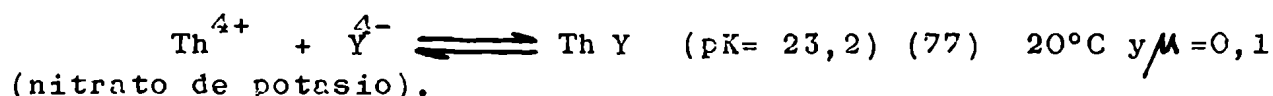
Consiste en precipitar, filtrar, lavar y redissolver el molibdato de torio y determinar el molibdeno por reducción de éste a Mo(III) con amalgama de cinc, oxidación inmediata con Fe(III) y cerimetría del Fe(II) formado. Se tolera la presencia de cantidades moderadas de calcio y uranio; en presencia de tierras raras deben modificarse las condiciones de precipitación (76). La exactitud es del orden del 0,5%, pero el método es largo.

MÉTODOS BASADOS EN LA FORMACION DE COMPLEJOS

La mayoría de los trabajos publicados lo han sido sobre la utilización de reactivos que forman quelatos, especialmente el EDTA. Otra posibilidad es el aprovechamiento del complejo oxálico.

1) CON EDTA.

El ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) forma con el torio un complejo de relación molecular 1:1. Indicando al EDTA como YH_4 y a su anión como Y^{4-} , la ecuación de formación del complejo se puede indicar:



Se han efectuado varias aplicaciones de esta reacción y especialmente se han estudiado diversos indicadores.

Rao y Rao (78) titulan torio con EDTA utilizando como indicador el complejo formado entre la cacotelina y el Fe (II) (viraje de incoloro a rojo). Para cantidades de torio comprendidas entre 15 y 130 mg., el error es de 0,3%. En esta titulación interfieren hierro (III), fosfato y circonio (IV).

Körbi y Pribil (79) utilizan azul de metiltimol (3,3'-bis (N,N-di (carboximetil) aminometil) timol-sulfouftalcina) como indicador; el viraje del amarillo al azul es neto (indicador "B J"). Datta (80) utiliza el mismo indicador, en esas condiciones también se titulan bismuto, escandio, lantano, plomo, cinc y cadmio.

Fritz, Lane y Bystroff (81) aconsejan usar azoxina (7-(1-naftilazo) -5-sulfo-8-quinolino); el viraje (amarillo a rojo) es muy nítido a pH 3-3,5, pero es necesaria la presencia de cobre para que el indicador se comporte adecuadamente y luego se requiere una corrección que depende de la cantidad de este elemento agregado.

Fritz y Ford (82) obtienen resultados estequiométricos titulando a pH 2,3-3,4 con rojo de alizarina S. Interfieren titanio, circonio, cerio (III), vanadio, hierro (III), níquel (II), cobre (II), estaño (II), plomo, bismuto y los aniones que precipitan o forman complejos con torio, sulfato y fosfato, fluoruro y oxalato pero no, entre otros uranio (VI).

Esta titulación se aplica para contenidos entre 6 y 250 mg de torio en 100 ml de solución con aproximación de 1%.

También muy empleados como indicadores en titulaciones de torio con EDTA son el ácido cromótrópico y sus derivados, tales como el 2-(4 sulfofenilazo)-ácido cromótrópico ("SPADNS"); el 2-(4 sulfo-1-naftilazo)-ácido cromótrópico (SNADNS); el 2,7-Bis (4 sulfo-1-naftilazo) ácido cromótrópico ("di-SNADNS"), el 2-(4-sulfo-1-naftilazo)-7-nitroso ácido cromótrópico (nitroso-SNADNS), etc.

Así Banerjee (83) usa a pH=3 el "SPADNS", que vira de azul violeta a rojo, y Datta (84) el "SNADNS", "di-SNADNS" y "nitroso-SNADNS", interfieren varios cationes en esta titulación, entre ellos hierro, circonio, cobre y alcalino-térreos. En otro trabajo Datta (85) usó como indicador el ácido 2,7-dinitroso cromótrópico (viraje de violeta rojizo a rojo) a pH 2,2-3,5. Las interferencias, tanto de aniones como de cationes, son muy numerosas.

Con "violeta de pirocatecol" el torio forma un complejo rojo que es decolorado, a pH 3 por agregado de EDTA.

Sok y Malat (86) (87) utilizaron esta reacción en la determinación volumétrica de torio. No interfieren plomo, uranio, plata, cobre, cobalto, níquel, manganeso, cinc, aluminio, alelíneos y alcalino-térreos.

Tampoco se observó interferencia apreciable del neodimio, praseodimio, cerio (III) y lantano (III). Interfieren hierro (III), bismuto, sulfato, tastrato y fluoruro.

Flaschka y Sadek (88) usaron "violeta de pirocatecol" para la determinación de ultramicrocantidades de torio.

2) CON ACIDO OXALICO

Se aplica a soluciones muy diluídas de torio en las cuales no se aprecia una precipitación del oxalato de torio, lo cual implicaría que el torio está en forma de complejo soluble.

En medio ácido mineral el punto final se pone de manifiesto con los indicadores "SNADNS" "di-SNADNS" o "nitroso-SNADNS" (89). Los complejos formados por torio con estos reactivos se descomponen en un medio ácido fuerte. De ahí que hay que regular cuidadosamente el pH.

Reactivo	pH óptimo	Cambio de color
SNADNS	2,2	rosa a rojo
di-SNADNS	2,3	azul violado a rosa
nitroso-SNADNS	3,0	rojizo a amarillo

Ek viraje es más neto con éste último. El desarrollo de color de la solución de torio con el indicador es completo, calentando las soluciones a 50°C antes del agregado de ácido oxálico.

También Datta (90) utiliza como indicador, el ácido 2-7 dinitrosocromatrópico, el torio forma un complejo violeta-rojizo con el reactivo, que puede ser destruido por la adición de una solución de ácido oxálico.

Vira a rojo en el punto final.

El pH óptimo es de 3 a 3,8.

Interfieren: mercurio (I), estaño (II), plomo, cobre, hierro (III), y circonio.

C) Metodos basados en procesos redox

1) Con ácido oxalico

La composición del oxalato de torio varía con el modo en que se efectúa la precipitación, el producto obtenido mediante adición de ácido oxálico sobre la solución de torio es deficiente en oxalato, según (91) en aproximadamente 3%, si por lo contrario es la solución de torio la que se agrega sobre la de ácido oxálico, el producto obtenido corresponde a la composición teórica $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

El oxalato de torio se filtra, lava, disuelve con ácido sulfúrico y titula con permanganato (91).

2) Con yodato

El método original de precipitación de iodato y disolución en solución acidificada de ioduro de potasio es de Chernikhov y Uspenkaya, quienes hallaron para el precipitado, la composición $4\text{Th}(\text{IO}_3)_4 \cdot \text{KIO}_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; esto indica una relación de 4,25 moles de iodato a 1 de torio. El procedimiento seguido por Moeller, Fritz (92) consiste igualmente, en precipitar el yodato de torio, lavar con agua para eliminar agentes oxidantes

solubles (iodato y nitrato), agregar un exceso de yoduro de potasio y acidificar con ácido sulfúrico hasta desaparición del precipitado.

El yodo liberado se titula con tiosulfato.

Pero estos autores obtuvieron promedio de relación molar 4,02 a 1 de yodato a torio.

Recuperaron el torio luego de la titulación y lo determinaron gravimétricamente; con los datos del yodato precipitado y del torio, concluyeron que ambos están presentes en el precipitado en la relación que corresponde al compuesto puro de Th (IO₃)₄.

Por este procedimiento recuperaron el 99% del torio presente, en soluciones puras, mezclas sintéticas con Itrio, Neodinio, óxido de cerio y monacitas.

El método es aplicable a cantidades de torio comprendidas entre 5 y 50 mg.

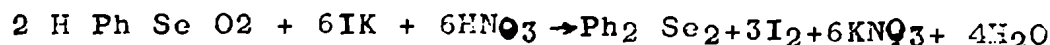
D) Titulaciones basadas en la separación de torio con ácidos orgánicos.

El torio es primeramente precipitado con algún ácido orgánico de acuerdo al procedimiento gravimétrico. El precipitado es luego disuelto en un medio ácido conveniente para su determinación volumétrica.

Datta y Banerjee (93) titulan el 4-aminosalicilato de torio con bromuro-bromato, o con monocloruro de yodo ácido acético glacial a 0°C. En esa forma el torio se separa de las tierras del cerio, uranio, aluminio, cromo, cobalto, níquel, manganeso, cinc, magnesio y alcalino-terreos.

Dutt y Chowdhury (94) titulan el 3-nitrobenzoato de torio disuelto en ácido sulfúrico con titanio (III).

Alimarin y Sotnikov (95) propusieron la precipitación del torio como aril selenito: Th (Ph Se O₂)₄. El precipitado se disuelve y se hace reaccionar con ácido yodhídrico.



El yodo liberado se valora con tiosulfato (indicador: almidón). Interfieren numerosos cationes: circonio, cerio, bismuto, hierro, plata, talio, estaño, plomo, niobio, tantalio.

III) ESPECTROMETRICOS

a) METODOS COLORIMETRICOS Y ESPECTROFOTOMETRICOS

El ión torio es incoloro; los métodos colorimétricos se basan en la reacción del mismo con sustancias con las cuales forma complejos coloreados en determinadas condiciones.

De la gran variedad de reactivos que pueden utilizarse, citaremos algunos:

Quercetina (3,5,7,3',4'; -pentahidroxiflavona).

Es un reactivo sensible pero no selectivo. Forma con el torio a pH 2,7-3,5, un complejo amarillo de relación molecular torio:quercetina. 1:2.

La máxima absorbancia es a la longitud de onda de 422 m μ . Fué propuesta por Menis, Manning y Goldstein (96) para la determinación de torio, obtienen datos reproducibles entre 10 y 150 microgramos de torio en 25 ml de solución, límite inferior de identificación: 0,05 p.p.m.

Los autores eliminan iones interferentes por pasaje de la solución previo a la colorimetría, por resinas catiónica y aniónica y una purificación final por extracción del torio con solución de TTA en tetracloruro de carbono.

Morina: (3,5,7,2',4'- pentahidroxiflavona). Reacciona con gran número de metales en medio ácido o neutro dando compuestos fluorescentes. No se conoce la estructura de estos quelatos pero se supone que es el hidrógeno del grupo hidroxilo de la posición 3 o 5 al reemplazado por el equivalente metálico (97). Se usa también como reactivo absorciométrico, por ejemplo, para torio y circonio. Fué cuidadosamente estudiado por Fletcher y Milkey (98); forma con el torio, a pH 2 un complejo de relación molecular Th: morina 1:2.

Presenta absorción máxima a 410 m μ .

Interfieren hierro, circonio y aluminio.

Los mismos autores (99) determinaron torio con el mismo reactivo por medición de la fluorescencia del complejo.

Perkins y Kalkwarf (100) utilizaron la reacción anterior para determinar torio en orina.

Alizarina S: (1,2-dihidroxi-3-sulfo antraquinona).

Del grupo de compuestos derivados de la hidroxiantraquinona, alizarin sulfonato de sodio es el más soluble en agua (el grupo sulfónico incrementa la solubilidad del mismo (97)).

Reacciona con iones metálicos formando lacas. Murty y Rao (101) desarrollaron un procedimiento colorimétrico de determinación de torio en presencia de tierras raras del grupo del cerio, basado en los estudios anteriores de Germuth y Mitchell (102). Las soluciones cumplen la ley de Beer para concentraciones de torio del orden de 0,2 a 0,5 mg en 20 ml, no interfiriendo las tierras raras si están presentes en cantidades del orden de 10:1 respecto de la concentración del torio. Interfieren circonio, titanio y cerio (IV). El método tiene una aproximación del 5%.

En 1955, Sarma y Rao (103) estudiaron el complejo formado por torio y alizarina S para la determinación gravimétrica y espectrofotométrica. Midieron las absorbancias del complejo en función del pH, estableciendo que a pH 2,8, la absorbancia máxima corresponde a una longitud de onda $520m\mu$. Por varios métodos ópticos se demostró que el complejo corresponde a una relación estequiométrica 1:1, que se confirmó por gravimetría con semi-micro métodos. Hallaron para el coeficiente de disociación del complejo un valor $K < 1 \times 10^{-8}$ a pH 2,7. El color es estable 48 horas.

Acido "pasarsónico" (ácido 4-dimetil aminoazobenceno fenil arsónico); Davin y Dyas (104) y también Rodden (105) precipitaron torio como sal del ácido "pararsónico" y luego de disolver el precipitado en hidróxido de sodio midieron la absorbancia de la solución resultante a 450 milimicrones. El método es aplicable para cantidades de torio entre 0,5 y 500 microgramos. Interfiere el circonio pues el compuesto que forma con el reactivo es más insoluble que el formado con el torio.

"SPADNS"

El torio forma con este reactivo una laca azul-violeta con máxima absorción a 575 milimicrones (106). El complejo formado, estable en un medio de pH 2,6-3,6, tiene una relación molecular 1:1.

La sensibilidad (definida según Sandell (40)) es 0,012 microgramos de torio por cm^2 .

Inhíben la formación del complejo coloreado fluoruro, oxalato, fosfato, sulfato; interfiere especialmente el circonio. El uranio en moderada cantidad no molesta.

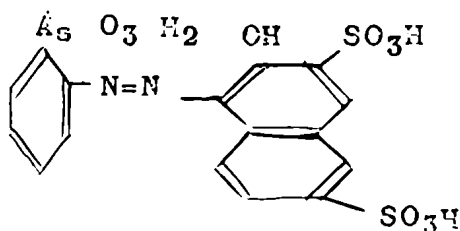
"DI-SNADNS"

A un pH 2,8-3,2 se forma el complejo azul-violeta con torio, de relación molecular Th:di-SNADNS 1:2. Su máxima absorción es a 640 milimicrones (107); sigue la ley de Beer en un ámbito de concentraciones que abarca de 0 a 4 p.p.m. de torio.

La sensibilidad (definida según Sandell) es 0,06 microgramos/ cm^2 . No interfieren mercurio (II), aluminio, magnesio, titanio y cerio (III) si están presentes en cantidades correspondientes a la relación 4:1 (elemento respecto a torio). Interfieren fluoruro, fosfato, hierro, circonio, oro(III), cobre (II) y níquel.

"TORIN" ("THORIN")

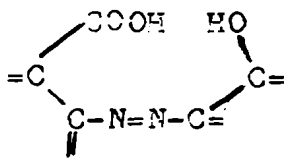
Es el reactivo colorimétrico más usado en la actualidad; es la sal sódica del ácido 1-(2-arsonofenilazo)-2-naftol-3,6-disulfónico:



Se lo conoce también con otros nombres dados por distintos autores: "thoron", "thoronol", "naphtharson" y "Apans".

Los azo-compuestos con grupos hidroxilos en posición orto respecto del azo grupo, tienen hasta cierto grado, propiedades mordientes. Combinados con metales conducen a compuestos coloreados; pero la acción no específica de estos ortohidroxiazo compuestos constituye un impedimento para su amplio uso como

reactivos analíticos. También la presencia de un grupo carboxilo en posición orto respecto del azo grupo favorece los cambios de color, pero no resultan selectivos:



En cambio un grupo arsono en la posición orto respecto del azo grupo, se obtiene un agente precipitante selectivo.

En medio básico precipitan torio, circonio, hafnio, niobio, tantalio, uranio y las tierras raras.

El reactivo fué preparado por primera vez por V.I. Kuznetsov (108) a partir del ácido o-aminobenzene arsónico en solución diluida de ácido clorhídrico, y la sal sódica del ácido 2-naf-tol-3,6 disulfónico. Reed y col. (109) sintetizaron el mismo en tres etapas: 1°) o-nitroanilina con arsenito disódico por reacción de Bart para formar el ácido o-nitrofenilarsonico 2°) Reducción de este último con cloruro ferroso a ácido o-aminofenilarsonico y 3°) reacción del O-aminofenilarsonico con ácido 2-naf-tol-3,6, disulfónico por reacción de Greiss.

El color del reactivo sólido depende del número de hidrógenos reemplazados. La sal monosódica es anaranjada, la trisódica, rojo brillante y la pentasódica de un color rojo herrumbre. Según (110) el reactivo que se utiliza contiene principalmente la sal trisódica. La obtención de la misma depende de las condiciones de recristalización; el compuesto que se obtiene luego de la síntesis (110) puede ser recristalizado en agua o en solución al 10% de ácido clorhídrico y secado ya sea por lavado con acetona o alcohol, o bien en estufa a 105°C. Este último procedimiento da un producto anhidro, rojo, de sal trisódica, luego de una recristalización acuosa. Análisis del espectro de absorción demostraron que no se descompone a 105°C. De una recristalización ácida se logró aislar el compuesto monosódico.

Las soluciones acuosas de "torín" son estables en medios de pH inferior a 6 y la absorbancia, en ausencia de agentes oxidantes (por ejemplo pequeñas cantidades de ácido nítrico) no varía con el tiempo. A valores mayores de pH (7 a 11) se -

descompone lentamente y en consecuencia la absorbancia de las soluciones decrece con el tiempo. En medio fuertemente básico, pH 12 y 13, se observa con el tiempo la formación de una suspensión cristalina blanca, finalmente dividida.

En ausencia de otros iones, el torio forma con torín un complejo que es estable durante algunas semanas en exceso de reactivo; sin embargo en presencia de un oxidante tal como el ácido nítrico, el torín se oxida ligeramente y produce con el tiempo un gradual decrecimiento en la absorbancia. Se observó que la misma no se altera durante las primeras horas, por eso es recomendable hacer las mediciones espectrofotométricas en un intervalo de 2-3 horas luego de desarrollado el color (ver mas detalles en la parte experimental).

Byrd y Banks (111) estudiaron la estructura del complejo encontrando una relación molecular de torín-torio 3:2. Pero sus resultados fueron inconclusos. Más tarde J. Clinch (112), por análisis espectrofotométricos determinó que el complejo está formado por un átomo de torio y 2 moléculas de "torín".

Como estos últimos datos discrepaban con los anteriores, A. R. Palmer (113), investigó la fórmula empírica por el método de la variación continua (Job) (114) (115) y por el de la relación de las pendientes (116) (117).

Por el primer método midió las absorbancias a tres longitudes de onda y obtuvo correspondencia en las curvas es decir, la misma relación molecular torio: "torín" de 1:2 en las diferentes longitudes de onda, lo que sugirió que solamente hay un complejo formado y de composición análoga a la encontrada por Clinch. Esto se confirmó con el método de la relación de las pendientes.

Siendo dos los moles de reactivo que se combinan con uno de torio, se concluyó que son los dos hidrógenos del grupo arsono los reemplazados. La máxima absorbancia se presenta a la longitud de onda de 545 milimicrones, medida con respecto a una solución del reactivo torín (ver parte experimental).

La acidez óptima de formación del complejo varía entre pH 0,2 y 1,2 según Thomason, Perry (118) y entre 0,5 y 1,2 según Mayer y Bradshaw (119). Por encima de este pH, la intensidad del color decrece, la solución coloreada sigue la ley de Beer dando una recta desde el origen hasta por lo menos 500 microgramos de torio en 50 ml de solución (10 microgramos Th/ml)

La constante de equilibrio del complejo torio "torín" fué calculada por métodos ópticos, suponiendo que la formación está de acuerdo con la siguiente ecuación:



$$K = \frac{[\text{Th R}_2]}{[\text{Th}][\text{R}]^2}$$

Se obtiene un valor $K = 1,4 \pm 0,1 \times 10^{10}$ (113).

La sensibilidad definida según Sandell (40) corresponde a 0,015 microgramos de torio/cm², para $\log I_0/I = 0,001$ a 545 milimicrones.

La aplicación del torín para la determinación cuantitativa de torio ha sido extensamente estudiada (118) (111) y (112).

En los últimos años el torín ha merecido una especial atención y estudio en el U.S. Geological Survey.

Grimaldi y Fletcher (15) recomiendan el uso del ácido tartárico como agente enmascarante del circonio, permitiendo así la determinación de torio con "torín", en presencia del mismo. El color en estas condiciones es estable durante una hora.

Fletcher, Grimaldi y Jenkins (120) estudiaron y aplicaron el ácido mesotartárico con el mismo propósito.

En condiciones determinadas, llegan a eliminar la interferencia de hasta 8 mg de circonio. Pero las lecturas de absorbancia deben hacerse dentro de los 5-10 minutos de agregado el ácido mesotartárico. El complejo formado por circonio-mesotartárico es menos soluble que el formado por el circonio-tartárico. Entre 10 y 15 minutos es el período en que comienza la precipitación del complejo, circonio-mesotartárico, sin embargo cantidades de óxido de circonio del orden de 2 mg no influyen en los valores de la absorbancia aún efectuando la medición hasta 50 min. luego de desarrollado el color.

b) Métodos espectrográficos

El estudio del espectro de emisión del torio, obtenido por un medio de excitación conveniente (arco o chispa) permite su determinación por espectrografía óptica. Por ejemplo, la sensibilidad es de hasta 0,01 % (en muestras sólidas) por excitación con arco de CC a 12 A 300 V y electrodos de grafito, utilizando la línea 2837,30 Å. Se trabaja con 10 mg de muestra y el uranio (1) (línea 2837,33 Å y 2837,19 Å) interfiere si está presente en cantidades del orden de 1% o más.

Pueden usarse otras líneas del espectro del torio a costa de una pérdida de sensibilidad; por ejemplo, las líneas 4019,137; 3601,040 y 3538,223 Å, coinciden con la banda espectral del CN y en consecuencia no puede usarse grafito como material de electrodo.

Con excitación por chispa, la sensibilidad es de aproximadamente 0,1 microgramos de torio por gramo de mineral.

Dutra y Murata (121) usaron circonio como "Standard interno" para establecer el contenido de torio en monacitas. Estas se mezclaron con "pegmatitas base" (60 partes de cuarzo, 40 partes de microlino, 1 parte de óxido ferrico) que contenían 0,538% de óxido de circonio.

Los resultados para cantidad de Th O₂ del orden de 3 y 20 % en monacitas tenían una aproximación del 4%, para 7% de

También se determinó torio en solución clorhídrica, con electrodo rotatorio de Ag. usando cromo como Standard interno. Se consideraron las líneas 2837,301 Å del torio y la 2835,6 Å del cromo (122).

Torio metálico, sus compuestos y aleaciones fueron estudiados por Ayers y Faseel (123) quienes incluyeron procedimientos para la preparación de patrones y un estudio del efecto de las propiedades físicas del óxido de torio en el grado de volatilización del torio en la técnica de concentración piroeléctrica.

Haring y Mela (124) analizaron torio y tierras raras en rocas fosfáticas usando aluminio como "Standard" interno.

Determinaron desde 0,02 a 2 mg de cada elemento, con una aproximación del 10%.

C) MÉTODOS DE ESPECTROMETRÍA POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X

Es sabido que el espectro de emisión X de un elemento es independiente de la combinación química del mismo; en una muestra dada los espectros de rayos X, son mucho más simples que los de arco o chispa.

Los métodos analíticos por espectrometría por fluorescencia con rayos X presentan una serie de ventajas que incrementaron su aplicación en los últimos años.

Son métodos rápidos casi siempre no destructivos de la muestra y se aplican a determinaciones de gran cantidad de elementos, especialmente los de número atómico alto en sólidos y líquidos, minerales, aleaciones, productos biológicos diversos, petróleo, lubricantes, etc.

La espectrometría de Rayos X se adapta mejor a tenores elevados entre 1 y 100%.

El error de las mediciones es generalmente inferior al 10%. La precisión de los métodos de análisis por fluorescencia fué estudiado aplicando métodos estadísticos por Zemany y col (125).

El espectro K del torio requiere una excitación por encima de 109,3 KV. De ahí que generalmente, se usa el espectro L para su determinación.

Las líneas características mas usadas son:

$L\beta_1 = 0,766$ y $L\alpha_1 = 0,956$. La primera se compara con $K\alpha_1$ del niobio usado como "standard interno". La segunda con $K\alpha$ del rubidio.

Suele usarse también como "Standard interno" el Sc ($L\alpha_1$) el Tl ($L\beta_1$); Sr (KL_1) y U ($L\beta_2$).

El límite de sensibilidad para la determinación directa de torio en muestras sólidas es aproximadamente de 0,01%.

Adler y Axelrod (126) determinaron torio en rocas y minerales. Las mediciones fueron hechas con un espectrómetro a doble canal, equipado con cristales analizadores de cuarzo ($d=1,817 \text{ \AA}$). Como "Standard interno" usaron talio o selenio. Llegan a determinar 0,01% de torio.

Pich y Huffman (127) describieron un método de determinación de uranio/torio en soluciones acuosas (de 1 a 240 mg/ml) y en soluciones orgánicas (de 1 a 50 mg/ml) usando estroncio como patrón interno en las primeras y bromo (agregando como bromobenceno) en las segundas.

Campbell y Carl (128) analizaron uranio y torio en minerales por un método combinado de radiometría y fluorescencia de rayos X.

El límite inferior identificado fué de 0,01-0,03% de cada elemento.

En muestras con más de 0,5% la aproximación fué de 10%.

Trabajando con aleaciones de hierro, Cavanagh (129) aumentó considerablemente la sensibilidad separando electrolíticamente el hierro (metal base). Determinó así torio, hafnio, niobio, tantalio, y vanadio en concentraciones del orden de 5 p.p.m.

D) ESPECTROMETRIA DE MASA

Tilton, Aldrich e Inghram (130) desarrollaron una técnica de dilución isotópica-espectrometría de masa para determinar torio en rocas igneas y minerales. Para ello, una solución de la muestra es equilibrada con una cantidad conocida de ^{230}Th . Desde este punto, para separar el torio puede hacerse: 1) una extracción con solución 0,1 M de TTA en benceno; a pH 2 ó 2) extracción con hexona de solución aproximadamente saturada de nitrato de aluminio, ó 3) precipitación del oxalato de torio con lantano como portador. Puede determinarse 0,1 μg de torio, con exactitud \pm 1,5 %. Para cada determinación se requieren entre 3 y 5 días.

Puede incrementarse la sensibilidad del método en dos formas: ya sea usando menos cantidad de torio-230 como carrier, o bien obteniendo el mismo torio-230 con mayor pureza que el utilizado por los autores. Así, el límite de detección de torio 232 sería aproximadamente de $10^{-5} \mu\text{g}$.

IV) ELECTROQUIMICOS

a) POLAROGRAFIA

La determinación de torio por un método polarográfico directo es dificultosa; el valor del potencial de media onda es bastante negativo como para permitir el registro de una onda antes que el hidrógeno u otros cationes del electrolito soporte sean reducidos. Los métodos polarográficos existentes determinan torio indirectamente.

Así por ejemplo Graham y Larrabee (131) utilizaron como agentes precipitantes de torio el ácido m-nitrofenilarsónico, 8-hidroxiquinolina y ácido n-nitrobenzoico. Con éste último la precipitación óptima es a pH $2,15 \pm 0,10$ formándose en un 99,5 % el tetra-n-nitrobenzoato (se supone que el resto es óxido de torio hidratado).

Se disuelve el precipitado en ácido perclórico y en medio bufferizado a pH 4 con ftalato ácido de potasio (que sirve como electrolito soporte) se determina la corriente de difusión. En esas condiciones solamente aparece una onda que probablemente corresponde a la reducción del nitro grupo a hidroxilamina. Como supresor de máximo se usa 1-naftol en concentración de 0,005%.

El circonio, hafnio, cerio (IV), plutonio (IV), hafnio y estaño, precipitan también y podrían interferir. En cambio, bario, aluminio, plomo, cobre y tierras raras trivalentes no interfieren en concentraciones hasta 40 mg por 50 ml de solución. Este procedimiento polarográfico se adoptó para concentración de torio del orden del 3%.

Se aplica a aleaciones de magnesio que contienen cinc (aproximadamente 6%) y tierras raras (aproximadamente 21%). Si está el circonio presente debe separárselo previamente.

Komarck (132) precipitó torio como iodato y determinó polarográficamente el ión iodato.

El método da buenos resultados hasta para 1 microgramo.

b) TITULACION AMPEROMETRICA

Gordon y Stine (133) titulan con molibdato de amonio aplicando un potencial de -0,95 V.; el torio está en solución acética al 7%, a pH 1,8; el electrolito soporte es Cl Na en concentración 2,5 M. Se toleran pequeñas cantidades de acetato de sodio; deben estar ausentes perclorato, nitrato y sulfato. Se pueden titular entre 10 y 30 miligramos de óxido de torio.

V) RADIOQUIMICOS

La radioactividad natural de las series de desintegración del torio es usada en análisis de minerales. Una determinación radiométrica directa basada en el contaje de radiaciones α , β , o γ requiere: 1°) que el torio esté en equilibrio con sus productos de desintegración y 2°) la ausencia en la muestra, de miembros de la serie del ${}_{92}^{238}\text{U}$ o ${}_{92}^{235}\text{U}$.

Hay métodos específicos que se basan en la disolución de la muestra, seguida por contaje alfa del tórón desprendido (emanación del torio) (134) (135); o métodos de espectrometría de rayos α o γ de un producto de desintegración de alta energía, el ${}^{212}\text{Po}$ (8,78 m.c.v.) (136) (137) (138). Estos métodos solamente pueden aplicarse para determinar contaje de ${}^{232}\text{Th}$ solamente si existe el equilibrio.

Sin embargo, Eichholz y col. (139) utilizan el llamado "método de equilibrio" que es aplicable independientemente de si se obtiene el equilibrio radioactivo; se hacen medidas simultáneas de radiaciones β y γ emitidos por productos de desintegración del torio.

En general, todos los métodos basados en la radioactividad natural de las series de ~~las series de~~ desintegración del torio no son sensibles para cantidades del orden de microgramos.

METODOS POR ACTIVACION NEUTRONICA

Se basan en la determinación radiométrica de muestras irradiadas en pilas; el torio contenido produce un torio-233 β activo de 1,2 m.e.v. de 22 min. de vida media ($t_{1/2}$), o bien ^{233}Pa , β y γ activo, de $T_{1/2} = 27,4$ días y cuyas energías son: para β : 0,23, y 0,58 m.e.v.; para γ : 0,08 a 0,34 m.e.v.

Los límites de detección del torio son función del número de neutrones que bombardean la muestra, del tiempo de irradiación, y de la eficiencia del contador usado para medir la radioactividad.

Generalmente se usa un flujo de neutrones de 10^{12} neutrones/cm²/segundo; para esta condición el límite inferior de detección es de 0,01 microgramos de torio.

Jenkins (140) luego de irradiada la muestra, somete la misma a un ataque químico con una serie de etapas purificadoras posteriores como ser, doble precipitación como oxalato, , conversión a nitrato y pasaje por columna cromatográfica de alúmina celulosa, para recuperar el torio con un alto grado de pureza radioquímica.

PARTE EXPERIMENTAL

A) REACTIVOS Y APARATOS UTILIZADOS

Todas las drogas utilizadas fueron de calidad reactivo analítico.

Se utilizó el "torín" marca Fisher, sin purificación ulterior.

Solución patrón de torio: se partió de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ Analar. Se separó el torio con protropina con la técnica de Ismael y Harwood (8). La solución (en medio nítrico, aproximadamente 0,1 M), que contenía aproximadamente 1 miligramo de torio por mililitro fué valorada por evaporación de un volumen determinado hasta sequedad, calcinación a 1000°C hasta peso constante y pesada del óxido. Soluciones de torio de menor concentración se obtuvieron por dilución de ésta.

En el apéndice se detallan en particular los reactivos para el procedimiento propuesto.

Tubos de centrifuga (vidrio "Pyrex") de 50 mililitros de capacidad, 12 centímetros de longitud y 2,5 centímetros de diámetro.

Gentrífuga.

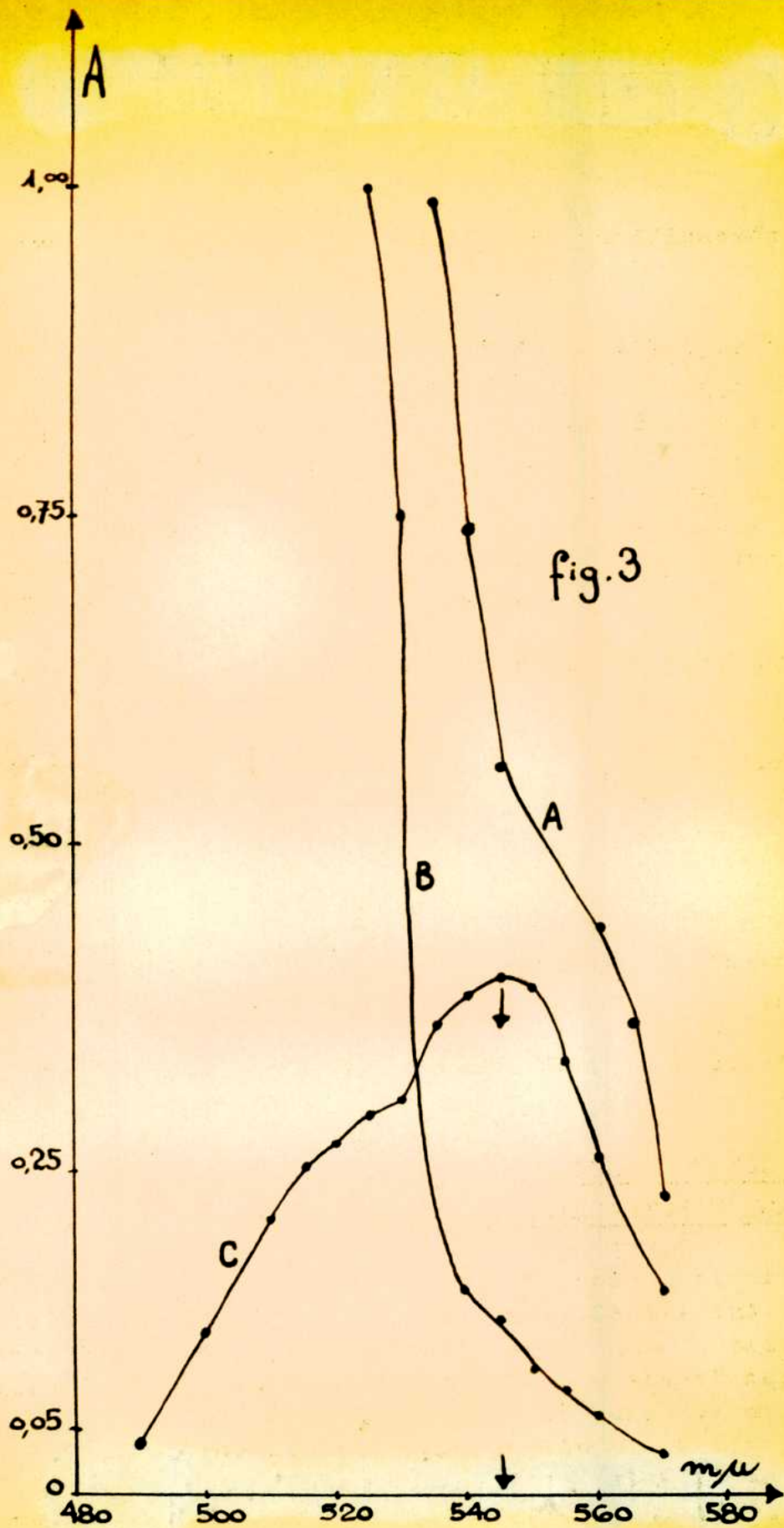
Colorímetro "Hilger Spekker" con cubetas de distintos pasos de luz y juego de filtros Kodak.

Espectrofotómetros "Beekman" modelos DU y B, y cubetas de 10 y 50 milímetros de paso óptico.

B) DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA CON "TORIN"

I) ESTUDIO DE VARIABLES ESPECTROFOTOMETRICAS

Se determinaron las curvas de transmitancia espectral del complejo de torio con "torín" y del reactivo. Se utilizó el espectrofotómetro "Beckman B", con cubetas de 50 mm de paso óptico. En la figura 3 se representan los valores de absorbancia en función de la longitud de onda. La curva A corresponde a una solución de 1 p.p.m. de torio; la concentración del torín es de 0,01 % (5 mililitros de solución acuosa de torín al 0,10% para 50 mililitros de volumen final) y la acidez (ácido nítrico) correspon



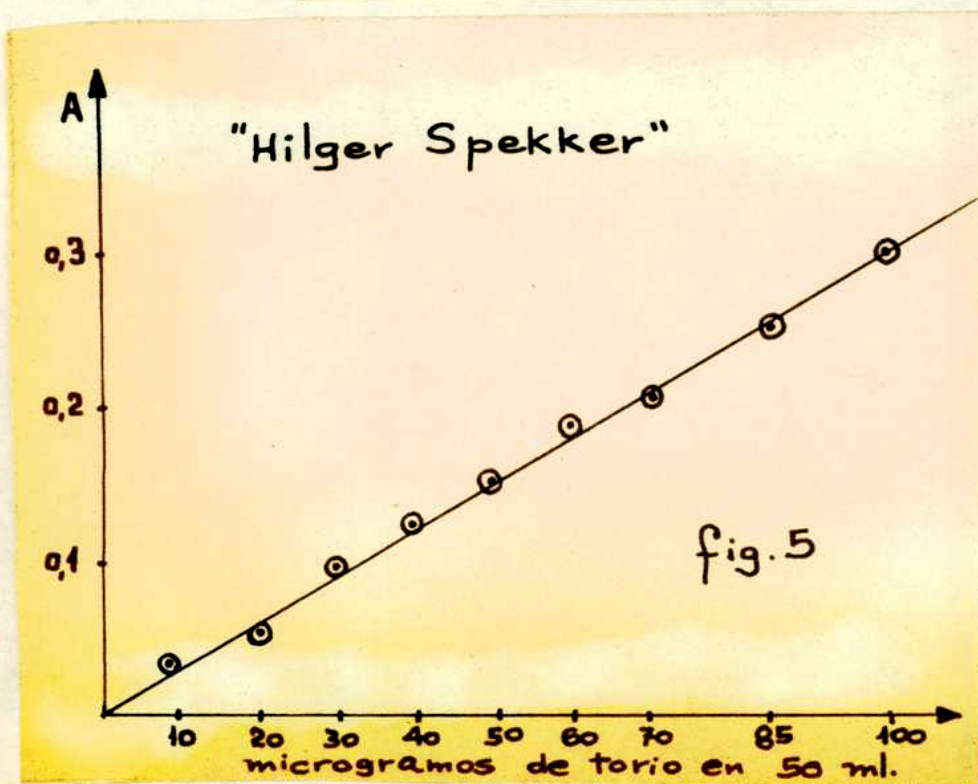
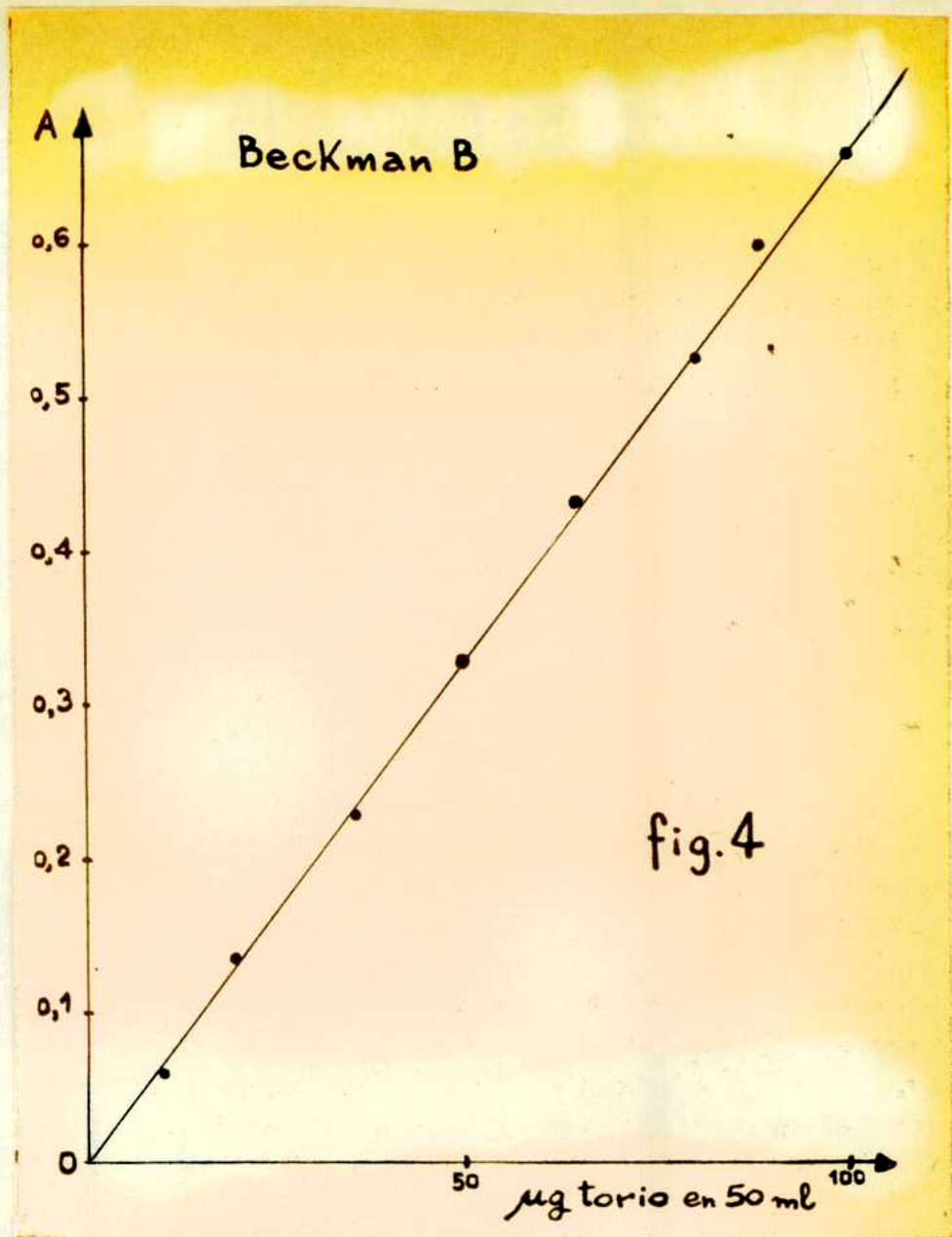
de un pH próximo a 0,5. La curva B corresponde a la absorbancia de la solución del reactivo sólo, con respecto al agua destilada. Finalmente, la curva C representa la absorbancia de la solución que contiene el complejo de torio con respecto al "blanco" del reactivo. Se observa que la absorbancia máxima se produce a 545 milimicr., en concordancia con (118)

Esa longitud de onda se utilizó para todas las mediciones efectuadas en espectrofotómetro; en la misma el "blanco" tiene una absorbancia relativamente pequeña que hará poco significativo el error producido por diferencias comparativamente pequeñas en las cantidades de reactivo agregados.

Siendo además, a esa longitud de onda suficientemente grande aún la sensibilidad relativa del fototubo utilizado, (superficie del tipo S-4) será en general posible trabajar con anchos de ranura lo suficientemente pequeños -aún para compensar la absorbancia del blanco cuando se utilizan cubetas de hasta 50 milímetros de paso de luz- como para que la radiación que llega al fototubo sea sensiblemente monocromática.

Para mediciones efectuadas en el colorímetro "Hilgar-Spekker" se utilizó el filtro Kodak N° 5, cuyo máximo de transmisión está en 550 milimicr., se probó experimentalmente que se obtenían mayores valores de absorbancia -y por ende mayor sensibilidad- con dicho filtro que cuando se ensayaron otros "próximos" con las mismas soluciones del complejo.

Las figuras 4 y 5 representan curvas de calibración (absorbancia en función de la concentración de torio) obtenidas en el espectrofotómetro "Beckman B" y en el colorímetro "Hilgar-Spekker" respectivamente. Puede verse que en ambos casos se cumple la ley de Beer, para determinadas condiciones (ver más adelante).



II) CONDICIONES OPTIMAS PARA EL DESARROLLO COLORIMETRICO

a) Concentración de ácido.

Se preparó una serie de soluciones en las cuales se mantuvieron constantes la concentración del reactivo torín y las del torio.

El pH de estas soluciones se ajustó con ácido nítrico a valores comprendidos entre 0,2 y 2,0 (electrodo de vidrio). La absorbancia de cada solución se midió a 545 m μ contra un blanco de reactivos con la misma concentración de torín y el mismo pH. Los resultados figuran en la Tabla V.

TABLA V (a)

Ensayo Nº	torio agregad. (μ E)	ml de solución de torín (0,1%)	pH	A 545 m μ
1	50	5	0,2	0,321
2	"	"	0,5	0,331
3	"	"	0,6	0,328
4	"	"	0,8	0,330
5	"	"	1,0	0,326
6	"	"	1,2	0,330
7	"	"	1,3	0,331
8	"	"	1,5	0,324
9	"	"	1,7	0,320
10	"	"	2,0	0,308

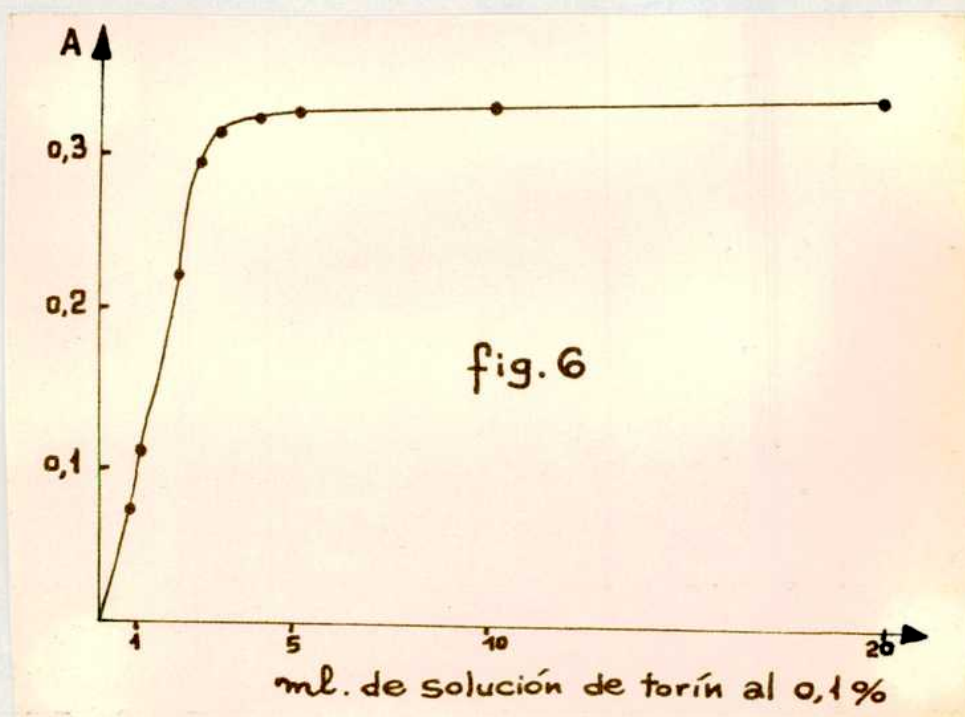
(a) Las lecturas fueron hechas en espectrofotómetro "Beckman B" y cubetas de 50 milímetros de paso óptico.

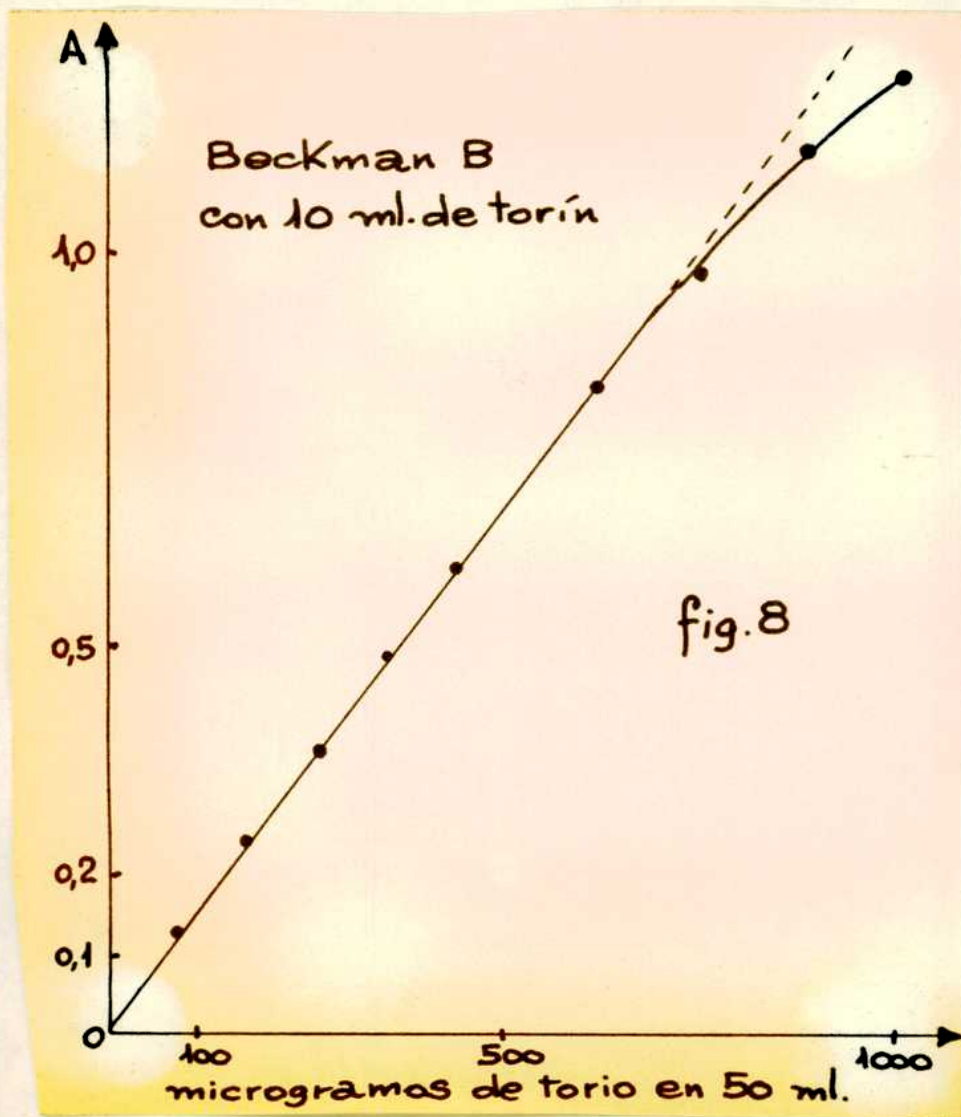
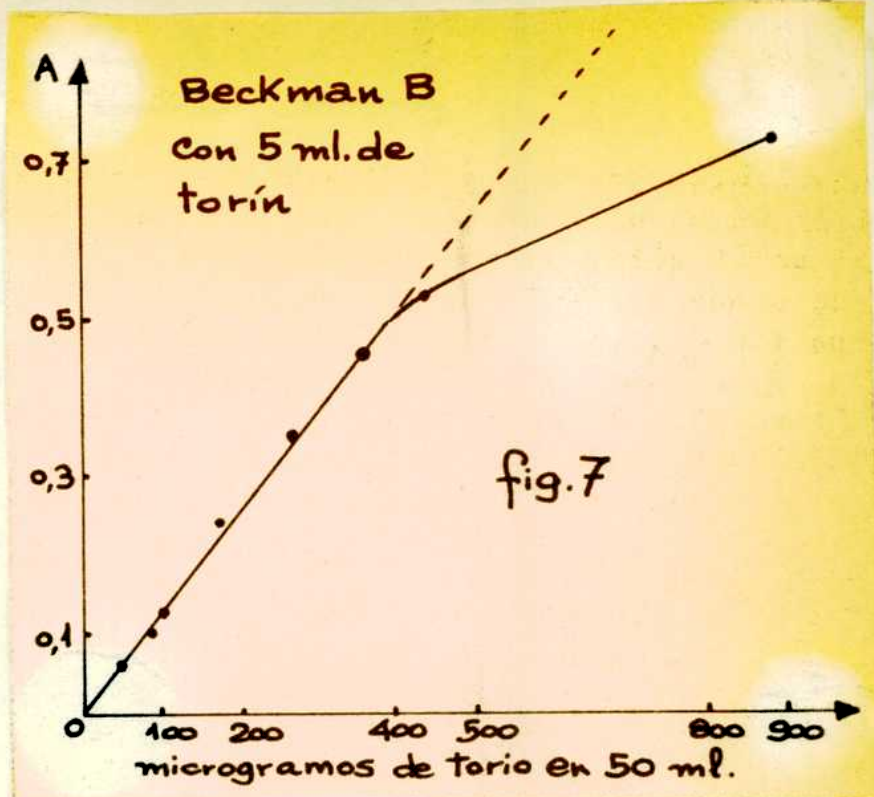
Se observa que la absorbancia se mantiene aproximadamente constante entre los valores de pH comprendidos entre 0,5 y 1,3. Ya a pH 1,7 comienza a notarse un decrecimiento en la misma que se acentúa para un valor mayor de pH.

b) Concentración de "torín"

Se midió la absorbancia de soluciones de pH aproximadamente 0,5, cada una conteniendo 50 microgramos de torio en 50 mililitros de solución y distintas cantidades de solución de torín al 0,1%. Los resultados se observan en la figura 6 donde se vé que 4 mililitros de solución acuosa de torín al 0,1% son suficientes para complejar 50 microgramos en un volumen de 50 mililitros. Pero esta cantidad de reactivo resulta insuficiente para cantidades de torio mayores de 300 microgramos; para ellas los requerimientos de "torín" son mayores (fig. 7).

Los ensayos efectuados, para más de 100 microgramos de torio y aumentando la cantidad de solución de torín a 10 mililitros, verifican lo anterior, cumpliéndose la ley de Beer (en este caso para una cantidad de torio de 600 microgramos) (fig. 8).





III) ESTUDIO DE INTERFERENCIAS

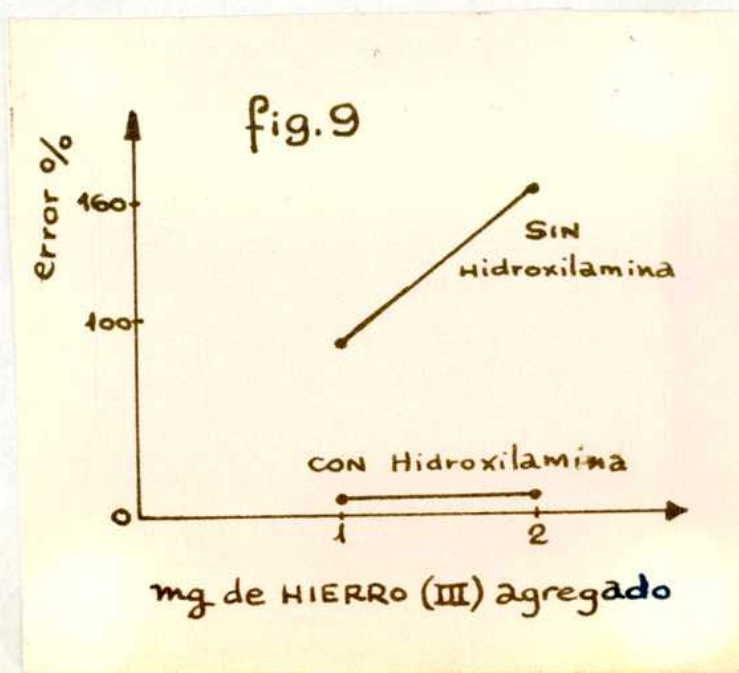
Fué investigada la posible interferencia de cationes y aniones.

Hierro

Los ensayos se efectuaron con distintas cantidades de solución de hierro (III) como nitrato, y 20 o 50 microgramos de torio. En todos los casos se agregaron 15 mililitros de solución de ácido nítrico 1 M (de modo que al diluir a 50 mililitros el valor del pH fuera al final de alrededor de 0,5) y 5 mililitros de solución de "torín" al 0,1%.

Se observa que el hierro (III) constituye una interferencia positiva. Los valores de absorbancia obtenidos aumentan cuando aumenta la concentración de ese elemento. En la Tabla VI se indican los valores obtenidos.

Se ensayó la posible eliminación de esta interferencia por reducción del hierro (III) a (II). En primer término se utilizó solución de cloruro de hidroxilamonio al 10%; la reducción se obtuvo tanto luego de calentar durante 10 minutos a ebullición como directamente en frío. Los resultados (Tabla VII) indican que este procedimiento elimina la interferencia de hasta 2 miligramos de hierro (III) (fig. 9) pero es ineficaz para mayores cantidades.



Otro reductor ensayado fué el ácido ascórbico: Su acción (Tabla VIII) es más eficaz que la de la hidroxilamina para 5 y 10 miligramos de hierro (III)

TABLA VI

Ensayo N°	Hierro Agreg. (µg)	Torio (µg)	
		Agregado	Hallado
1	0,1	50	52
2	0,5	50	59
3	1	20	37
4	2	20	53
5	2	50	78

TABLA VII

Ensayo N°	Hierro (III) agreg. (mg)	ml. H ₂ NOH agregados	Torio (µg)		Error %
			agreg.	hallado	
1	1	1(a)	20	21	+ 5,0
2	1	1	20	21	+ 5,0
3	2	1(a)	20	21,5	+ 7,5
4	2	1	50	51	+ 2,0
5	5	1	50	83	+ 76

(a) 10 minutos a ebullición

TABLA VIII

Ensayo N°	Hierro (III) agreg. (mg)	ml solución de ácido ascórbico al 10%	Torio (µg)		Error %
			agreg.	hallado	
1	2	1	50	51	2,0
2	5	1	50	55	10
3	10	1	50	56	12
4	10	2	50	55	10

Aluminio

Los ensayos se efectuaron con solución de nitrato de aluminio. Hasta por lo menos 10 miligramos de aluminio no interfieren en la determinación de 20 microgramos de torio.

Bismuto

La interferencia se ensayó con soluciones diluidas a partir de una "stock" de 5 miligramos de Bi (III) por mililitro, obtenida por disolución de nitrato de bismuto (III) pentahidrato ("nalar") en solución de ácido nítrico al 5%. Los resultados obtenidos indican que la presencia de bismuto (III) en pequeñas cantidades no conduce a errores serios; así por ejemplo para 50 microgramos de torio en presencia de 100 de bismuto (relación Bi/Th : 2/1) el error oscila entre 0 y 2% y para una relación 10/1 el error es de 6-7%. (Tabla IX).

TABLA IX

Ensayo N°	Bismuto (III) agreg. (µg)	Torio (µg)		Error %
		agreg.	hallado	
1	50	50	51	+2
2	50	100	100	0
3	100	50	51	+2
4	200	50	52	+4
5	500	50	53	+5
6	1000	100	106	+6
7	500	50	53,5	+7
8	500	0	2	-

NOTA: Todos los desarrollos colorimétricos se efectuaron con 5 mililitros de solución de "torín" al 0,1%.

Estos resultados no concuerdan con datos anteriores en los que se considera al bismuto una muy seria interferencia (111).

Se procedió a estudiar en especial al comportamiento del mismo en presencia de torín, en distintas condiciones de trabajo.

Se estudió en primer término la influencia que podía tener en los valores de absorbancia, el tiempo transcurrido entre la mezcla de las soluciones de torio y bismuto, con torín, suponiendo que la reacción entre el bismuto y el torín se vería trabada por algún probable proceso de hidrólisis del bismuto, si el medio no era, primitivamente, suficientemente ácido.

Los ensayos, cuyos resultados se indican en la Tabla X, se realizaron en la siguiente forma.

TABLA X

Ensayo Nº	Bismuto agregado (μ g)	Torio (μ g)		/Error %
		agreg.	hallado	
1	a 500	50	52	+4
	b 500	--	2	-
2	c 500	50	51	+2
	d 500	--	1	-
3	e 500	50	50	0
	f 500	--	2	-
	e' 500	50	52	+4
4	g 500	50	50	0
	h 500	--	2	-
5	i 500	50	51	+2
	j 500	--	< 1	-
6	p 500	50	51.5	+3
	r 500	--	< 1	-

a y b: desarrollo de color y lectura colorimétrica inmediata.

c y d: las soluciones, con sólo el agregado de ácido, se dejaron estacionadas una hora, al cabo de la cual se les agregó reactivo "torín" y se determinaron las absorbancias.

e y f: luego de desarrollado el color se dejaron estacionar durante 6 horas antes de leer las absorbancias.

e': se dejó estacionar 6 horas con el agregado de ácido solamente, luego se adicionó torín y se leyó la absorbancia.

g y h: se dejaron estacionadas 26 horas con el agregado de ácido solamente, finalmente se agregó torín y se leyeron las absorbancias.

i y j: se dejaron estacionadas 26 horas igual que el ensayo 4 pero sin agregado de ácido (las soluciones tienen una ligera acidez proveniente de las soluciones patrones de torio y bismuto).

p y r: igual que el ensayo 5 pero con un intervalo de 48 horas.

En las determinaciones efectuadas se observa que los datos obtenidos son muy semejantes en todos los casos con muy ligeras variaciones, no influyendo el tiempo transcurrido en el agregado de reactivos, especialmente de la solución ácida.

Esto parece demostrar que el bismuto estaría inactivado como para complejarse con el "torín" en las condiciones en que se trabaja.

Esta no interferencia de bismuto está de acuerdo con las observaciones de Grimaldi y col. (15) y las de Andjelkovic (141), para los cuales el bismuto no causa dificultades en la determinación colorimétrica con torín.

Los siguientes ensayos tienen por objeto observar cual es el comportamiento del bismuto con la variación de la concentración del reactivo "torín".

Se prepararon series de ensayos variando los mililitros de solución de "torín" al 0,1% agregados.

Los datos están consignados en la Tabla XI.

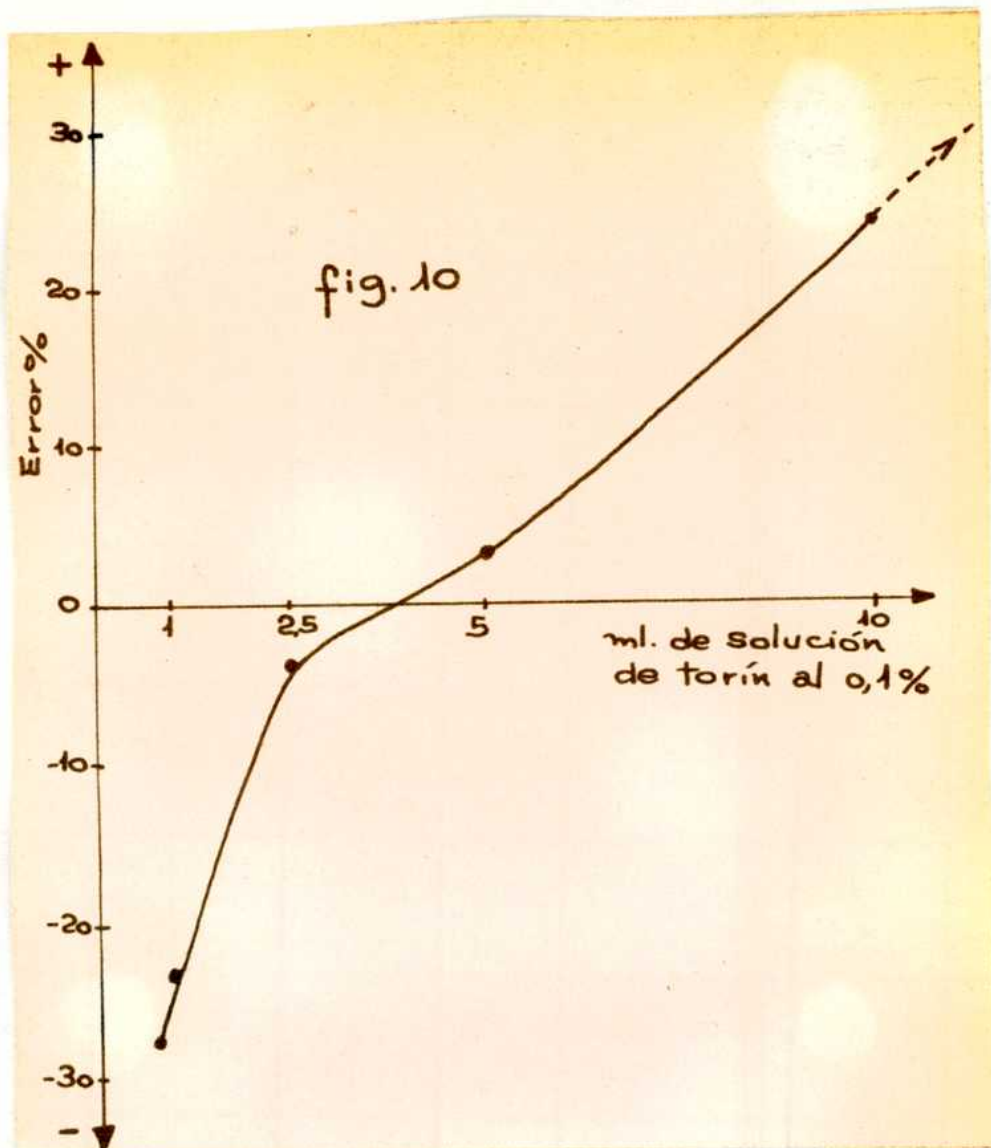
Cada serie se midió con respecto a un blanco que contenía igual cantidad de reactivo que la solución en ensayo, y se comparó el valor obtenido con el de una solución que no contenía bismuto, pues hasta cierto límite la absorbancia, para la misma cantidad de torio, depende de la cantidad de torín agregado. (ensayos N° 3 de cada serie).

TABLA XI

Serie	Ensayo	Bismuto agreg. (μ g)	Torio (μ g)		ml. de sol. de torin al 0,1%	E%	A
			agreg.	halhd.			
1	1	500	-	-	0,75	-28	0,000
	2	500	50	36	"		0,050
	3	-	50		"		0,070
2	4	500	-		1	-24	0,000
	5	500	50	38	"		0,085
	6	-	50		"		0,112
3	7	500	-		2,5	-4	0,000
	8	500	50	48	"		0,280
	9	-	50		"		0,293
4	10	500	-	2	5	+3	0,012
	11	500	50	51,5	"		0,353
	12	-	-		"		0,343
4'	13	500	-	2	5	+4	0,013
	14	500	50	52	"		0,355
	15	-	50		"		0,345
6	16	500	-	3	10	+22	0,018
	17	500	50	61	"		0,422
	18	..	50		"		0,350
6'	19	500	-	5	10	+26	0,035
	20	500	50	63	"		0,430
	21	..	-		"		0,344
7	22	500	-	70	20	+66	0,483
	23	500	50	116	"		0,800
	24	-	50		"		0,335

MATERIA BISMUTO

16



Se observa en la figura 10 que el error mínimo se obtiene utilizando un volumen de solución de torín al 0,1% comprendido entre 4,0 y 5,0 mililitros. Los errores negativos observados para menores cantidades de reactivo indican que sigue valiendo lo deducido en B-II-b (defecto de torín) sin que alcance a compensarlo el posible (si es que hay alguno) error positivo introducido por el bismuto.

Las siguientes determinaciones se hicieron ensayando menores cantidades de bismuto con la misma cantidad de torio para 10 mililitros de solución de torín. Los resultados figuran en la Tabla XII, donde se observa que al disminuir en cinco veces la cantidad de bismuto, el error decrece considerablemente.

TABLA XII

Ensayo Nº	Bismuto agreg. (μ g)	Torio (μ g)		ml de sol. de torín al 0,1 %	Error %	A
		agreg.	hallad.			
1	100	50	54,5	10	9	0,375
2	100	-	<2	"		0,01
3	-	50	-	"		0,353

En los siguientes ensayos se variaron las cantidades de bismuto para encontrar el límite en que no interfiere en caso de agregar cualquier exceso de torín. Los resultados se consignan en la Tabla XIII, y se observa que 20 microgramos de bismuto (para 50 microgramos de torio) no producen error al utilizarse 10 mililitros de solución de torín lo cual no sucede al aumentar a 20 mililitros donde el mismo llega a 8%.

TABLA XIII

Ensayo Nº	Bismuto agreg. (μ g)	Torio (μ g)		ml de sol. de torín al 0,1%	Error %	A
		agreg.	hallado			
1	200	50	52	5	4	0,357
2	"	"	56	10	12	0,385
3	"	"	65	20	30	0,450
4	100	50	51	5	2	0,353
5	"	"	54,5	10	9	0,375
6	"	"	57,5	20	15	0,395
7	50	50	51	5	2	0,340
8	"	"	53	10	6	0,350
9	"	"	55,5	20	11	0,370
10	20	50	50,5	10	1	0,336
11	"	"	54	20	8	0,357

En la Tabla XIV se comparan los datos obtenidos del % de error en la determinación de torio con distintas concentraciones de solución de torín en presencia de distintas cantidades de bismuto. (Ver fig. 11).

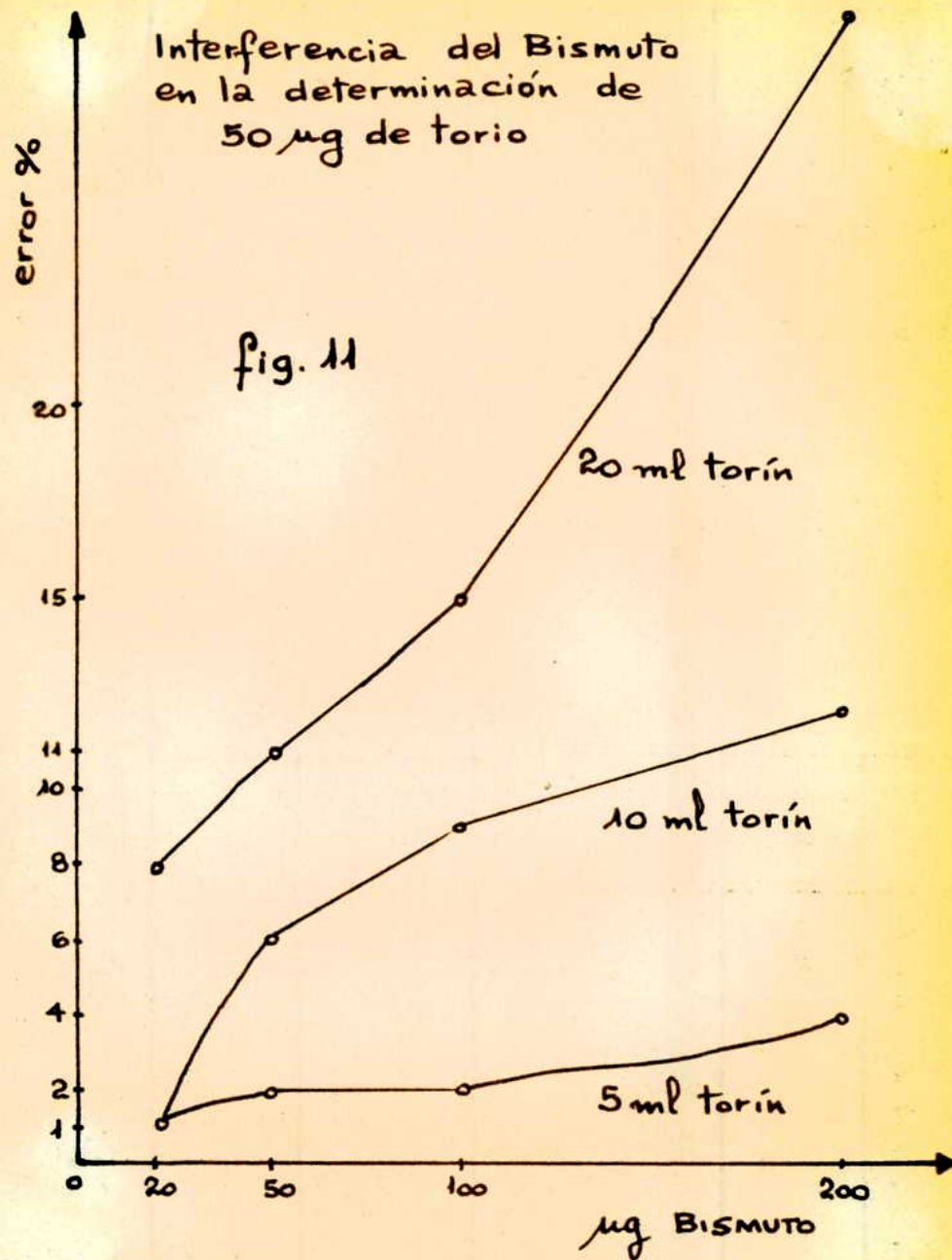


TABLA XIV

Error % (para 50 μ g de torio)

	500 μ g Bi	200 μ g Bi	100 μ g Bi	50 μ g Bi	20 μ g Bi	ml. de torín 0,1%
Error %	4	4	2	2	1	5
	24	12	9	6	1	10
	132	30	15	11	8	20

No se llega a dilucidar si, en el caso de utilizar una concentración de torín relativamente baja se produce o no una "inactivación" (¿hidrólisis?) del bismuto. Pero los resultados obtenidos indican en cambio una gran dependencia de la magnitud de la interferencia del bismuto de la concentración de reactivo que se utilice para el "desarrollo del color".

Debería pues fijarse un límite máximo para la cantidad de reactivo agregado de acuerdo con la cantidad de bismuto que, considerada la eficiencia separativa de cada una de las etapas previas purificativas del procedimiento que se propondrá, se admita pueda llegar a la etapa final determinativa.

Uranio

Para Thomason y col. (113) la interferencia del uranio (VI) se hace mínima si el desarrollo de color con torín tiene lugar a pH 0,5; la influencia del mismo es mayor con el incremento del pH. Para los mismos autores constituye una interferencia seria la presencia de uranio tetravalente cuya acción se traduce en la reducción del reactivo "torín". De ahí la necesaria precaución de oxidar el U (IV) a U (VI).

Se estudió la influencia del ión uranilo midiendo la absorbancia de soluciones que contenían solamente uranio (VI) (como nitrato) y "torín" a pH=0,5 y calculando de acuerdo con las lecturas obtenidas cuál era el contenido equivalente en torio. Los datos experimentales figuran en la Tabla XV.

TABLA XVI

Ensayo Nº	Uranio agreg. (μ g)	Torio (μ g)		Error %
		agreg.	hallad.	
1	2000	10	15	+50
2	1000	"	14	+40
3	500	"	12	+20
4	490	"	12	+20
5	280	"	11	+10
6	210	"	11	+10
7	140	"	10	0
8	70	"	10	0
9	2000	50	55	+10
10	1000	"	52	+4
11	500	"	52	+4
12	210	"	50	0
13	140	"	49	-2
14	70	"	50	0

TABLA XV

Ensayo Nº	Uranio (VI) agreg. (mg)	equiv. en torio (μ g)
1	105	115
2	17,5	48
3	8,75	19
4	1,75	6

Luego se midieron las absorbancias de soluciones conteniendo torio además de lo precedentemente indicado (Ver Tabla XVI).

Se observa que para 50 microgramos de torio podrá tolerarse la presencia de 1 miligramo de uranio (VI) sin que el error sea superior al 4%.

Tierras raras, itrio y escandio

Se investigó el efecto de cantidades crecientes de varios elementos del grupo de las tierras raras. Los resultados obtenidos figuran en la Tabla XVII.

Para cantidades del orden de 500 microgramos de uno de estos elementos, el error en la determinación de 50 microgramos de torio, está comprendido entre 2 y 3 % (5% en el caso del gadolinio).

Según Byrd y Banks (111) la absorbancia de soluciones que contienen torio y tierras raras, incrementa aproximadamente diez veces cuando el pH aumenta de 0,5 a 2,1 para contenidos por ejemplo, de 0,1 miligramos por mililitro de cerio (III) o lantano; el cambio de absorbancia es débil entre 0,5 y 1 pero aumenta rápidamente entre pH 1 y 2.

TABLA XVII

Ensayo Nº	Interferencia ensayada		Torio (μg)		Error (%)
	Elemento	agregado μg	agreg.	hallado	
1	Europio (III)	cloruro 500	10	3,5	-15
2	" "	" 500	50	49	-2
3	Samario (III)	" 500	10	8	-20
4	" "	" 500	50	51,5	+3
5	Gadolino (III)	" 500	10	8,5	-15
6	" "	" 500	50	52,5	+5
7	Neodimio (III)	nitrato 500	10	3,5	-15
8	" "	" 500	50	51	+2
9	" "	" 2000	50	52	+4
10	Lantano (III)	nitrato 500	10	11	+10
11	" "	" 2000	10	14	+40
12	" "	" 500	50	51	+2
13	" "	" 2000	50	54	+8
14	" "	" 5000	50	57	+14
15	Lantano (III) +neodimio (III)	" 1000 " 1000	50	53	+6
16	Cerio (IV) (a)	" 2000	Decolora el reactivo		
17	Cerio (III)	cloruro 500	10	12	+20
18	" "	" 1000	10	12	+20
19	" "	" 2000	10	15,5	+55
20	" "	" 500	50	51	+2
21	" "	" 1000	50	48	-4
22	" "	" 2000	50	52	+4
23	" "	" 5000	50	52,5	+5
24	Itrio (III)	cloruro 500	10	12	+20
25	" "	" 2000	10	13	+30
26	" "	" 500	50	48,5	-3
27	Escandio (III)	nitrato 5000	50	65	+30

(a) El cerio (IV) decolora al reactivo. Se elimina su interferencia por reducción a cerio (III) con hidroxilamina.

De ahí que al desarrollar el color con torín a pM cercano a 0,5 se puede obtener un valor de absorbancia casi normal aún en presencia de 2 - 5 miligramos de tierras raras.

Circonio

El "torín" siendo un compuesto que se combina con iones tetravalentes para dar complejos coloreados, es un reactivo adecuado para la determinación de circonio (142) con el que dá una coloración con máxima absorbancia a 555 m/μ .

En los ensayos efectuados se variaron las cantidades de torio y circonio (agregado como cloruro de circonilo) observándose una gran interferencia positiva de éste, aún para una relación torio - circonio 1:1.

Los datos obtenidos figuran en la Tabla XVIII.

TABLA XVIII

Ensayo Nº	Circonio agregado (μg)	Torio (μg)		Error : %
		agregado	hallado	
1	10	-	2,5	
2	20	-	9	
3	100	-	38	
4	20	20	27,5	37,5
5	50	50	71	42
6	100	50	76	52
7	100	50	78	56
8	300	50	124	143
9	400	50	turbio	
10	500	50	pp.	
11	200	100	165	65

Para intentar disminuir la influencia del circonio se ensayó el agregado de 5 mililitros de ácido tartárico (en solución al 10%) previo al "torín" (120).

Para 500 microgramos de circonio que precipitaban en las condiciones anteriores, y 50 microgramos de torio, se produce ahora un aumento en la absorbancia equivalente a un error de 44%.

Aunque se redujo considerablemente el error, este medio no resultó suficiente eficaz. Se concluye que es imprescindible eliminar el circonio antes de proceder a la determinación colorimétrica final.

Vanadio

Se utilizaron soluciones de vanadato de sodio comprobándose se que hasta por lo menos 4 miligramos de vanadio (V) no interfieren en la determinación colorimétrica de 50 microgramos de torio (ver Tabla XIX).

TABLA XIX

Ensayo Nº	Vanadio agreg. (μg)	Torio (μg)		Error %
		agreg.	hallado	
1	1000	20	18	-10
2	2000	50	48,5	- 3
3	4000	50	49	- 2
4	4000	-	-	

Wolframio

Se ensayó la influencia del wolframio (VI) con soluciones de wolframato de sodio. Por los resultados obtenidos, que figuran en la Tabla XX, se observa que el límite tolerable es de 500 microgramos de wolframio para 50 y 100 de torio.

TABLA XX

Ensayo Nº	Wolframio agregado (μg)	Torio (μg)		Error %
		agreg.	hallado	
1	1000	20	16	-20
2	500	50	49	- 2
3	1000	50	45	-10
4	500	100	97	- 3
5	1000	100	95	- 5

Molibdeno

Los ensayos se efectuaron con solución de molibdato de amonio (ensayos 1, 2 y 3) y solución de molibdato de sodio (ensayos 4 y 5). Los resultados obtenidos indican que para 100 microgramos de torio no hay interferencia de 5 miligramos de molibdeno (VI).

TABLA XXI

Ensayo Nº	Molibdeno agregado (μ g)	Torio (μ g)		Error %
		agregado	hallado	
1	100	20	19,5	-25
2	500	20	19	- 5
3	5000	20	23	+15
4	2500	100	100	0
5	5000	100	101	+ 1

Titanio

Los ensayos se efectuaron con soluciones nítricas de titanio (IV). El mismo forma un complejo con torio y su presencia en la determinación del torio se manifiesta por una disminución del color que se acentúa cuando la relación torio-titanio es 1:10. Para 50 microgramos de torio pueden tolerarse hasta 200 microgramos de titanio, con un error de 4%.

Los resultados obtenidos figuran en la Tabla XXII.

TABLA XXII

Ensayo Nº	Titanio agreg. (μ g)	Torio (μ g)		Error %
		agregado	hallado	
1	100	20	18	-10
2	200	20	16	-20
3	100	50	42	- 4
4	200	50	48	- 4
5	433	50	40	-20
6	500	50	41	-13
7	975	50	37	-26

Estaño

Se utilizó solución de $\text{Cl}_2 \text{ Sn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en solución nítrica al 50%, obteniéndose soluciones a pH 1 por dilución antes del uso.

Por los resultados obtenidos que figuran en la Tabla XXIII se observa que no hay interferencia, cuando la relación torio-estaño es 1:1 (ensayos 6 y 9, 10, 11).

TABLA XXIII

Ensayo N°	Estaño agreg. (μg)	Torio μg		Error %
		agregado	hallado	
1	2000	20	turbio	
2	1000	"	87	
3	500	"	44	+120
4	100	"	26	+ 30
5	100	"	28	+ 40
6	20	"	20	0
7	3000	100	pp.	
8	2000	"	turbio	
9	100	"	102	+ 2
10	100	"	104	+ 4
11	100	"	101	+ 1
12	50	"	101	+ 1
13	20	"	100	0

Cromo

Se ensayó la posible interferencia tanto del cromo (III) como (VI). Para el primer caso se preparó una solución por ci solución de cromo metálico en ácido clorhídrico y ésta se diluyó apropiadamente. El cromo (VI) se agregó como dicromato potásico. Los resultados obtenidos se indican en la Tabla XXIV. En el caso del cromo (III), resulta un error relativamente pequeño para cantidades moderadas. En el caso del (VI), en cambio, se produce un error negativo; la situación se resuelve me mediante reducción a (III) para lo cual es eficaz la hidroxilamina.

TABLA XXIV

Ensayo Nº	Cromo agreg.		Torio (μg)		Error %
	Valencia	(μg)	agregado	hallado	
1	III	100	50	50	0
2	"	300	50	51	2
3	"	500	20	22,5	12,5
4	"	1000	20	26	30
5	VI	500	20	(a)	-
6	"	300	50	38	-24
7	"	500	50	17	-66
8	"	500	50	51(b)	2

(a) Decoloración completa de la solución.

(b) Agregado 2 mililitros de solución de clorhidrato de hidroxilamina al 2%.

Litio

Del grupo de los metales alealinos se ensayó la influencia del litio utilizándose soluciones de su cloruro (el sodio y el potasio no causan una variación sensible en los valores de absorbancia en la determinación del torio con torín (111)).

Los resultados figuran en la Tabla XXV donde se observa que hasta por lo menos 5 miligramos de litio no interfieren en el desarrollo de color de 50 microgramos de torio.

TABLA XXV

Ensayo Nº	Litio agreg. (μg)	Torio (μg)		Error %
		agreg.	hallado	
1	1000	50	50	0
2	5000	50	48	-4

Indio y Talio

Los ensayos se efectuaron con soluciones de cloruro de indio (I) y nitrato de talio (I). Se observa, por los datos que figuran en la Tabla XXVI, que no hay interferencia por lo me-

nos hasta 5 miligramos de cada catión ensayado.

TABLA XXVI

Ensayo N°	Interferencia ensayada Elemento (μ g)	Torio (μ g)		Error %
		agregado	hallado	
1	Indio (I) 5000	50	50	0
2	Talio (I) 500	100	100	0
3	" 1000	100	100	0
4	" 5000	20	20	0

Teluro

Los ensayos se efectuaron con soluciones de telurito de potasio, no observándose interferencia hasta 5 miligramos de telurio (IV) para 20 microgramos de torio. (Ver Tabla XXVII).

TABLA XXVII

Ensayo N°	Teluro agreg. (μ g)	Torio (μ g)		Error %
		agregado	hallado	
1	500	100	100	0
2	1000	100	100	0
3	5000	20	20	0

Mercurio y Plomo

Se ensayó la influencia del mercurio (II) y del plomo (II) utilizando soluciones de sus respectivos nitratos.

Hasta 10 miligramos (por lo menos) de cada catión no interfieren en la determinación de 100 microgramos de torio (Tabla XXVIII).

TABLA XXVIII

Ensayo N°	Interferencia ensayada		Torio (μg)		Error %
	Elemento	mg	agreg.	hallado	
1	Mercurio (II)	1	20	20	0
2	"	10	100	99,5	0,5
3	Plomo (II)	5	20	20	0
4	"	5	100	102	2
5	"	10	100	100	0

Cobre, Cinc, Manganeso, Niquel y Cobalto

Se comprueba por los resultados que figuran en la Tabla XXIX que pueden tolerarse hasta lo menos 10 miligramos de cada elemento para 100 microgramos de torio, y 5 miligramos de cobre para 50 microgramos de torio, sin observarse interferencia.

TABLA XXIX

Ensayo N°	Interferencia ensayada			Torio (μg)		Error %
	Elemento	mg	agregado como:	agreg.	hallado	
1	Cobre (II)	5	nitrato	50	51	+ 2
2	Cinc (II)	5	nitrato	20	20	0
3	"	5	"	80	81	~ 1
4	"	10	"	100	100	0
5	Manganeso (II)	5	cloruro	20	20	0
6	"	5	"	100	101	1
7	"	10	"	100	100	0
8	Niquel (II)	5	cloruro	20	20	0
9,	"	10	"	100	100	0
10	Cobalto (II)	5	nitrato	20	22	+10
11	"	2,5	"	50	51	+ 2
12	"	5	"	50	52	+ 4
13	"	5	"	100	102	+ 2
14	"	10	"	100	103	+ 3

Plata, Oro y Platino

El posible efecto interferente de la plata se ensayó con soluciones de su nitrato; los resultados obtenidos (Tabla XXX) indican que la tolerancia máxima será la que dé una relación Ag/Th aproximadamente igual a uno.

El efecto del oro se ensayó utilizando soluciones de clororo de oro (III).

Hasta 2 miligramos de oro (III) no interfieren en la determinación de 20 microgramos (ver Tabla XXXI). Se podrán entonces efectuar tratamientos solubilizantes en material de oro sin que la posible introducción de algo de este elemento cause errores posteriores.

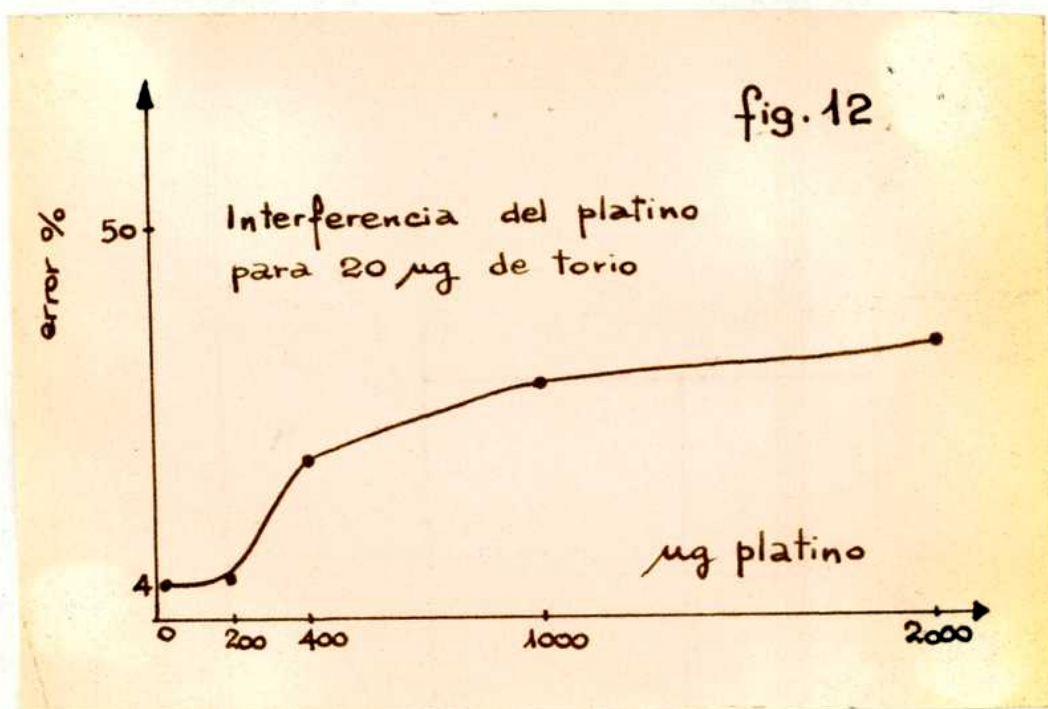
El platino se agregó bajo forma de ácido cloroplatínico. En la determinación de 20 microgramos de torio no interfiere una cantidad de platino diez veces superior. El error relativo aumenta gradualmente para mayores cantidades (fig. 12). Esto deberá tomarse particularmente en cuenta al proceder sobre muestras disgregadas en material de platino. Los resultados experimentales figuran en la Tabla XXXI.

TABLA XXX

Ensayo Nº	Plata agreg. (μ E)	Torio (μ g)		Error %
		agregado	hallado	
1	1000	20	40	+100
2	500	"	37	+ 85
3	100	"	29	+ 45
4	50	"	22	+ 10
5	20	"	21	+ 5
6	100	50	52	+ 4
7	100	100	107	+ 7
8	2000	100	122	+22

TABLA XXXI

Ensayo	Interferencia ensayada		Torio (μg)		Error %
	Elemento	μg	agregado	hallado	
1	Oro (III)	1000	20	22	10
2	"	2000	"	20	0
3	"	2000	"	19	5
4	Platino (VI)	20	20	21	5
5	"	200	"	21	5
6	"	400	"	24	20
7	"	1000	"	26	30
8	"	2000	"	27	35



Aniones

Aniones que complejan al torio inhiben la formación del compuesto coloreado. De éstos, los que habitualmente se encuentran presentes en los concentrados de uranio, son el sulfato y fosfato. Por los ensayos efectuados se observa que es mayor la interferencia del fosfato; los resultados obtenidos figuran en las Tablas XXXII y XXXIII y figuras 13 y 14.

TABLA XXXII

Ensayo Nº	Sulfato agregado (mg)	Torio (μ g)		Error %
		agreg.	hallado	
1	500	50	2	96
2	50	"	23	54
3	35	"	36	28
4	20	"	42	16
5	10	"	47	6
6	5	"	48,5	3
7	2,5	"	50	0
8	1	"	50	0
9	10	20	19	5
10	10	20	18	10
11	10	100	96	4
12	10	100	100	0
3	1	-	-	
14	5	-	-	
15	10	-	~2	
16	20	-	1	
17	35	-	~2	

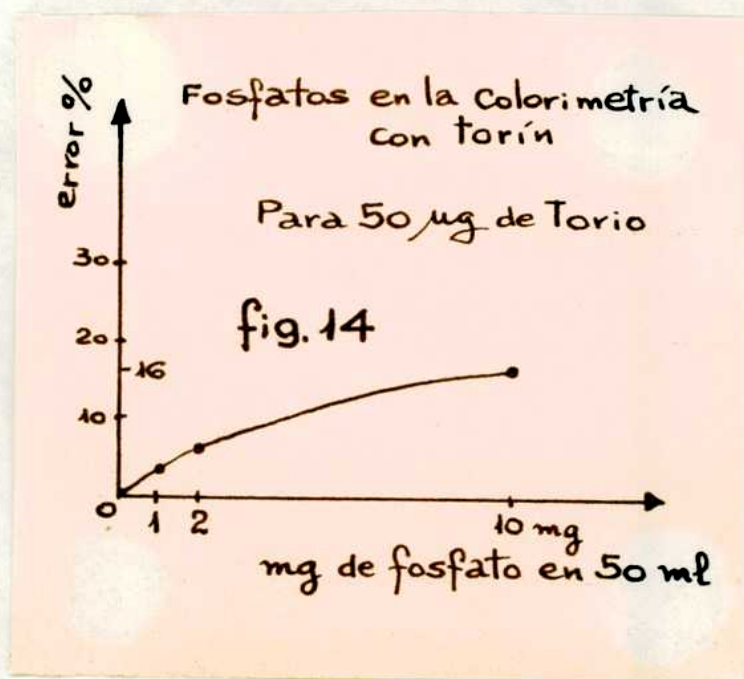
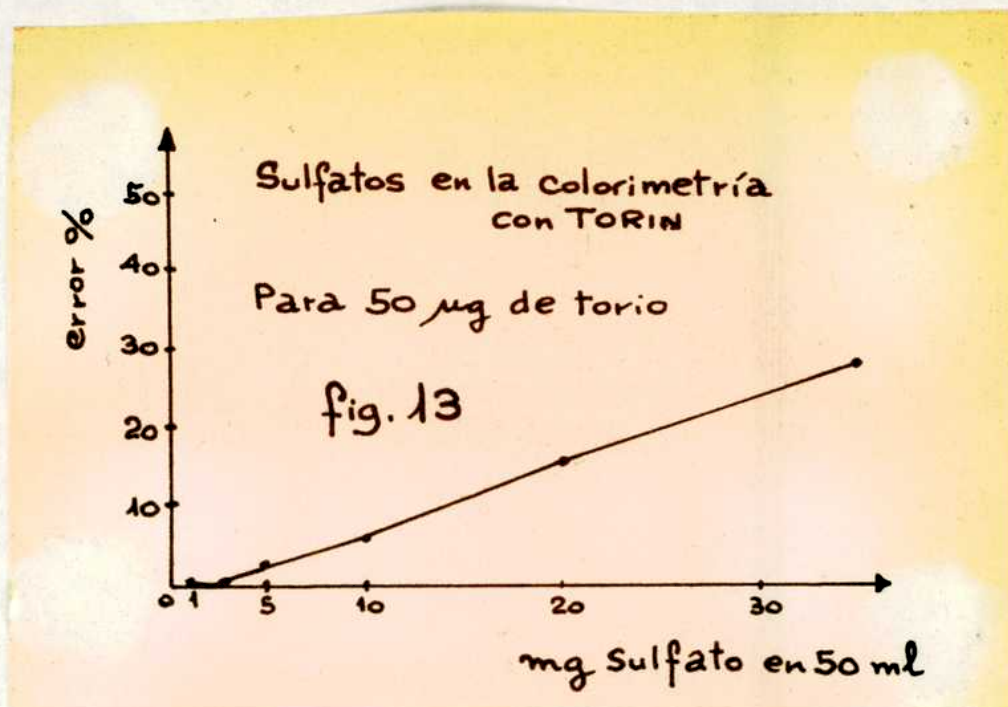


TABLA XXXIII

Ensayo Nº	Fosfato agreg. (mg)	Torio (μ g)		Error %
		agreg.	hallado	
1	1(a)	50	48	4
2	1(b)	"	49	2
3	1,32(a)	"	47	6
4	10(a)	"	42	16
5	1,33(a)	100	96	4
6	10(a)	"	84	16
7	10(b)	"	86	14
8	10(c)	"	87	13

(a) Solución de ácido fosfórico

(b) " " fosfato disódico monohidrógeno

(c) " " fosfato disódico amónico

Se concluye que para 50 microgramos de torio es tolerable hasta 5 miligramos de ión sulfato que produce una disminución en la lectura de absorbancia que corresponde a un 3% de error. Se observa una ligera diferencia, para iguales cantidades de fosfato, entre el efecto (más depresivo) producido por soluciones de ácido fosfórico, y el producido por soluciones de fosfatos.

No interfieren apreciablemente hasta 1000 microgramos de ión fosfato para 50 microgramos de torio y 2000 microgramos para 100 microgramos.

C) EXTRACCION CON "TTA"

La extracción de torio con "TTA" ha sido estudiada para ser considerada como última etapa separativa en la marcha analítica a seguir, para la determinación de torio en concentrados de uranio en presencia de elementos interferentes presentes en variadas cantidades. Se ensayaron las condiciones experimentales de trabajo y los límites de tolerancia para elementos comúnmente presentes en dichos concentrados.

Se efectuaron ensayos de:

- I) a) concentración de ácido
 - b) concentración de "TTA"
 - c) tiempo de agitación
 - d) influencia de agentes salinos
 - e) varios
- y además:
- II) se estudió la posible interferencia de un número de elementos críticos.

I) DETERMINACION DE LAS CONDICIONES OPTIMAS DE EXTRACCION

a) Concentración de ácido

Según (45) la acidez óptima de la fase acuosa para la extracción del torio con "TTA" es de 0,1 M en ácido nítrico. Sin embargo, se volvieron a comprobar sus conclusiones y se ensayó entre que ámbitos de concentración de ácido nítrico (y de pH) es mayor el tanto por ciento de torio extraído.

Para determinar la acidez óptima de extracción, se prepararon una serie de soluciones con iguales concentraciones de torio, y molaridad de ácido nítrico variable entre 0,05 y 3 M, a partir de una solución de torio de 20 µg/ml (preparada a su vez por dilución de la solución madre) y soluciones de ácido nítrico de distintas concentraciones. La extracción se realizó sobre cada una de ellas de la siguiente manera: un volumen de 10 mililitros de cada solución acuosa se colocó en ampolla de decantación de 60 mililitros de capacidad; se agregaron 5 mililitros de solución bencénica de "TTA" 0,5 M y se agitó fuertemente durante 5 minutos; se permitió separar ambas fases y se decantó la fase acuosa descartándola. La fase orgánica fué extraída dos veces con ácido nítrico 2 M (4 mililitros cada vez) agitando enérgicamente y recibiendo la fase acuosa ácida en matraz volumétrico de 50 mililitros. Se agregaron 5 mililitros de solución de "torin" al 0,1% y se llevó a

volumen. Las lecturas de absorbancias se hicieron contra un blanco de reactivos sin extraer (Ver I-e), en el fotocolorímetro Hilger "Spekker" con filtros Kodak N° 5 (longitud de onda de máxima transmitancia 545 m/μ), lámpara de filamento tungsteno y cubetas de 40 milímetros de paso óptico.

El objeto de extraer en total con 8 mililitros de ácido nítrico 2 M es el de tener, luego de diluir a 50 mililitros, una molaridad final de aproximadamente 0,3 (pH 0,5), límite superior de la acidez óptima para la colorimetría con "torín". Los resultados se dan en la Tabla XXXIV y se representan en las figuras 15 y 16.

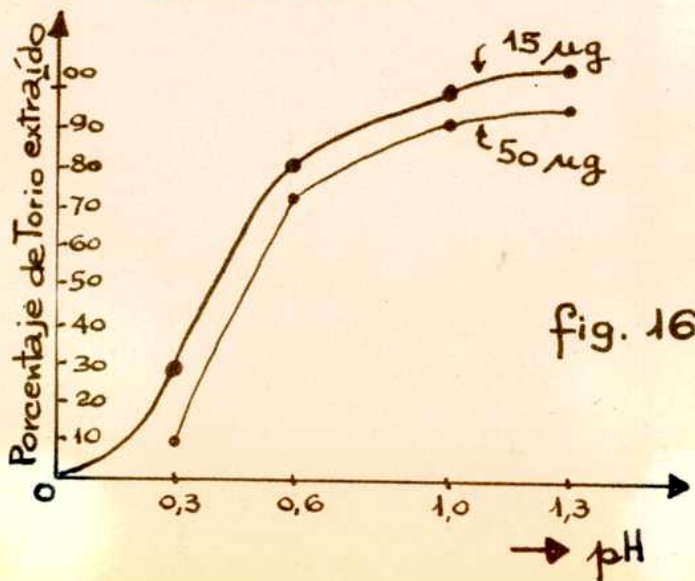
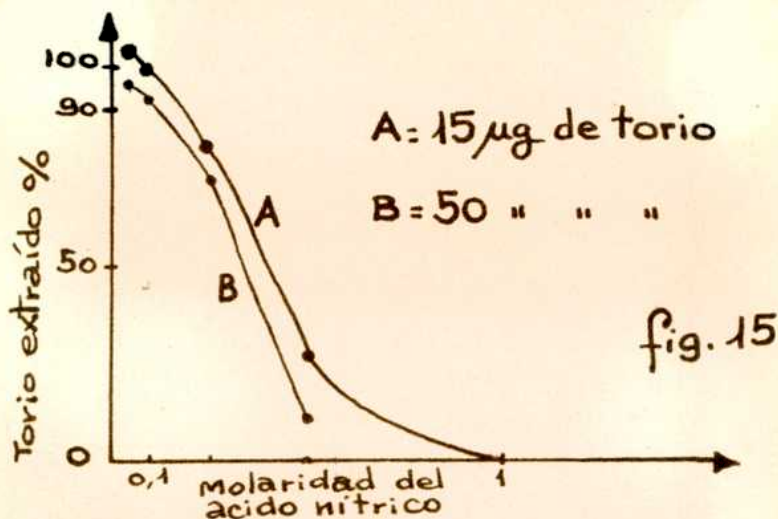


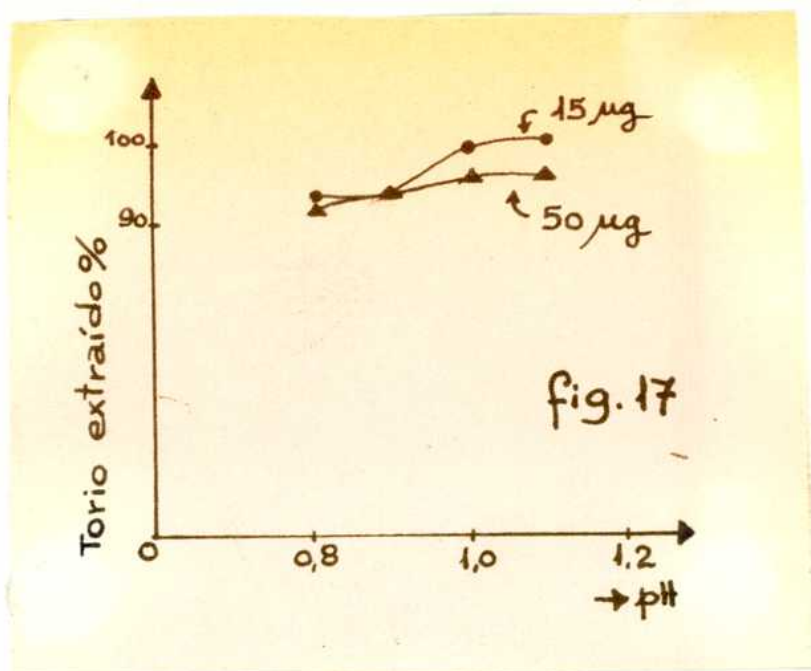
TABLA XXXIV

Ensayo Nº	Torio μ g		Molaridad de ácid. nítrico
	agreg.	hallado	
1	15	15,8	0,05
2	"	15	0,10
3	"	12	0,25
4	"	4	0,50
5	"	1	1,0
6	"	1	2,0
7	"	1	3,0
8	50	48	0,05
9	"	46	0,10
10	"	36	0,25
11	"	5	0,50

Se repitió la serie de extracción pero variando el ámbi
to de pH, aproximadamente a 1. (Tabla XXXV y fig. 17)

TABLA XXXV

Ensayo Nº	Torio μ g		pH %	Extraído
	agreg.	hallado		
1	15	14	0,8	93,3
2	"	14	0,9	93,3
3	"	15	1,0	100
4	"	15	1,2	100
5	50	46	0,8	92
6	"	47	0,9	94
7	"	47,5	1,0	95
8	"	48	1,2	96



Los valores encontrados para los tanto por ciento extraídos deben considerarse afectados por lo menos por el error de la colorimetría efectuada en las condiciones indicadas, que se estima de acuerdo con los valores de absorbancia determinados al preparar curvas de calibración en 3%.

Por otra parte, la acidez óptima de la solución utilizada para la reextracción del torio desde la fase orgánica ("TTA"-benceno) es 2 M en ácido nítrico, según (47). Se ensayó la reextracción con otras concentraciones de ácido nítrico, además de la indicada.

Para ello se extrajo una serie de 3 soluciones de 50 microgramos cada una, primeramente a partir de un medio nítrico 0,1 M, y luego la fase orgánica se reextrajo con solución 1.0, 2.0 y 3.0 M en ácido nítrico (con 16,8 y 5 mililitros en total, respectivamente). Se obtuvieron los resultados indicados en la Tabla XXXVI.

Los datos obtenidos confirman el valor de acidez de la solución acuosa a ser extraída y el de la utilizada para la reextracción indicados por los autores mencionados, además los valores obtenidos indican que es posible utilizar una mayor

concentración de ácido nítrico para la reextracción, manteniéndose un valor alto para la recuperación del torio.

TABLA XXXVI

Ensayo Nº	Torio μg		Molaridad de ácido nítrico(1)	% Extr.
	agreg.	recup.		
1	50	44	1,0	88
2	"	48	2,0	96
3	"	48	3,0	96

1) UTILIZADO EN LA REEXTRACCION

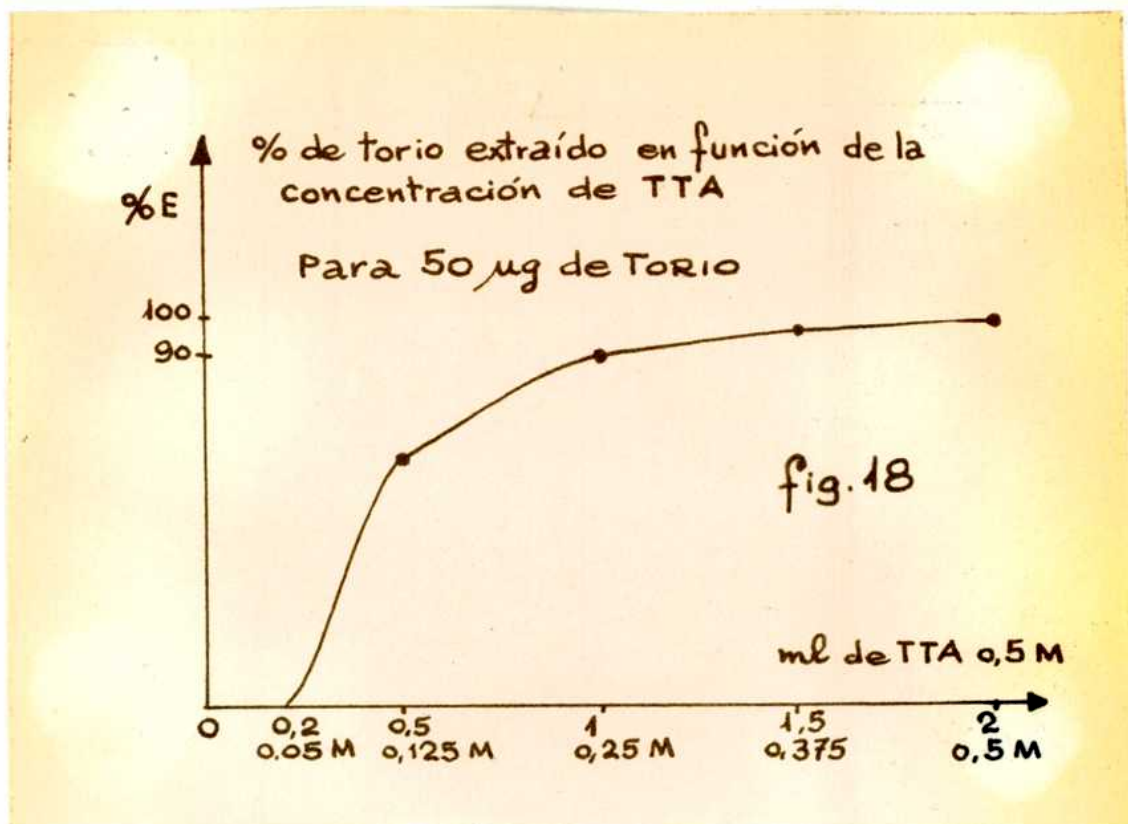
b) Concentración de "TTA".

Se efectuaron ensayos de extracción con 2 mililitros de soluciones de distintas concentraciones de "TTA" en benceno, a partir de soluciones acuosas de 10 mililitros que contenían 50 microgramos de torio y cuya concentración de ácido nítrico era 0,1 M. La reextracción se efectuó con solución de ácido nítrico 2 M y se determinó el torio en esta última fase por colorimetría con "torín", en igual forma que la indicada antes, pero efectuando las determinaciones de absorbancia en espectrofotómetro ("Beckman B") a 545 m/u y utilizando cubetas de 50 milímetros de paso de luz.

Se observó que con una concentración de "TTA" de 0,05 M la extracción fué nula, notándose una variación significativa para una concentración de "TTA" igual a 0,125 M; con ésta se extrajo un 64% del torio presente. Ya para una concentración de "TTA" igual a 0,5M el rendimiento en la extracción fué de un 98%. La totalidad de los resultados obtenidos se indican en la Tabla XXXVII y en la figura 18.

TABLA XXXVII

Ensayo Nº	Torio μg		Sol. "TTA" (M)	% Extr.
	agreg.	recup.		
1	50	0	0,05	0
2	"	32	0,125	64
3	"	45	0,25	90
4	"	48	0,375	96
5	"	49	0,5	98

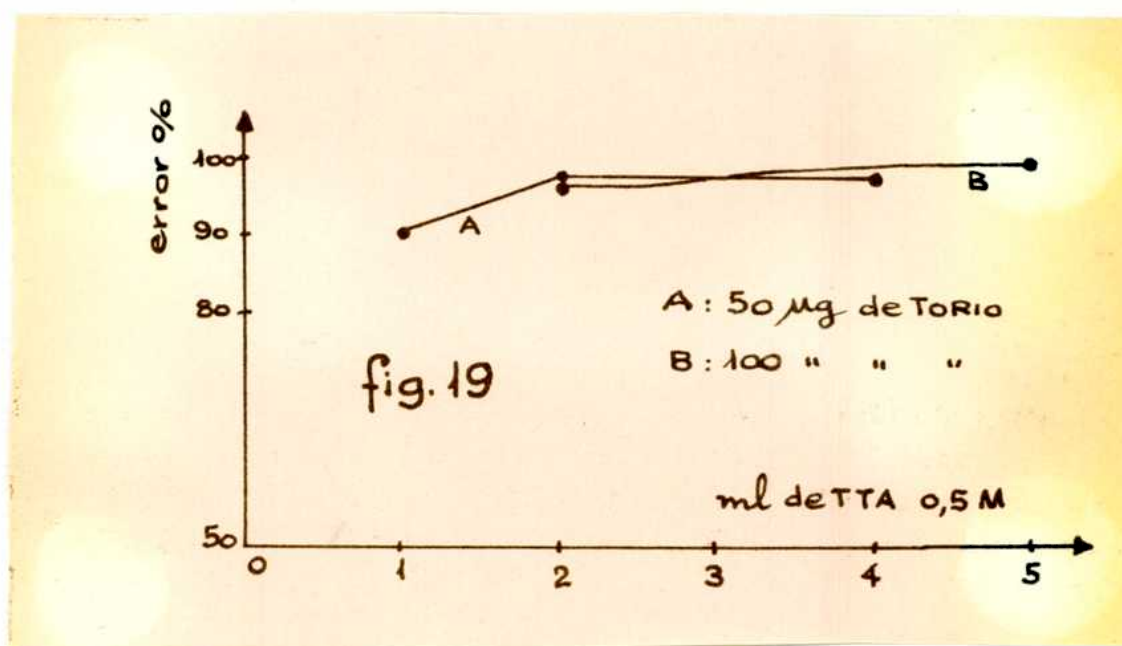


Para verificar los datos anteriores se repitió la experiencia, pero esta vez se varió la concentración de torio (se trabajó con 15, 50 y 100 μ g) y con distintos volúmenes de solución "TTA" 0,5 M. La técnica seguida fué similar a la anterior. Los resultados se indican en la Tabla XXXVIII y en la figura 19.

Se observa por lo datos obtenidos, que el rendimiento de extracción es el mismo utilizando tanto 2 como 4 mililitros de la solución del agente quelante; sin embargo 2 mililitros, que es suficiente para extraer 15 μ g y 50 μ g no lo es para extraer 100 μ g, en este caso la recuperación es más eficaz con 5 mililitros de "TTA".

TABLA XXXVIII

Ensayo Nº	Torio μg		ml. de "TTA" 0,5 M	% Extr.
	agregado	recuperado		
1	15	13,5	1	88
2	"	14,5	2	96,7
3	"	14,5	4	96,7
4	50	45	1	90
5	"	48,5	2	97
6	"	48,5	4	97
7	100	96,5	2	96,5
8	"	99	5	99



c) Tiempo de Agitación

Hyde y Tolmach (46) extrajeron torio con soluciones de "TTA" 0,2 M en benceno agitándolas durante 20 minutos. Aumentando la concentración de "TTA", se disminuye el tiempo de agitación necesario para alcanzar el equilibrio. Esto se

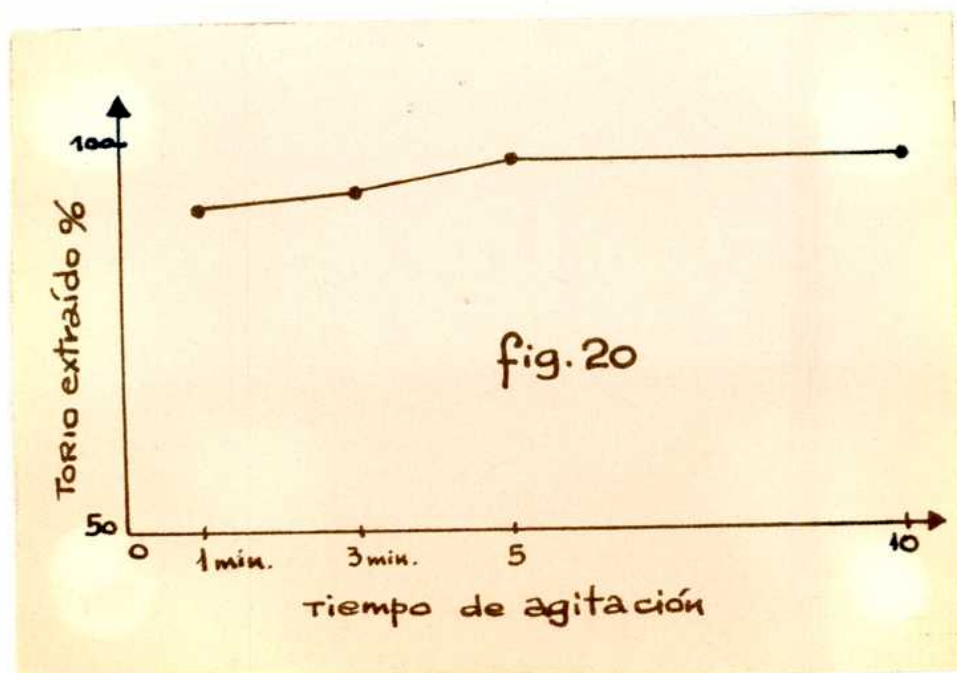
demostró extrayendo soluciones conteniendo la misma cantidad de torio, con distintos tiempos de agitación y determinando la distribución de ese elemento en ambas fases (Ver Tabla XXXIX y figura 20).

TABLA XXXIX

Ensayo N°	Torio agreg. (µg)	Torio recup. (µg)	Torio en acuoso (2)	Tiempo de agitación	%(1) Extr.
1	50	46	3	1 min.	92
2	"	48	2	3 "	94
3	"	49	-	5 min.	98
4	"	48,5	-	10 "	97

(1) Cantidad de torio que pasó al extractante, fué reextraída de este y se determinó por colorimetría.

(2) Determinado por colorimetría en el acuosa inicial luego de la extracción (las cantidades muy pequeñas hacen que estos valores no puedan considerarse muy exactos).



d) Posible influencia de agentes salinos

Se estudió la probable influencia de sales como nitrato de amonio y el nitrato de aluminio, en la extracción del torio. Esta influencia podría ser significativa en los casos en que se fuera a separar al torio de soluciones sometidas previamente a una extracción por algún solvente para eliminar otros constituyentes del sistema y en los que ha sido necesario utilizar dichos agentes salinos; también cuando se lo tiene que extraer de soluciones cuya concentración salina proviene de neutralizar un exceso de ácido. Los resultados obtenidos figuran en la Tabla XL.

TABLA XL

Ensayo Nº	Nitrato de amonio	Torio (μg)		Recuperado %
		agreg.	recup.	
1	300 mg (a)	50	48	96
2	"	20	19	95
3	Nitrato de Aluminio			
	750 mg (b)	50	49	98
4	—	50	49	98

(a) Corresponde a una concentración 1 M de $\text{H}_4\text{N NO}_3$

(b) Corresponde a una concentración aproximadamente 0,35 M.

Por la comparación de resultados se observa que la presencia de agentes salinos en la fase acuosa-ácida de extracción no incrementa la misma.

a) Varios

1- Se ensayó la extracción de distintas cantidades de torio con solución bencénica de "TTA" y luego de la colorimetría con torín, las lecturas de absorbancia de las muestras se realizaron 1º) contra un blanco de reactivos sin extraer, y 2º) contra blanco de reactivos extraído en igual condiciones que las muestras.

Se obtuvieron los mismos valores en los dos casos, no considerándose necesario, en consecuencia, efectuar las lecturas de absorbancia contra blanco de reactivos extraído.

2- Se realizaron ensayos de extracción de iguales cantidades de torio con "TTA" en solvente benceno y xileno respectivamente. No se obtuvieron diferencias significativas en los datos de absorbancia en las soluciones de ambos solventes.

II) INTERFERENCIAS EN LA EXTRACCION

El estudio de las interferencias en la extracción de torio con "TTA" se encaró teniendo en cuenta: 1°) iones que inhiben dicha extracción y 2°) iones que pueden ser extraídos aún en pequeñas cantidades, en las mismas condiciones que el torio y que luego interfieren en la determinación colorimétrica final. Teniendo en cuenta los valores de la Tabla XLI, los elementos que se extraen a valores muy altos de pH (por ej.: pH superior a 5 no se consideraron).

Hierro

Para probar la interferencia del hierro se preparó una solución de nitrato férrico libre de cloruros y sulfatos.

Se efectuaron varias series de extracciones según técnica habitual obteniéndose los resultados indicados en la Tabla XLII.

TABLA XLI

Metal	pH de extracción	Conc. de TTA en sol. bencénica
Be	Óptimo 6-7	0,02
Al	5,5	0,02
Ca	8,2	0,5
Sc(III)	1,5	0,5
Fe(III)	2-3	0,02
Cu	3,4	0,02
Sr	> 10	0,02
Y	> 6	0,02
Zr	2M HClO ₄	0,02 (o 0,5M en xileno)
Eu	>3.4	0,2 (en tolueno)
Yb	>3.4	0,2 (" ")
Hf	2M HClO ₄	0,02
Tl(I)	>6,5	0,25
Tl(III)	>3,5	0,25
Pb	>4	0,25
Bi	>2	0,25
Po	>1,5	0,25
Ac	>7	0,25
Th	>0,8	0,25
Pa	Ac, mineral fuerte	0,4
U (VI)	>3,0	0,2
Np (IV)	0,5 M H ⁺	0,15
Pu (IV)	0,5 M H ⁺	0,15
Am (III)	3,5	0,2
Cm	3,5	0,2
Bk	2,5	0,2
Cf	3,0	0,2
E	3,0	0,2
Fm	3,0	0,2
La	4,5	0,2

TABLA XLII

Ensayo N°	Hierro agreg.	Torio (μg)		Recup. %
		agregado	recuperado	
1	1000	50	48	96
2	2000	50	48	96
3	5000	50	48	96
4	2000	20	20	100

Se observa que hasta 2 miligramos de Fe (III) no interfieren en la extracción de 20 microgramos de torio, siendo en este caso la relación de torio a hierro de 1/100.

En cambio, en una determinación colorimétrica, sin extracción previa, con igual relación torio-hierro se obtuvo un error de un 165% por exceso (para 20 microgramos de torio) y un error de 56% para 50 microgramos de torio.

Se concluye que 5 miligramos de hierro (III) no interfieren en el proceso conjunto extracción-determinación colorimétrica.

Esta eficiencia separativa hace innecesaria la estimación de la muy pequeña cantidad de hierro que eventualmente podría ser extraída o coextraída.

Circonio

En la determinación espectrofotométrica de torio con torín, la presencia de circonio, aún en muy pequeñas concentraciones, constituye una seria interferencia que conduce a un error positivo en las lecturas de absorbancia. De ahí la necesidad de eliminarlo en una etapa previa.

Cantidades del orden de miligramos de circonio pueden ser extraídos de soluciones clorhídricas 6 M, con una solución 0,5 M de "TTA" en xileno (o benceno), y trazas se extraen cuantitativamente también de soluciones nítricas 2 M (37).

Al ser extraído el torio de solución nítrica 0,1 M también lo es el circonio, pero éste, hasta cierta cantidad, permanece en la capa orgánica cuando el torio es reextraído por agitación con una solución nítrica de pH menor.

Se ensayó el límite de tolerancia para el circonio; los datos figuran en la Tabla XLIII.

TABLA XLIII

Ensayo N°	Circonio agreg. (μg)	Torio (μg)		Recup. %
		agreg.	recup.	
1	50	50	50	100
2	100	50	50	100
3	200	50	(a)	-

(a) Fases muy emulsionadas, no se pudo realizar la separación.

De los resultados anteriores se deduce que previamente a la extracción con "TTA" es necesario eliminar el circonio en su mayor parte, como se verá mas adelante, tolerándose en esta etapa una cantidad no superior a unos 100 microgramos.

Uranio

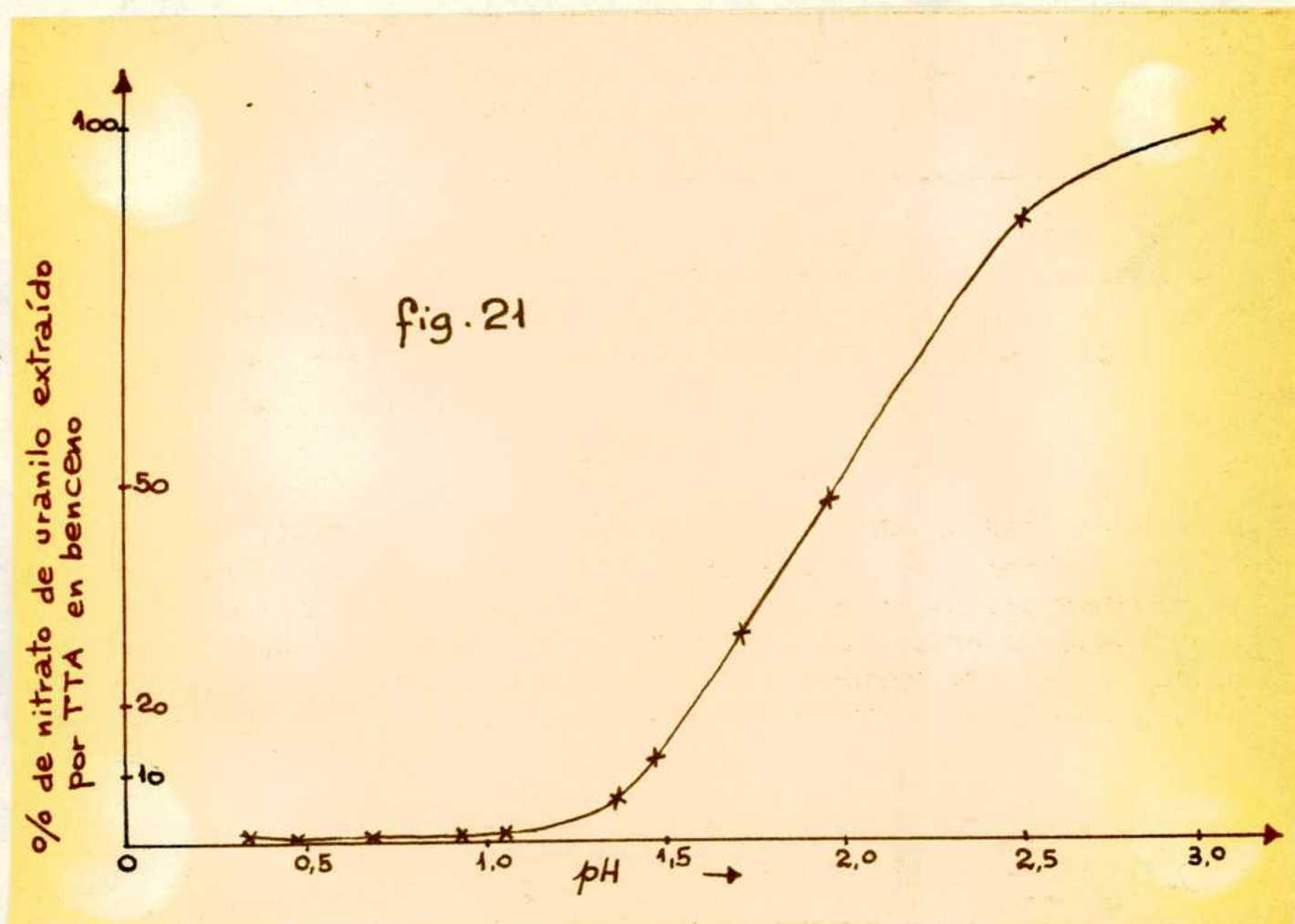
King (143) estudió la extracción del ión uranilo en concentraciones del orden de 0,1 M partiendo de soluciones de perclorato de litio-ácido perclórico de acidez variable, mediante soluciones bencénicas de "TTA" de concentración comprendida entre 1,53 M y 0,17 M. Demostró que el rendimiento de la extracción dependía de la concentración de "TTA" y del ácido presente.

A elevada acidez y baja concentración de "TTA", es bajo el valor del coeficiente de extracción. Por ejemplo, para una concentración 0,51 M. de "TTA" y una fase acuosa compuesta por ácido perclórico 1,24 M, perclorato de litio 1,45 M, y perclorato de uranilo 0,10 M, el valor de dicho coeficiente es $1,9 \times 10^{-3}$. Aumentando la concentración de "TTA" y disminuyendo la acidez, el coeficiente de extracción se hace mucho mayor.

Heisig y Crandall (144) estudiaron recientemente la extracción de uranio (VI) por soluciones de "TTA" en solventes orgánicos distintos del benceno. Sustituyendo el benceno (no polar) por un solvente polar, como ser la ciclohexanona o metilisobutilcetona, aumenta la extracción del uranio (VI) en forma del complejo $\text{UO}_2 \text{T}_2$ (donde T representa la molécula del "TTA" menos

un protón).

El uranio (VI) se extrae de soluciones de pH superior a 3 con soluciones de "TTA" en benceno. Una curva de extracción típica (46) es la de la figura 21; de ella se deduce que si el torio es extraído a pH apreciablemente superior a 1 estará contaminado con algo de uranio presente.



En la extracción del uranio, a pH 1, tiene marcada importancia la presencia de agentes salinos (nitrato de calcio, nitrato de aluminio) que aumentan el rendimiento de la extracción de uranio hasta aproximadamente 20%.

En el caso del torio, los agentes salinos tienen un efecto insignificante en el rendimiento de extracción; en consecuencia al trabajar a pH=1 y sin ningún agente salino podría obtenerse una buena separación de ambos elementos. Esto se ensayó experimentalmente y se consideró particularmente importante dado el objetivo del presente trabajo.

Se prepararon soluciones de uranio (VI) disolviendo cantidades pesadas de óxido de uranio (IV) y (VI) (U_3O_8) en solución caliente de ácido nítrico y diluyendo con agua.

Primeramente se extrajeron soluciones puras de uranio (VI) de distinta concentración en este elemento, partiendo de una fase acuosa a pH=1,0 con 4 mililitros de solución 0,5 M de "TTA" en benceno.

En dos de los ensayos, a y a' (Tabla XLIII) se realizó la reextracción directamente de la fase orgánica con solución de ácido nítrico 2 M, sin lavado previo de la misma. En b y b' se hizo un lavado de la fase orgánica con 10 mililitros de solución nítrica 0,1 M y en c y c'; dos lavados previo a la ~~re~~ reextracción.

El contenido aparente de torio se determinó por la colorimetría con torín.

TABLA XLIII

Ensayo	Uranio agreg. (g)	Equivalente en μ g de torio		
		Sin lavado de la fase acuosa	1 lavado de la fase acuosa	2 lavados de la fase acuosa
a	0,50	5	-	-
b	0,50	-	3,0	-
c	0,50	-	-	0,0
a'	1,00	7	-	-
b'	1,00	-	3,5	-
c'	1,00	-	-	0,0

Los resultados obtenidos demuestran que son necesarios dos lavados con ácido nítrico 0,1 M para eliminar totalmente la influencia del uranio sobre la determinación colorimétrica del torio.

Luego se efectuaron ensayos de extracción sobre soluciones que contenían torio (IV) y uranio (VI); en todos los casos la fase orgánica se lavó dos veces con solución de ~~HNO₃~~ ^{HNO₃} 0,1 M antes de procederse a la retroextracción del torio.

Las recuperaciones, determinadas siempre por colorimetría, fueron satisfactorias, como lo indican los valores en la Tabla XLIV.

TABLA XLIV

Ensayo - Nº	Uranio agreg. (g)	Torio (µg)		Recuperado %
		agreg.	recup.	
1	1,00	10	7	70
2	-	30	28,5	95
3	1,00	30	28	94
4	1,00	50	46,5	93
5	1,00	50	48,5	97
6	-	100	98	98
7	1,00	100	96	96
8	1,00	-	< 1	0

De todo modos, siendo el propósito en este trabajo de tratar de manipular volúmenes pequeños de soluciones, la separación de microcantidades de torio, de cantidades grandes (soluciones concentradas) de uranio (VI) no es satisfactoria si la solución contiene una concentración alta de sales (es algo dificultoso obtener disolución completa en volúmenes escasos); en estas condiciones será necesario separar la mayor parte del uranio en una etapa preliminar (como se indicará más adelante).

Titanio

La posible extracción y posterior interferencia del titanio se estudió utilizando una solución de nitrato de titanio (IV). Para obtener ésta se efectuaron sucesivas precipitaciones con hidróxido de amonio y disoluciones en ácido nítrico partiendo de una solución obtenida por disgregación de óxido

de titanio (IV) con bisulfato, hasta obtener reacción negativa de ión sulfato (bario).

Se efectuaron los ensayos indicados en la Tabla XLV.

TABLA XLV

Ensayo Nº	Titanio agreg. (µg)	Torio (µg)		% Recupe rado
		agreg.	recuperado	
1	100	50	48	96
2	488	50	48	96
3	975	50	45	90
4	975	0	1	0

Se observa que no se produce un efecto significativo con una cantidad de titanio de 0,5 miligramos, en cambio con 1 miligramo de ese elemento presente se produce una pérdida aparente de 10% del torio. Es de hacer notar que el titanio ejerce un efecto depresivo en la determinación colorimétrica de torio.

Bismuto

Como se ha indicado, el bismuto (III) puede ser extraído por el "TTA" de soluciones con valores de pH superiores a 2, y por consiguiente se ensayó su posible influencia.

Para estos ensayos se utilizaron soluciones preparadas por pesada de nitrato de bismuto (III) pentahidratado "Analar". La solución madre contenía 5 miligramos de bismuto por mililitro, en ácido nítrico al 5%; las soluciones más diluidas necesarias se prepararon por dilución de ésta inmediatamente antes de su empleo.

Según la técnica ya descrita se efectuaron extracciones de soluciones que contenían torio y bismuto (III) pH =1. Los resultados obtenidos en cuanto a la recuperación del torio, según se determinaron por colorimetría con "torín", se indican en la Tabla XLVI; de ellos se infiere que 1000 microgramos de bismuto (III) no interfiere en la extracción -colorimetría de 50 microgramos de torio.

TABLA XLVI

Ensayo N°	Bismuto agreg. (μ g)	torio (μ g)		% de recup eración
		agregad.	recuper.	
1	200	20	20	100
2	500	50	48	96
3	500	50	48	96
4	500	50	48	96
5	1000	50	50,5	101

Por otra parte, se tuvo en cuenta el hecho de que en la de terminación colorimétrica de torio con "torín" en presencia de bismuto (III) es importante la influencia de la cantidad de reactivo utilizada (Ver en colorimetría) dado el incremento que produce la presencia del segundo elemento mencionado en el valor de la adsorbancia. Se efectuaron extracciones en la forma habitual, y en los líquidos de reextracción se practicaron determinaciones colorimétricas con cantidades de "torín" variables.

TABLA XLVII

Todos los ensayos con 500 μ g de bismuto

Ensayo N°	Torio (μ g)		ml. de solu ción de "to rín"	Método
	agreg.	recup.		
1	50	50	5	Extracción-colorimetría
2	50	51	10	Extracción-colorimetría
3	0	3	10	Extracción-colorimetría
4	0	5	10	Colorimetría.

Así se pondría eventualmente en evidencia la presencia de bismuto por la mayor absorbancia que se obtendría para las so luciones tratadas con mayor cantidad del reactivo (Ver Tabla XLVII). Los resultados obtenidos señalan que no se produce ex tracción de bismuto, o que esta es despreciable.

Vanadio

Las pruebas realizadas permiten afirmar que hasta 5 miligramos de vanadio (V) no interfieren en la extracción de torio con "TTA"; los resultados se indican en la Tabla XLIX.

TABLA XLIX

Ensayo Nº	Vanadio agreg. (μ g)	Torio (μ g)		% Recup.
		agreg.	recuperado	
1	1000	50	48,5	97
2	2000	50	51,5	97
3	4000	50	48	96
4	5000	50	51,5	97

Cromo Trivalente

Se preparó una solución por disolución de cromo metálico en solución de ácido clorhídrico para ensayar el efecto de este catión. Los resultados obtenidos, que indican que no se produce interferencia dentro de las relaciones de cantidad ensayadas, figuran en la Tabla L.

TABLA L

Ensayo Nº	Cromo (III) agreg. (μ g)	Torio (μ g)		% Recup.
		agreg.	recup.	
1	500	50	50	100
2	5000	50	49,5	99

Cromo hexavalente.

Su posible interferencia se ensayó con solución de dicromato de potasio. De los datos obtenidos se deduce que hasta por lo menos 2 mg de cromo (VI) no molesta en la extracción del torio con "TTA" (Ver Tabla LI).

TABLA LI

Ensayo Nº	Cromo (VI) agreg. (μ g)	Torio (μ g)		% Recup.
		agreg.	recup.	
1	500	50	48	96
2	2000	50	47,5	95

Cobalto

Se ensayó la posible interferencia utilizando una solución de Co Cl_2 en medio nítrico al 5%.

TABLA XLVIII

Ensayo N°	Cobalto agreg. (mg)	Torio (μg)		% recuperado.
		agreg.	recuper.	
1	2,5	50	49	98
2	5,0	50	47	94

Para 50 microgramos de torio y 5000 de cobalto (relación Th/Co: 1/100) se obtuvo una recuperación del 94% (Ver Tabla XLVIII).

Wolframio

TABLA LII

Ensayo N°	Wolframio agre. (μg)	Torio (μg)		Método	Error %
		agregado	recup.		
1	1000	50	22	Extracción y colorimetría	-56
2	1000	50	45	Colorimetría	-10
3	500	50	36	Extracción y colorimetría	-28
4	500	50	49	Colorimetría	- 2
5	250	50	40	Extracción y colorimetría	-20
6	100	50	46	Extracción y colorimetría	- 8
7	50	50	46	Extracción y colorimetría	- 8

Se trabajó con solución de wolframato de sodio. El efecto del wolframio (VI) en la colorimetría del torio es depresivo; por ejemplo se observó que en la determinación de 100 microgramos de torio en presencia de 1000 microgramos de wolframio (VI) se obtenía una lectura de la absorbancia correspondiente a 95 microgramos de torio.

Se probó entonces cuál es la máxima cantidad tolerable de wolframio (VI) antes de la extracción con "TTA".

Los resultados obtenidos (Ver Tabla LII) demostraron que el wolframio interfiere impidiendo la extracción del torio.

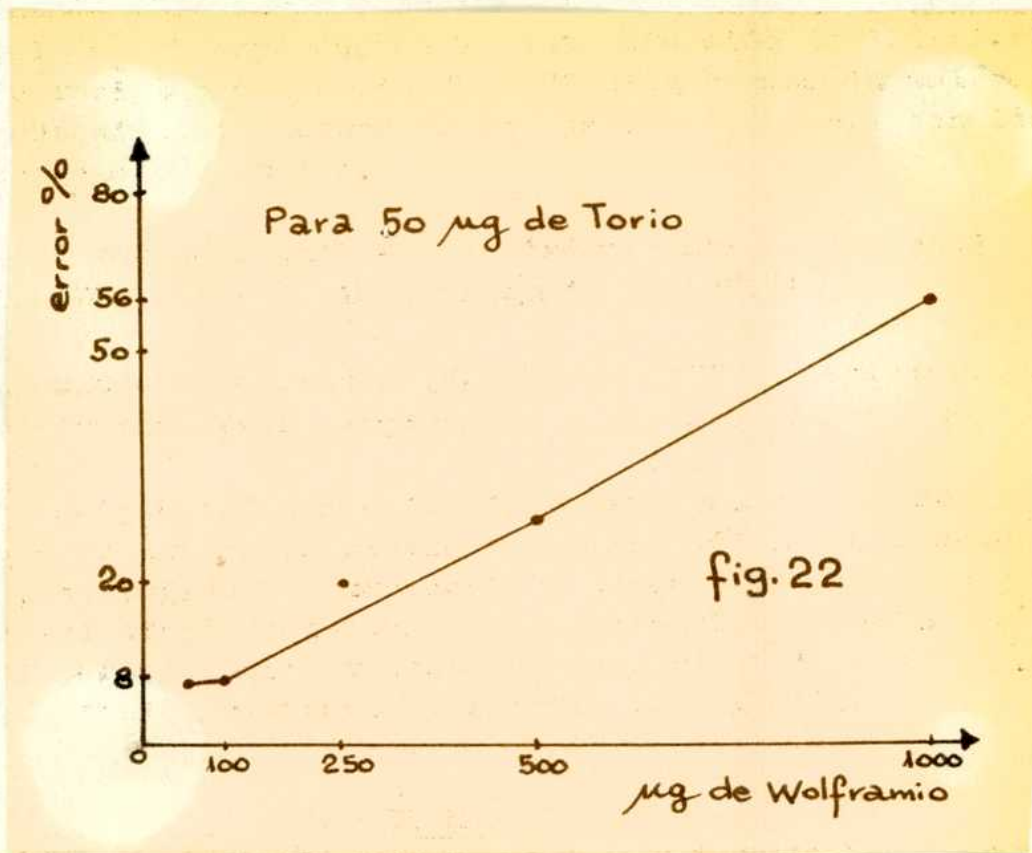
Además se preparó una solución a extraer, con wolframio y fosfato, este último en cantidad tal que sólo, en presencia de torio, no impide su extracción y se comparó el valor obtenido para el torio luego de reextracción (Tabla LIII, ensayo 1) con el obtenido directamente por colorimetría sobre una solución con torio, wolframio y fosfato (ensayo 2).

TABLA LIII

Ensayo N°	Iones agregados	Torio (μg)		Método
		agreg.	recup.	
1	100 μg W 100 μg PO ₄	50	39	Extracción y colorimetría
2	100 μg W 100 μg PO ₄	50	50	Colorimetría directa

En consecuencia el wolframio (VI) constituye una seria interferencia en la extracción del torio con "TTA" actuando como inhibidor; este efecto se exalta si la muestra contiene fosfato.

El error negativo que se produce es aproximadamente proporcional a la cantidad de wolframato presente. (figura 22).



En consecuencia, este elemento deberá ser separado previamente a la etapa de extracción del procedimiento propuesto, en la forma que se indicará más adelante.

Estaño divalente

Se utilizó solución de $\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en solución nítrica al 50%; por dilución antes del uso se obtuvieron soluciones a pH1.

Constituye una seria interferencia en la extracción del torio - 25 microgramos de estaño (II) producen una pérdida de 18% de torio y con 3 miligramos aparece un precipitado. Presumi**ble**mente se forma estaño-tiofencarboniltrifluoroacetato, in soluble en medio nítrico 0,1 M. Los valores experimentales del ensayo de la influencia de este elemento se indican en la Tabla LIV.



TABLA LIV

Ensayo N°	Estaño (II) agreg. (µg)	Torio (µg)		% recup.
		agreg.	recup.	
1	25	50	41	82
2	50	50	41	82
3	100	50	40,5	81
4	3000	50	pp.	-

Tierras Raras

Las tierras raras en general forman quelatos con el "TTA" pudiendo ser extraídos de sus soluciones bencénicas o xilénicas, a pH mayor de 3. Por ejemplo el ytrio se extrae a pH mayor de 6, el yterbio a pH mayor de 3,4, el lantano a pH mayor de 4,5; el escandio en cambio, a pH 1,5.

De ahí que sea tan aconsejable la separación de torio y tierras raras con dicho agente quelante.

Se prepararon soluciones de varios elementos, con drogas A.R. a partir de sus cloruros, nitratos o bien óxidos.

La solución de cerio se preparó por dilución de cloruro de cerio (III) en agua, adición de peróxido de hidrógeno y precipitación en frío, con hidróxido de amonio diluido. Luego se calentó a ebullición aproximadamente 20 minutos.

La sal trivalente pasa a tetravalente en esas condiciones. Se filtró, se lavó y se redisolvió en caliente con solución de ácido nítrico; se determinó la concentración de cerio por gravimetría. Se diluyó para obtener una solución final conteniendo 5 miligramos Ce (IV)/mililitro en ácido nítrico al 5%.

Para estudiar la probable extracción de tierras raras con "TTA" a pH 1, se extrajeron soluciones de las mismas en iguales condiciones que las soluciones de torio. Luego de la extracción con ácido nítrico 2 M, la fase acuosa obtenida se evaporó a sequedad y se calcinó el residuo a óxido hasta peso constante. Los resultados obtenidos fueron indicados en la Tabla LV.

TABLA LV

Elemento agregado y cantidad	miligramos hallados
Lantano (III) 5 mg	0,1
Neodimio (III) 5 mg	0,0
Cerio (IV) 5 mg	0,0

De estos datos es evidente que estos elementos no son extraídos con "TTA" a pH 1, como para interferir en la determinación colorimétrica final del torio.

Por otra parte, se prepararon soluciones para extraer, agregando distintas cantidades de elementos del grupo de las tierras raras a soluciones de torio y se ajustó el pH a 1. Las extracciones y posteriores colorimetrías se realizaron según la técnica habitual.

Los resultados de estos ensayos se indican en la Tabla LVI.

TABLA LVI

Ensayo N°	Elemento ensayado y cantidad	Torio (μg)		% Recup.
		agreg.	recup.	
1	La (III) 2000 μg	50	50	100
2	Ce (IV) 2000 "	"	50	100
3	Nd (III) 2000 μg	"	52	104
4	La (III) 1000 "	"	"	-
	Nd (III) 1000 "	"	52	104
5	Ce (IV) 5 mg	"	48,5	97
6	Ce (III) 5 mg	"	49	98
7	La (III) 5 mg	"	50	100
8	Sc (III) 5 mg	"	52	104

Se observó que el lantano (III), cerio (III)^(IV) no molestan en la extracción hasta por lo menos 5 miligramos de cada catión. Con 2 miligramos de neodimio se produjo un error positivo de un 4%; 5 miligramos de escandio llevan a igual resultado, error mucho menor que el que ocasiona su presencia en una colorimetría no precedida por una extracción (error = (+) 15% en esas condiciones).

Fosfato

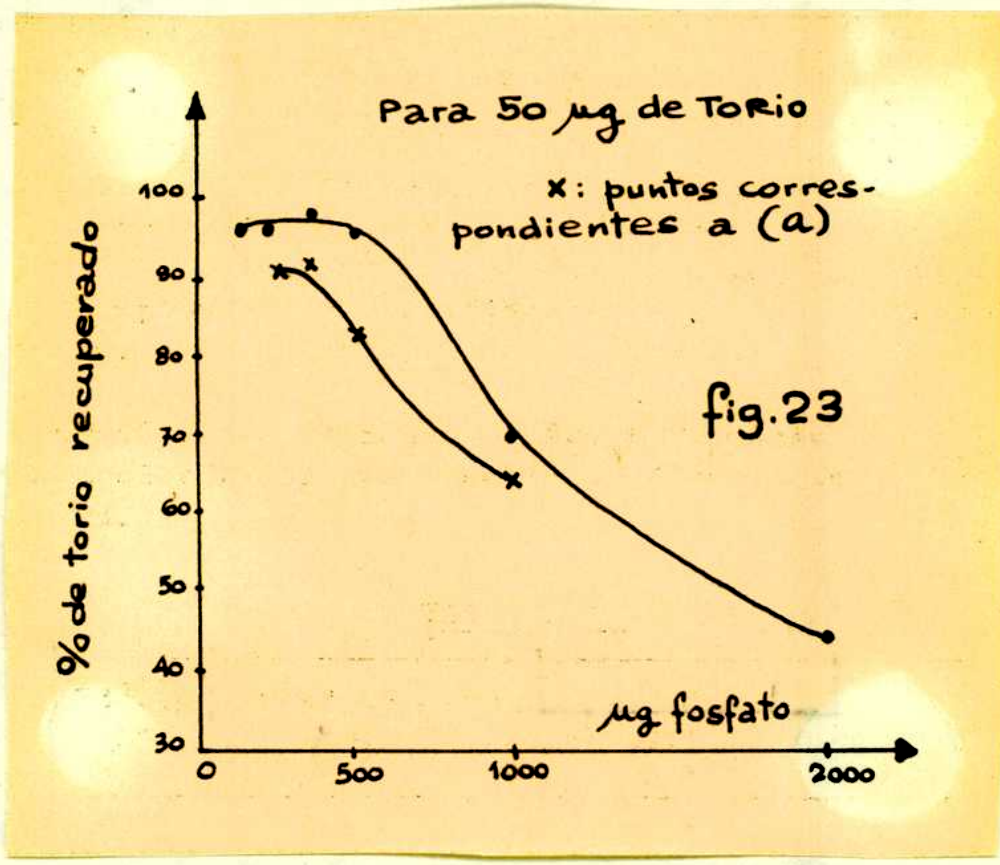
La mayor parte de los concentrados de uranio contienen fosfato. La extracción del torio en presencia del mismo fué estudiada para determinar si es necesario eliminar previamente este anión complejante con el fin de obtener una extracción satisfactoria.

Se trabajó con soluciones de ácido fosfórico y de fosfato di-sódico monohidrónico. Los resultados figuran en la Tabla LVII y figura 23.

TABLA LVII

Ensayo Nº	Fosfato agreg. (µg)	Torio (µg)		% Recup
		agreg.	recup.	
1	2000	100	58	58
2	2000	50	22	44
3	1000	"	35	70
4	1000 (a)	"	32	64
5	500	"	48	96
6	500 (a)	"	42	84
7	350	"	49,	98
8	350 (a)	"	46	92
9	200	"	48	96
10	200 (a)	"	45	90
11	100	"	48	96

(a) con solución de $\text{PO}_4 \text{HNa}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$



Se observa en los datos anteriores que la extracción del torio puede ser aplicada eficientemente solamente cuando la concentración del fosfato no exceda de 500 μg en 10 mililitros de solución, es decir aproximadamente 5×10^{-4} M.

Sulfato

Existe una tolerancia mucho mayor para el sulfato que para el fosfato. Se extrajeron soluciones que contenían torio y sulfato y otras con sulfato solamente.

Los resultados obtenidos figuran en la Tabla LVIII.

TABLA LVIII

Ensayo Nº	Sulfato (a) agreg. (mg)	Torio (μg)		% Recup.
		agregado	recuperado	
1	1	-	-	
2	1	15	16	106
3	5	-	< 1	
4	5	15	15	100
5	10	-	1	
6	10	15	15,5	103
7	10	20	19	95
8	10	50	49	98
9	50	-	12	
10	50	50	22	44
11	500	50	15	30

(a) Como sulfato de sodio.

Por los datos anteriores se concluye que hasta por lo menos 10 miligramos de ión sulfato no interfieren en la extracción del torio.

D) ESTUDIO DE LAS ETAPAS DE SEPARACION Y PURIFICACION PREVIAS A LA EXTRACCION CON "TTA"

El objeto de este trabajo es el de desarrollar un método de determinación de torio (habitualmente presente sólo en microcantidades) en concentrados de uranio. La composición generalmente compleja de las muestras hará necesario efectuar la separación de numerosas interferencias para obtener una buena especificidad. Por otra parte, desde el punto de vista de la aplicación práctica, la mencionada separación deberá poder efectuarse en el menor número de etapas posibles.

Siendo el uranio el componente más abundante es evidente que será conveniente y aún necesario separarlo en su mayor parte, previamente a la extracción con "TTA", evitando pérdidas de torio, Para ello se efectuaron los siguientes ensayos para decidir luego que etapas separativas se aplicarán en definitiva.

- I) Solubilización y eliminación de elementos destilables.
- II) Precipitación con hidróxido-peróxido.
- III) Precipitación con hidróxido de amonio.
- IV) Precipitación con ácido oxálico.
- V) Precipitación y extracción con cupferrón
- VI) Precipitación con iodato de potasio.

I) SOLUBILIZACION Y ELIMINACION DE ELEMENTOS DESTILABLES

La mayoría de los compuestos de uranio se disuelven en ácido nítrico.

Como los concentrados utilizados en el presente trabajo contienen por lo general sílice, fué conveniente tratar la muestra directamente en cápsula de platino, con la cantidad de ácido nítrico necesaria para disolverla, y a continuación someter la misma a una destilación ácida con ácido fluorhídrico y gotas de ácido sulfúrico, con calor suave primero y luego sobre plancha calefactora hasta desprendimiento de vapores sulfúricos abundantes. Se repitió el calentamiento con algunos mililitros de ácido clorhídrico y se prosiguió nuevamente

hasta vapores sulfúricos, (eliminación de arsénico, antimonio, estaño, etc.). Después de enfriar se agregaron 4-5 mililitros de ácido nítrico, necesarios para disolver, ayudando con calentamiento. Se diluyó con algunos mililitros de agua (Nota I). Si la solución aparecía perfectamente límpida, se daba por terminado el ataque de la muestra, transvasando la misma a un tubo de centrifuga de las dimensiones indicadas anteriormente. En caso contrario, aún si la solución presentaba sólo una ligera turbidez (o un leve precipitado pulverulento), se procedía en la forma que se indica a continuación. En efecto, en este caso se corre el riesgo de que parte del torio quede adsorbido en el insoluble. Para recuperarlo se procedió a filtrar la solución por papel de poro fino y lavar el precipitado con pocos mililitros de agua ("filtrado 1").

El precipitado ("precipitado 1") contenido en el papel de filtro se calcinó en la cápsula de platino original, se fundió con carbonato de sodio. El producto de la fusión se desintegró con algunos mililitros de agua calentando para favorecer la disolución, se filtró por papel de poro fino lavando la cápsula y el papel de filtro varias veces con agua agregando estos filtrados al "1"; se neutralizó cuidadosamente con ácido nítrico.

En esta forma se obtuvo una solución del concentrado de uranio, libre de la mayor parte del circonio que quedó insoluble en el último residuo ("precipitado 2") (se verificó que en efecto se trataba de este elemento por medio de un ensayo cualitativo con alizarina -S). Este residuo se desecha habitualmente en el curso del análisis, dado que no contiene una cantidad de torio "detectable". En efecto, esto se verificó de la manera siguiente:

El precipitado "2" se calcinó. El producto obtenido se sometió a una fusión alcalina con hidróxido-peróxido de sodio, en cápsula de oro, se trató con algunos mililitros de agua, calculando que la concentración final de hidróxido fuera aproximadamente 0,5 M.

NOTA I: En ensayos anteriores se comprobó que si al llegar a esta etapa la solución presentaba un insoluble, este se debía a la presencia de circonio y fosfato (análisis espectrográfico del residuo) que precipitaban en ese medio.

Como el insoluble ahora observado era muy escaso, se agregó gotas de una solución de hierro (unos 3 mg de hierro (III)) como portador, agitando continuamente. Se centrifugó, lavó y el insoluble obtenido se disolvió en ácido nítrico 8 M y se precipitó con iodato de potasio-ácido oxálico; luego se extrajo con "TTA" y se desarrolló el color con "torín". No se detectó torio.

NOTA: La aplicación y validez de las técnicas acá mencionadas para el análisis de este residuo se discuten más adelante.

II) PRECIPITACION CON HIDROXIDO-PEROXIDO

Este medio de separación ofrece la ventaja de eliminar, o por lo menos, reducir en su mayor parte la concentración de elementos interferentes que se mantienen solubles. Con la precipitación hidróxido-peróxido de sodio, se solubilizan principalmente, uranio, titanio, vanadio, tungsteno, niobio, tantalio, molibdeno y platino, y entre otros los aniones sulfato, fosfato, ioduro, bromuro y fluoruro.

Ya que la peroxidación ofrecía la posibilidad de separar especialmente el uranio, se trató de aplicarla para el análisis de concentrados de uranio. Para ello, se optó por seguir la técnica utilizada por R. Vanossi (12) que ofrece, operando en semimicroescala, una recuperación cuantitativa de microgramos de torio (probada en presencia de hasta 10 mg de cualquier elemento solubilizable por el hidróxido sódico).

El procedimiento en rasgos generales consiste en agregado de hidróxido de sodio hasta alcalinidad no superior a 0,5 M; si no se hubiera producido precipitado, o éste fuera muy escaso, agregar 1-4 mg de hierro (III) como portador, con continua agitación; separación del insoluble y lavado del mismo (con agua y con solución de hidróxido de sodio 0,02 M) por centrifugación; agregando al precipitado, de unos cg de peróxido sódico, calentamiento suave, y disolución con ácido clorhídrico en caliente. Si persistiera un insoluble, repetir este proceso de alcalización con hidróxido de sodio aproximadamente 0,5 M y coprecipitación con hierro seguido de peroxidación.

Se realizaron ensayos con soluciones que contenían 50 microgramos de torio y 0,5 g de uranio (VI).

La aplicación práctica fué dificultosa pues para mantener soluble el uranio presente, luego del agregado de hidróxido-

peróxido de sodio y ajustar la concentración de hidróxido a 0,5 M, es necesario aumentar considerablemente el volumen de la solución, debiéndose continuar trabajando en macro-escala, (por ejemplo hasta más de 1 litro). Es decir que el procedimiento, que evidentemente es valioso para la separación de miligramos, resulta por lo menos incómodo cuando se lo quiere extender, como en este caso, para separar una mucho mayor cantidad (0,5 -1,0 g) de uranio.

Por esta razón, no se incluirá la peroxidación como etapa separativa del uranio y otros elementos, en la marcha que se propone en este trabajo.

III) PRECIPITACION CON HIDROXIDO DE AMONIO

Se resolvió utilizar este medio para eliminar o por lo menos reducir la concentración de ciertos elementos interferentes.

Se ensayó con un volumen de solución de 20-30 mililitros que contenía aproximadamente 0,5 gramos de uranio (como nitrato de uranio) y 50 microgramos de torio. Se realizó la precipitación en caliente con el agregado de aproximadamente 1 gramo de nitrato de amonio e hidróxido de amonio gota a gota y con agitación hasta débil exceso de éste último. El abundante precipitado de diuranato de amonio arrastra todo el torio presente (Nota I). Se separó por centrifugación decantando la fase líquida. Se lavó 2-3 veces con solución diluida de nitrato de amonio. El precipitado se disolvió en ácido nítrico a ebullición quedando listo para una etapa posterior.

Nota 1: Para controlar el arrastre total del torio por el uranio (que actuaría como portador) se sometieron las fases líquidas limpiadas decantadas a una nueva precipitación con hidróxido de amonio, esta vez con el agregado de 2 miligramos de hierro (III) como portador. El procedimiento seguido fué similar al anterior: centrifugación, decantación de la fase líquida y lavadas del insoluble. Finalmente se disolvió éste en ácido nítrico 0,1 M (controlando el pH a 1) y se extrajo con "TTA" en la forma habitual (teniendo en cuenta ya que la extracción puede hacerse en presencia de esa cantidad de hierro, sin inconvenientes). La determinación colorimétrica final se hizo con "torín" y no se detectó torio. En consecuencia se admite que todo el torio de la solución original permanece en el insoluble junto con el uranio.

Con esta precipitación se eliminan o disminuirían principalmente: cromo, arsénico, plata, cobre, vanadio, wolframio, alcalino-térreos y sulfato y fosfato en su mayor parte.

IV) PRECIPITACION CON ACIDO OXALICO

La técnica de trabajo adoptada (12) consiste en precipitar oxalato de torio con calcio como portador.

La solución 0,5 M en ácido clorhídrico se trata con 0,01-0,02 gramos de peróxido de sodio y 0,5-0,8 gramos de ácido oxálico (para un volumen de 10 mililitros). Se calienta cuidadosamente a ebullición suave hasta disolución. Si en esta etapa aparece un abundante insoluble, se lo separa por centrifugación, se lava dos veces con pocos mililitros de agua que se agregará al líquido principal (reservar el precipitado). Se agrega a la solución 5-10 miligramos de ión calcio (como nitrato o cloruro). Si hay precipitado u opalescencia se redissuelve con gotas de ácido clorhídrico y calentando; se agregan 1 o 2 gotas de solución de azul de timol (en solución alcohólica al 0,10 %) y luego se añade gota a gota, lentamente y agitando continuamente solución de hidróxido amónico 3-4 M hasta débil viraje (al rojo) del indicador (pH 2,4-2,8). Se agita enérgicamente y se deja enfriar. Se centrifuga, separa el líquido sobrenadante y el precipitado se lava dos veces con unos mililitros de agua destilada cada vez.

Si se cree necesario, se puede repetir la coprecipitación en el filtrado original y líquidos de lavado, previa acidificación y agregado de unos 5 miligramos de calcio. El precipitado de oxalatos se trata con 0,5-1 mililitros de ácido perclórico. Se calienta hasta aparición de vapores perclóricos, se agrega luego gotas de ácido nítrico lavando las paredes del tubo y se continúa calentando hasta total oxidación y obtención de un residuo apenas húmedo. Se repite el tratamiento oxidante para asegurar la total eliminación del ácido oxálico.

Los primeros ensayos (1 y 2, Tabla LIX) se efectuaron con soluciones puras de torio. El residuo perclórico se diluyó y el pH de esta solución se reguló a ca. 0,5 con ácido nítrico,, se efectuó el desarrollo colorimétrico con torín y determinaron las absorbancias. Se obtuvieron recuperaciones de 86-90%.

TABLA LIX

Ensayo Nº	Muestra	Torio (μg)		Método	Recup. %
		agreg.	recuper.		
1	-	50	43	ppción oxál. y colorimet.	86
2	-	50	45	íd. anterior	90
3	uranio 0,5 g	50	39	íd. anterior	78
4	uranio 0,5 g	50	35	ppción oxál. extrac. con "TTA" y colo rimetría.	70
5	uranio 0,5 g	50	34	íd. anterior	68
6	uranio 0,5 g circonio 100 μg hierro 2 m.g wolframio 100 μg	50	31	íd. anterior	62
7	uranio 0,5 g	50	42 (a)	íd. anterior	84
8	uranio 0,5 g	50	43(b)	íd. anterior	86
9	Conc. 0,5 g	50	42	Disolución. Ataque del re siduo; precipi tación con hi dróxido de am onio;	84
10	Conc. 0,5 g	50	39	ppción oxálica extracción con "TTA" y color.	78

(a) 34 μg de torio determinados en el primer precipitado de oxalato, y 8 μg en el segundo.

(b) 37 y 6 μg de torio determinados en el primer y segundo precipitado de oxalato, respectivamente.

Los siguientes (3 y 4) se efectuaron con agregado de 0,5 gramos de uranio; en uno se realizó luego de la precipitación oxálica, una colorimetría directa, en otro, el residuo, luego de llevar a pH 1, se extrajo con "TTA" y luego se efectuó colorimetría con torín. Los resultados obtenidos fueron bajos, especialmente en el segundo caso (lo que indicaría retención de uranio en el precipitado de oxalatos que se elimina en la extracción con "TTA").

Se repitió el procedimiento del ensayo anterior con agregado de otros elementos y nuevamente los datos fueron poco satisfactorios (ensayos 5 y 6).

En los ensayos siguientes (7 y 8) se repitió la coprecipitación del torio en los líquidos filtrados (a los que se adicionaron los líquidos de lavado), previa acidificación del medio y agregado de calcio como portador, Los resultados obtenidos indican un bajo rendimiento.

Los ensayos Nº 9 y 10 se efectuaron sobre el producto de la disolución de un concentrado de uranio, al que se adicionó 50 microgramos de torio. En ambos casos se realizó una destilación con ácidos nítrico, perclórico y sulfúrico; el residuo insoluble se disgregó e incorporó a la solución principal. Se precipitó con hidróxido de amonio (como se indicó en D II). El precipitado de hidróxidos se disolvió en ácido clorhídrico y precipitó con ácido oxálico. Se repitió la precipitación con oxálico en los líquidos decantados pero los residuos obtenidos, luego de someterlos al tratamiento oxidante con ácido perclórico, se juntaron y se extrajeron con "TTA" previa regulación del medio a la acidez adecuada y finalmente se efectuó colorimetría con torín. Los resultados obtenidos, indican en todos los casos una muy baja eficiencia para la recuperación, razón por la cual la etapa de precipitación de torio como oxalato, cuyo objetivo fundamental sería su separación de la mayor parte del uranio, fué desechada.

Estos resultados, anormales en cierto modo, pueden explicarse a) por el arrastre de algo de uranio en el precipitado de oxalato de calcio (esto conduce a error por exceso) y b) por la dificultad en la regulación del pH óptimo para la precipitación (el viraje del indicador azul de timol no fué nítido, enmascarado por el amarillo del uranio); el error por defecto introducido por esta causa, si bien puede ser variable, compensa con creces al anterior.

V) PRECIPITACION Y EXTRACCION CON CUPFERRON

La extracción de cupferratos a determinada acidez, permite la eliminación de interferencias, y al mismo tiempo variando luego la acidez del medio, se puede precipitar y extraer el torio; esto significa una doble purificación.

Las precipitaciones con cupferrón habitualmente se efectúan en medio ácido; a la acidez en que se trabajó (la fase acuosa 4-5 M en ácido clorhídrico) pueden eliminarse una serie de elementos (caso del circonio en especial) o por lo menos puede disminuirse significativamente su concentración.

La técnica utilizada (12) consiste en precipitar cupferratos a partir de solución 4 M en ácido clorhídrico con solución de cupferrón al 2% y extraer éstos con acetato de etilo (más eficaz que el cloroformo por alcanzarse los equilibrios más rápidamente; loc. cit.). En la fase acuosa (lavada) se regula la acidez de modo que ésta sea 0,05 M, y a continuación se precipita y extrae siempre con acetato de etilo - el cupferrato de torio.

Los primeros ensayos, realizados con soluciones puras de torio, permitieron obtener recuperaciones de 93-95%. Sin embargo, en presencia de 0,5 gramos de uranio (o de uranio y circonio) la recuperación ya no fué satisfactoria.

Se determinó entonces el contenido en torio de la fase acuosa final que queda luego de la extracción del cupferrato de torio.

En estos casos se procedió a evaporar la fase líquida, destruir materia orgánica, regular el medio para extraer con "TTA" y determinar el torio espectrofotométricamente con torín. Los datos obtenidos figuran en la Tabla LX.

Por los resultados expuestos el procedimiento de extracción con cupferrón fué abandonado por no ser eficiente para la separación del torio en presencia de gran exceso de uranio.

TABLA LX

Ensayos Nº	Elementos agregados	TORIO (µg)		Deten. en la fase acuosa residual
		agregado	recuperado	
1	Uranio 0,5 g	50	42	9
2	Uranio 0,5 g Circonio 200 µ g	50	39	8

VI) PRECIPITACION CON IODATO DE POTASIO

El iodato de potasio usado en la precipitación del torio es un agente de purificación importante puesto que con el empleo de coprecipitantes (para trazas) se obtiene una eficiente recuperación de dicho elemento, además de eliminar del medio una gran cantidad de interferencias que se separan solubles (ver Introducción).

Los ensayos fueron efectuados con el empleo de mercurio (I) como portador, que da un iodato muy poco soluble en las condiciones experimentales, con la ventaja, sobre otros coprecipitantes, de poder ser eliminado fácilmente por volatilización como cloruro - bromuro de mercurio, sin producir pérdidas por arrastre del torio.

El procedimiento primeramente seguido (12) fué el de tratar 4-6 mililitros de la solución de torio (a temperatura ambiente) de concentración nítrica 8 M, con el mismo volumen de solución de iodato de potasio (0,25 M). Luego se agregó solución de nitrato de mercurio (I) (un total del orden de 50-60 miligramos) muy lentamente, gota a gota y con agitación continua, la precipitación se inició después de agregadas las primeras gotas. Después de agitar 1-2 minutos se separó el insoluble por centrifugación y se lavó con solución de ácido nítrico-iodato, de aproximadamente la mitad de las concentraciones de ambos con respecto al medio en que se realizó la precipitación; y finalmente con unos mililitros de agua. La disolución del precipitado obtenido y posterior volatilización del mercurio se realizó con ácido

perclórico y mezcla de ácidos clorhídrico y bromhídrico, calentando cuidadosamente con soplado, para eliminar los compuestos mercurícos, hasta desprendimiento abundante de vapores perclóricos y luego obtención de un residuo justo seco. Este residuo se disolvió en ácido nítrico regulándose el pH a aproximadamente 0,5; y con el agregado de torín se realizó la colorimetría según la técnica ya establecida.

Los resultados, para soluciones puras de torio fueron satisfactorios por su eficiente recuperación. (TablaLXI, ensayos 1 y 2).

Como el objeto de esta etapa era el de separar principalmente la mayor cantidad de uranio, y además otros elementos que no fueran eliminados anteriormente, se trató de introducir alguna modificación para mejorar y hacer más selectiva la separación.

Así se ensayó operar en presencia de peróxido de hidrógeno (15) que disminuye considerablemente la precipitación de titanio, niobio y tantalio, cuando se lo usa sin exceso (pues mayores cantidades de 0,5 mililitros de solución al 30% para el volumen -50 mililitros- con que acá se trabaja, podrían precipitar peróxido - compuestos de circonio). Para evitar la descomposición catalítica del peróxido (especialmente en presencia de cerio, que en nuestro caso no se puede separar anteriormente) se aconseja utilizar solución de oxina. Es interesante acotar que el método seguido por Grimaldi y col. utiliza tartárico para disminuir la coprecipitación de circonio, wolframio, escandio y bismuto; pero el mismo tiene un efecto retardador en la precipitación del iodato; por esta razón estos autores aconsejan dejar estacionado 45 minutos el precipitado antes de filtrar.

Se efectuaron otros 3 ensayos sobre soluciones puras de torio aplicando la técnica utilizada por Grimaldi.

El medio era aproximadamente 0,9 M en ácido nítrico con 3 mililitros de solución de peróxido de hidrógeno al 3%, 1 mililitro de solución de oxina (0,5 % en ácido nítrico 1+99), 5 mililitros de solución de ácido α -tartárico al 60%, 10 mililitros de solución de iodato de potasio al 6%, 5 mililitros de solución de nitrato mercuríco (de 1 miligramo OHg/ml), en un volumen de aproximadamente 50 mililitros.

Las variantes introducidas fueron:

Ensayo N° 3: precipitación de iodato de torio según técnica, agitación y estacionamiento del precipitado 45 minutos a 4-5°C.

Ensayo N° 4: precipitación de iodato de torio, agitación 5 minutos y luego estacionamiento a temperatura ambiente durante una hora.

Ensayo N° 5: precipitación como los anteriores y luego estacionamiento durante 24 horas a 4-5°C. (Estos ensayos se realizaron en vaso de precipitación).

Los tres ensayos que contenían 50 microgramos de torio cada uno, se filtraron y lavaron varias veces con 25-30 mililitros de solución de lavado helada (60 mililitros de ácido nítrico, 6 mililitros de peróxido de hidrógeno al 30% y 200 mililitros de iodato de potasio al 6%, llevado a un litro). Se redisolviéron con ácido clorhídrico caliente (1+1), se agregó ácido perclórico y se evaporó hasta residuo casi seco. Como en los casos anteriores, el torio se determinó con torín luego de disolución nítrica del residuo.

En estos casos es evidente el efecto de la temperatura; el resultado sólo es satisfactorio en el ensayo N° 5 pero éste requiere un lapso exagerado para que la precipitación sea total. Las pérdidas grandes de los ensayos 3 y 4 son atribuibles al efecto inhibitor del ácido tartárico sobre la precipitación.

TABLA LXI

Ensayo N°	TORIO (μg)		Método aplicado	Error %
	agregado	recuperado		
1	50	51	(12)	+ 2
2	50	50,5	(12)	+ 1
3	50	40	(15) (a)	- 20
4	50	20	(15) (a)	- 60
5	50	50	(15) (a)	0

(a) Con las modificaciones indicadas en el texto.

Se decidió no efectuar la adición de ácido tartárico en los ensayos siguientes, y aumentar la concentración de ácido nítrico, agregando además uranio para verificar su separación.

En el ensayo N° 6 (Tabla LXII) se trabajó en las siguientes condiciones: la solución de torio y uranio contenida ahora en el tubo de centrífuga se calentó y evaporó hasta residuo húmedo. Se agregaron 4 mililitros de ácido nítrico 8 M calentando hasta disolver. Se enfrió. Se agregaron 0,3 mililitros de peróxido de hidrógeno (al 30%) y 0,5 mililitros de solución de oxina (0,5 gramos en 100 mililitros de ácido nítrico al 1%). Después de mezclar bien se agregó lentamente 4 mililitros de solución de iodato de potasio al 6% y luego, gota a gota y con agitación continua, solución de nitrato de mercurio (50 miligramos de mercurio (I)). Se continuó la agitación aproximadamente 5 minutos y luego se separó el insoluble por centrifugación. Los lavados del mismo se efectuaron dos veces con unos 10 mililitros cada vez de solución de lavado (10 mililitros de ácido nítrico 8 M + 10 mililitros de iodato de potasio al 6% que se llevaron a 40 mililitros con agua destilada), y una vez con agua para separar el exceso de iodato. El insoluble obtenido se sometió al tratamiento con 0,5 mililitros de ácido perclórico en caliente hasta eliminar el agua y luego con mezcla de ácidos clorhídrico y bromhídrico (conc.) calentando con soplado para eliminar el cloruro-bromuro de mercurio; se repitió esta última etapa y se terminó con la evaporación a vapores perclóricos hasta obtener el residuo seco, que presentaba un color amarillento. El mismo se disolvió en ácido nítrico llevando a pH óptimo para la colorimetría con torín. Del dato de absorbancia se puede concluir que probablemente sea la presencia de algo de uranio la que produjo un error positivo de 6%.

Esto se confirma porque si en lugar de efectuar directamente la colorimetría sobre el residuo del precipitado del iodato éste se somete a una etapa adicional de purificación por extracción con "TTA" (ensayo N° 7) se obtiene un error ahora por defecto. En el ensayo siguiente (N° 8) la solución - que contiene además circonio - se precipitó con iodato en la forma ya descrita, pero los líquidos sobrenadante y de lavados se sometieron a una precipitación adicional. Ambos precipitados se unieron y luego de la eliminación del mercurio se purificó el torio por extracción con "TTA" y se determinó por colorimetría. El resultado obtenido es aceptable. Finalmente se efectuó un ensayo (N° 9) en las mismas condiciones anteriores pero adicionando

5 mililitros de solución de ácido tartárico al 60% antes de precipitar con iodato; vuelve a observarse que actúa retardando la precipitación.

TABLA LXII

Ensayo N°	Elementos agregados y cantidad	Torio (μg)		Condiciones	Error %
		agregado	recuperado		
6	uranio 0,5g	50	53	precipitación con iodato y colorimetría con torín.	+6
7	uranio 0,5g	50	48	precipitación extracción con "TTA" y colorimetría con torín	-4
8	uranio 0,5g circonio 100 μg	50	49	precipitación (líq. principal y filtrados), extracción y colorimetría.	-2
9	uranio 0,5g circonio 100 μg	50	45	precipitación con ácido tartárico + iodato, extracción con "TTA" y colorimetría con torín.	-10

Del conjunto de estos ensayos puede concluirse que la precipitación con iodato de potasio en las condiciones de las experiencias 7 y 8 es un medio eficaz para separar la mayor parte del uranio. En presencia de ácido tartárico, y sin dejar estacionar el precipitado, se obtienen resultados erróneos por defecto.

Por otra parte, siendo el ácido oxálico un complejante de varios elementos (circonio, uranio, niobio, tantalio, etc.) (13) se ensayó el efecto de su inclusión en las experiencias siguientes, con el objeto de separar solubles dichos iones interferentes.

Se preparó una serie de 7 ensayos (Tabla LXIIIN° 10 al 16).

Las condiciones de precipitación fueron las siguientes: la muestra, reducida a residuo seco, se disolvió en 4 mililitros de ácido nítrico 3 M calentando. Ya fría se agregó 0,3 mililitros de peróxido de hidrógeno al 30%, 0,5 mililitros de oxina, 5,0 mililitros de solución de iodato de potasio al 6% y 0,5 mililitros de ácido oxálico al 10%. Se agitó, se llevó aproximadamente a un volumen de 20 mililitros con agua destilada y luego se agregó, gota a gota, y agitando, 1,25 mililitros de solución de mercurio (de 40 miligramos Hg(I)/ml). Se agitó unos minutos y se separó el insoluble por centrifugación. Se lavó dos veces con 10 mililitros de solución de lavado (para 100 mililitros de solución de lavado, 10 mililitros de solución de iodato de potasio al 6% y 10 mililitros de ácido nítrico 9 M; en el momento de usar se adicionó al lavado una gota de solución de ácido oxálico), y una vez con agua. El residuo se trató con ácido perclórico y mezcla clorhídrico-bromhídrico como las anteriores.

En particular para cada ensayo:

En el N° 10: se efectuó precipitación iodato-oxálica y en el residuo perclórico, colorimetría con torín.

En el N° 11: precipitación iodato-oxálica, y el residuo se extrajo con "TTA" previamente a la colorimetría.

En el N° 12 y 13: precipitación iodato-oxálica, extracción con "TTA" y colorimetría con torín.

En el N° 14: precipitación iodato-oxálica y colorimetría con torín.

En el N° 15: precipitación con iodato pero omitiendo el agregado de ácido oxálico y colorimetría con torín.

En el N° 16: precipitación iodato-oxálica, extracción con "TTA" y colorimetría con torín.

TABLA LXIII

Ensayo Nº	Elementos agregados	Torio (μg)		Condiciones y observaciones	Error %
		agreg.	recuper.		
10	—	50	51	Pp. i. o. (X)	+ 2
11	—	50	49	Pp. i. o. y extracción con "TTA" Colorim.	- 2
12	uranio 0,4g	50	49	Pp. i.o., ex- tracción con "TTA". Colori- metría.	- 2
13	circonio 1000 μg	50	54	Pp. i.o., ex- tracción con "TTA". Colorim.	+ 8
14	circonio 1000 μg	50	pp.	Pp. i.o., y co- lorimetría.	—
15	uranio 0,4g circonio 1000 μg	50	—	Pp. iodato. Fa- ses muy emulsio- nadas al extraer "TTA".	—
16	uranio 0,45g circonio 500 μg	50	48	Pp. i.o., extrac- ción con "TTA". Colorimetría	- 4

(X) pp. i.o.: precipitación iodato-oxálica.

De los resultados obtenidos se deduce que las condiciones elegidas para la precipitación iodato-oxálica son óptimas para obtener una eficiente recuperación del torio con una buena separación del uranio (componente de mayor concentración) y eliminación de hasta 500 μg de circonio; la eficacia de la acción del óxálico se observa por comparación con el ensayo Nº 15 donde la precipitación se efectuó en ausencia del mismo y fué imposible realizar la extracción con "TTA" por la emulsión formada en ambas fases.

Siendo el wolframio una interferencia crítica en la extracción con "TTA" se ensayó su posible separación por precipitación iodato-oxálica. Las condiciones de acidez, concentración de reactivos, etc., fueron los de los ensayos que figuran en la Tabla LXIV. También se efectuaron ensayos de separación de otros elementos presentes en mezclas sintéticas, siguiendo esta misma técnica. Los datos obtenidos figuran en la Tabla LXV

TABLA LXIV

Ensayo Nº	Elementos agregados	Torio (µg)		Error %
		agregado	recuperado	
17	wolframio (VI), 100 µg	50	50	0
18	wolframio (VI), 500 µg	50	50	0
19	chromo (VI), 300 µg	50	49	-2
20	hierro(III) 1 mg chromo (VI) 300 µg wolframio (VI) 300 µg vanadio (V) 500 µg	50	46.5	-7
21	uranio (VI) 0,4 g circonio (IV) 500 µg fosfato 200 µg	50	47	-6
22	uranio (VI) 0,45 g molibdeno (VI) 300 µg (a) lantano (III) } cerio (IV) } 200 µg neodimio (III) } itrio (III) } c/u (a)	50	47	-6

(a) El Ce (IV) se reducirá por el peróxido de hidrógeno agregado.

Los resultados obtenidos justifican la inclusión, como etapa separativa previa a la extracción con "TTA", de la precipitación iodato-oxálica.

Se verificó además la posible influencia, sobre la precipitación del iodato del torio, de la presencia de sales de amonio. Esto toma especialmente en cuenta el hecho de que en el análisis real de un concentrado de uranio se efectuará en primer término una precipitación con hidróxido de amonio y la solución que proviene de redissolver con ácido clorhídrico y que se someterá a la separación con iodato contendrá una cantidad importante de sales de amonio. Se prepararon soluciones sintéticas conteniendo 0,50 gramos de uranio (VI) y 50 μg de torio, Una de ellas se precipitó con hidróxido de amonio y la otra con hidróxido de potasio. Luego de disolver con ácido nítrico se precipitaron los iodatos, etc., obteniéndose respectivamente 50 y 49 μg de torio; ésto indica que no se produce error por la presencia de las sales de amonio (ni, comparativamente, por la de sales potásicas) que se formarían normalmente en un proceso analítico.

Finalmente deberá tenerse en cuenta que, en una separación con iodato, deberá estar ausente el ión cloruro (incompatible con el mercurio (I) que se utiliza como portador).

"METODO ANALITICO PROPUESTO
Y SU ENSAYO"

METODO ANALITICO PROPUESTO Y SU ENSAYO

En base a los ensayos experimentales realizados se elaboró un método para la determinación de torio en compuestos de uranio, y en especial en sus concentrados. Estos productos contienen una cantidad de uranio que varía entre el 70 y 90 % (expresada como el óxido de uranio (VI) y IV) (U_3O_8)), y se obtienen por precipitación ya sea con amoníaco u otros álcalis (hidróxidos de sodio, magnesio, calcio). En ellos el uranio se encuentra fundamentalmente en estado de valencia VI, aunque es dudoso que forme una especie química pura (mezclas más o menos complejas de diuranato, trióxido hidratado, etc). Contiene además cantidades variables de agua, sílice, sulfato (generalmente como sulfato de calcio), fosfato, hierro, aluminio, vanadio, circonio, arsénico, cobre, molibdeno, a veces fluoruro, y en menores proporciones, cloruro, cromo, manganeso, etc. Naturalmente no se puede admitir a priori la ausencia de alguno de los elementos citados o de otros, lo que en general significa que las muestras son de naturaleza compleja y, a veces, variable.

El método que se propone comienza por un ataque ácido (níttrico) seguido por una volatilización de la sílice con ácidos fluorídrico y sulfúrico. El residuo, que casi siempre estará formado por fosfatos (especialmente de circonio), y que contendrá una porción importante de torio, se somete a una disgregación con carbonato de sodio y posterior lixiviado con agua. El insoluble ahora obtenido se deshecha (como se indicó este residuo no contiene torio).

La solución, habiéndose eliminado sílice y fluoruro, se somete a una precipitación con hidróxido de amonio (eliminación parcial de sulfato y fosfato). El insoluble se disuelve en ácido nítrico y la concentración de éste se regula a 2M para precipitar el iodato, Esta precipitación se efectúa, como se indicó en la parte experimental, en presencia de peróxido (complejamiento de titanio, niobio, tantalio, etc.), 3-quinolinol (para preservar la descomposición catalítica del agua oxigenada) y ácido oxálico (efecto complejante ya discutido) y con mercurio (I) como coprecipitante.

El iodato se separa y lava, se trata con mezcla de ácidos perclórico, clorhídrico y bromhídrico (eliminación del mercurio) y el residuo de esta operación se disuelve en ácido nítrico.

Ahora se regula el pH a 0,1 para proceder a la extracción con "TTA" (solución bencénica 0,5 M). El torio se retroextrae de la fase orgánica con ácido nítrico 2 M y se determina colorimétricamente con torín.

Todas las operaciones se efectúan con volúmenes relativamente pequeños y en general se opera en tubos de centrifuga lo que hace innecesarias las filtraciones (y evita el posible peligro de pérdidas de torio por adsorción) y simplifica el manipuleo.

Aplicando este procedimiento es posible determinar hasta 10 p.p.m. de torio (límite inferior). El error para la determinación de 100 p.p.m. de torio es de $\pm 10\%$ o menor.

El método se ensayó con muestras sintéticas y con concentrados reales, Los resultados obtenidos que se consideran satisfactorios, se exponene a continuación.

MUESTRA SINTETICA N° 1

Composición:

Uranio (como nitrato de uranilo)	0,50 g .
Torio (como nitrato de torio (IV)):	50 μ g
Circonio (como cloruro de circonilo):	100 μ g
Titanio (como sulfato de titanio (IV)):	100 μ g
Fosfato (como fosfato de sodio):	100 μ g
Manganeso (como cloruro de manganeso(II)):	40 μ g
Cerio (como sulfato de cerio (IV)):	100 μ g
Lantano (como nitrato de lantano (III)):	100 μ g
Resultado obtenido: 46 μ g de torio	

MUESTRA SINTETICA N° 2

Composición:

Uranio (como nitrato de uranilo):	0,50	g
Torio (como nitrato de torio (IV)):	20	μ g
Magnesio (como sulfato de magnesio):	500	μ g
Calcio (como nitrato de calcio):	2000	μ g
Cromo (como cloruro de cromo (III)):	200	μ g
Cloruro de sodio:	2	mg

Resultado obtenido: 17 μ g de torio.

MUESTRA SINTETICA N° 3

Composición:

Uranio (como nitrato de uranilo):	0,50	g
Torio (como nitrato de torio):	50	μ g
Vanadio (como vanadato de sodio):	1	mg
Circonio (como cloruro de circonilo):	100	μ g
Sulfato (como sulfato de sodio):	5	mg

Resultado obtenido: 53 μ g de torio.

Para el ensayo sobre muestras reales de concentrados de uranio se procedió a analizar los productos por el método propuesto sin y con un agregado patrón de torio.

Además se intentaron comparar los resultados obtenidos con los de un método (145) basado en la separación del torio con resinas intercambiadoras de iones. Este último método citado no rindió resultados satisfactorios dado que es aplicable a concentrados con un contenido de torio de 300 a 1.500 p.p.m.

Para los concentrados disponibles, con contenido de torio menor, hubo necesidad de modificar las condiciones experimentales, en especial operar sobre una cantidad de muestra grande. Al principio se trabajó sobre 10 gramos de muestra; para esta cantidad la resina no alcanza a separar la totalidad del uranio. Hubo necesidad de adicionar el método citado una ulterior etapa separativa (extracción con "TTA"). El resultado así obtenido fué muy inferior al obtenido por el método propuesto y ensayos efectuados sobre muestras sintéticas (contenido de torio conocido) indican que se produce una pérdida

de torio que puede llegar al 80-90%. Trabajando sobre una cantidad de muestra menor, por ejemplo del orden de un grano, la separación de uranio es mejor, aunque de todos modos no total; los resultados obtenidos para torio siguen siendo muy bajos y aún así la sensibilidad resultaría insuficiente.

Se analizaron entonces por el método que acá se propone una serie de concentrados uraníferos (cuyos contenidos de torio resultaron siempre muy bajos) a ellos se les agregó luego una cantidad de torio como para que el contenido de este elemento fuera de 50-100 p.p.m. y, a su vez, se analizaron estas muestras. (Tabla XLV)

Los resultados pueden considerarse muy satisfactorios. Lamentablemente, no fueron accesibles muestras reales con contenidos superiores de torio.

TABLA XLV

Muestra	Torio agregado (μ g)	Peso de muestra (g)	Result. obten. Th (p.p.m.)
B	-	1,04	<1
B	50	1,04	48
F	-	1,03	5
F	50	1,03	52
H	-	1,00	1
H	50	1,00	52
E	-	1,00	14
E	50	1,00	62
K	-	1,01	3
K	-	1,01	10
K	50	1,00	56
8389	-	0,50	4
8389	50	0,50	102
8390	-	0,51	24
8390	50	0,50	130

APENDICE

METODO PROPUESTO PARA LA DETERMINACION DE TORIO EN CONCENTRADOS DE URANIO

I) REACTIVOS

- 1) Acido nítrico ($d=1,40$), p.a.
- 2) Acido sulfúrico ($d=1,84$), p.a.
- 3) Acido fluorhídrico ($d=1,12$), p.a.
- 4) Solución de ácido nítrico (1 + 1): diluir 500 ml. de ácido nítrico ($d= 1,40$), p.a., a 1000 ml con agua.
- 5) Carbonato sódico anhidro, p.a.
- 6) Nitrato de amonio, p.a.
- 7) Solución de hidróxido de amonio (aprox. 4 M): diluir 140 ml. de H_4NHO ($d= 0,91$), p.a., a 500 ml con agua.
- 8) Solución de nitrato de amonio (2% p/v): disolver 2 g de nitrato de amonio p.a. en agua y diluir a 100 ml.
- 9) Solución de peróxido de hidrógeno (30% p/v; "100 volúmenes"), p.a.
- 10) Solución de 8-quinolinol: disolver 0,5 g de 8-quinolinol ("oxina") en 100 ml de ácido nítrico (1 + 99).
- 11) Solución de ácido oxálico (10%, p/v): disolver 10 g de ácido oxálico dihidratado, p.a. , en 100 ml de agua.
- 12) Solución de yodato de potasio (6% p/v): disolver 6 g de yodato de potasio p.a. en agua y diluir a 100 ml.
- 13) Solución de ácido nítrico (aprox. 4 M): diluir 100 ml de solución de ácido nítrico (1 + 1) a 200 ml con agua.
- 14) Solución de mercurio (I): pesar 5,6 g de nitrato de mercurio (I) monohidratado ($HgNO_3 \cdot H_2O$) p.a., disolver , con solución de ácido nítrico (aprox. 4 M) y diluir a 100 ml con la misma solución. Esta solución contiene 40 mg de Hg (I)/ml
- 15) Solución de lavado: mezclar 10 ml de solución de ácido nítrico (1 + 1) y 10 ml de solución de yodato de potasio (6%). Diluir a 100 ml con agua.
- 16) Acido perclórico ($d=1,72$), p.a.

- 17) Mezcla ácida: mezclar 100 ml de ácido clorhídrico (d=1,19), p.a., con 100 ml de ácido bromhídrico (d=1,46) p.a.
- 18) Solución de ácido nítrico (aprox. 0,1 M): diluir 13,8 ml de solución de ácido nítrico (1 + 1) a 1000 ml con agua.
- 19) Solución de "T.T.A." (0,5M): pesar 11,1 g de tiofencarbonitrifluoroacetona p.a. ("T.T.A.") (recipiente seco), disolver en benceno p.a. (la disolución es lenta) y diluir a 100 ml.
- 20) Solución de ácido nítrico (aprox. 2M): diluir 125 ml de solución de ácido nítrico (1 + 1) a 500 ml con agua.
- 21) Solución de clorhidrato de hidroxilamina (10% p/v): disolver 10 g de clorhidrato de hidroxilamina p.a. en 100 ml de agua (filtrar si es necesario).
- 22) Solución de "thorin" (0,1% p/v): pesar 0,1 g de ácido 1-(2-arsonofenilazo)2-naftol-3,6-disulfónico ("thorin") p.a. disolver en agua, filtrar y diluir a 100 ml.
- 23) Solución patrón de torio (1,00 mg de óxido de torio (IV)/ml): pesar 1,046 g de nitrato de torio (IV) tetrahidratado p.a., disolver en solución de ácido nítrico (aprox. 0,1 M) y diluir con éste a 500 ml.
- 24) Solución patrón de torio (10 microgramos de óxido de torio (IV)/ml; diluir 1,00 ml de solución patrón de torio (1,00 mg de óxido de torio (IV)/ml) a 100 ml con solución de ácido nítrico (aprox. 0,1M). Preparar poco antes de su empleo.

II) APARATOS

- 1) Espectrofotómetro "Beckman" modelo "DU" o "B", o equivalente, y cubetas absorciométricas de 10mm de paso óptico.

III) PROCEDIMIENTO

A) ATAQUE DE LA MUESTRA

- 1) Pesar alrededor de 0,5 g de muestra con aproximación de $\pm 0,005$ g, colocar en cápsula de platino de unos 30 ml de capacidad, agregar 2 ml de ácido nítrico (d=1,40), 0,5 ml de ácido sulfúrico (d=1,84) y 1 ml de ácido fluorhídrico (d=1,12).
- 2) Calentar sobre baño de vapor durante unos 30 minutos. Colocar sobre placa calefactora y continuar el calentamiento hasta desprendimiento de vapores sulfúricos.

- 3) Enfriar, agregar 2 ml de ácido fluorhídrico ($d=1,12$) calentar sobre placa calefactora hasta desprendimiento de abundantes vapores sulfúricos, y proseguir el calentamiento hasta eliminar la mayor parte del ácido y obtener residuo húmedo.
- 4) Enfriar, agregar 4-5 ml de solución de ácido nítrico (1 + 1) y calentar para disolver las sales. Diluir con unos 10 ml de agua.
- 5) Filtrar por papel (S.S. 589³ o equivalente) y lavar 3 veces con 3-4 ml de agua caliente cada vez. Recibir el filtrado y líquidos de lavado en vaso de precipitación de 100 ml y reservarlos.
- 6) Colocar el papel de filtro con el residuo en la cápsula de platino usada anteriormente, secar y quemar el papel. Enfriar.
- 7) Agregar aproximadamente 0,3-0,5 g de carbonato sódico anhidro y fundir. Enfriar y lixiviar con unos ml de agua tibia.
- 8) Filtrar por papel (S.S. 589³ o equivalente) y lavar 3-4 veces con 3-4 ml de agua caliente cada vez. Recibir el filtrado y líquidos de lavado en vaso de precipitación de 100 ml. Desechar el precipitado.
- 9) Acidificar con solución de ácido nítrico (1 + 1) y unirlo con el filtrado original, obtenido en IV.A. 5).
- 10) Evaporar hasta reducir el volumen a unos 5-10 ml y transferir a tubo de centrifuga de 50 ml de capacidad (el volumen en este punto, teniendo en cuenta los lavados acuosos del vaso, deberá ser de 15-20 ml).

B) PRECIPITACION CON HIDROXIDO DE AMONIO

- 11) Agregar 1,0-1,3 g de nitrato de amonio, calentar hasta ebullición y agregar lentamente y agitando, solución de hidróxido de amonio (aprox. 4M) hasta ligero exceso de éste (débil olor amoniaco).
- 12) Centrifugar, decantar el líquido sobrenadante (que debe ser límpido, sin dispersión coloidal) (Nota 1) y desecharlo. Lavar el insoluble dos veces con unos 20 ml de solución de nitrato de amonio (2%) cada vez. Separar por centrifugación los líquidos de lavado y desecharlos.

- 13) Disolver el precipitado con 4,5-5,0 ml de solución de ácido nítrico (1 + 1) (hervir para completar la disolución).

C) PRECIPITACION CON YODATO

- 14) Enfriar hasta temperatura ambiente, agregar 0,3 ml de solución de peróxido de hidrógeno (30%), 0,5 ml de solución de 8-quinolinol, 0,5 ml de solución de ácido oxálico (10%) y 5 ml de solución de yodato de potasio (6%), esta última gota a gota y con agitación. Diluir con agua hasta 20 ml.
- 15) Agregar 1,0 a 1,5 ml de solución de mercurio (I), de una gota cada 10-15 segundos y con agitación permanente. Proseguir la agitación durante unos 2 minutos adicionales.
- 16) Centrifugar, decantar el líquido sobrenadante y desecharlo. Lavar con unos 10 ml de solución de lavado, y luego con unos 10 ml de agua. Separar por centrifugación los líquidos de lavado y desecharlos.
- 17) Agregar al insoluble 0,5 ml de ácido perclórico ($d=1,72$), calentar hasta incipiente desprendimiento de vapores perclóricos y enfriar.
- 18) Agregar 0,3-0,5 ml de mezcla ácida y calentar mientras se insufla aire, hasta desprendimiento de abundantes vapores perclóricos (Nota 2). Enfriar y repetir esta operación. Proseguir el calentamiento hasta obtener residuo apenas húmedo.

D) EXTRACCION CON "TTA"

- 19) Enfriar, agregar 5-8 ml de solución de ácido nítrico (aprox. 0,1M) y hervir hasta disolver el residuo (Nota 3).
- 20) Enfriar y transferir la solución a embudo separador de 60 ml de capacidad. Lavar el tubo de centrifuga con solución de ácido nítrico (aprox. 0,1M) e incorporar estos líquidos al embudo separador hasta que el volumn total sea de unos 15 ml. Agregar 4 ml de solución de "TTA", agitar fuertemente durante 5 minutos y dejar separar las fases. Retirar la fase acuosa (inferior) y desecharla.

- 21) Agregar 10 ml de solución de ácido nítrico (aprox. 0,1M) al embudo separador, agitar fuertemente durante dos minutos, dejar separar las fases, retirar la acuosa (inferior) y desecharla. Repetir esta operación una vez más, lavar con agua el vástago del embudo.
- 22) Agregar al embudo separador 4 ml de solución de ácido nítrico (aprox. 2M), agitar durante dos minutos, dejar separar las fases, retirar la acuosa (inferior) y recogerla en matraz volumétrico de 50 ml. Lavar el vástago del embudo con agua y agregar los líquidos de lavado al matraz. Repetir una vez más esta operación. Desechar la fase orgánica.

E.- DESARROLLO DEL COLOR

- 23) Agregar al matraz volumétrico 1 ml de solución de clorhidrato de hidroxilamina (10%) y 5 ml de solución de "thorin" (0,1%). Llevar a volumen con agua y homogeneizar.

F.- DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA

- 24) Colocar 8 ml de solución de ácido nítrico (aprox. 2 M), 1 ml de solución de clorhidrato de hidroxilamina (10%) y 5 ml de solución de "thorin" en un matraz volumétrico de 50 ml y llevar a volumen con agua. (Esta es la solución de referencia).
- 25) Determinar la absorbancia de la solución de la muestra, obtenida en IV. E.23), con respecto a la solución de referencia, obtenida en IV.F.24), en espectrofotómetro a 545 milimicrones, utilizando cubetas absorciométricas de 10 ml de paso óptico.
- 26) Deducir el número de microgramos de óxido de torio (IV) presentes con la curva de calibración (ver Apéndice).

IV) CALCULOS

$$\text{Oxido de torio (IV) (ThO}_2\text{) (g\%g)} = \frac{\mu\text{g ThO}_2}{M \times 10.000}$$

Donde: $\mu\text{g ThO}_2$ = número de microgramos de óxido de torio (IV) presentes, deducido de la curva de calibración.

M = peso de la muestra, en gramos

V) NOTAS

- 1) Si la solución sobrenadante no está límpida, agregar al go más de nitrato de amonio y/o diluir, luego volver a centrifugar.
- 2) Eliminar la película de cloruro y bromuro de mercurio que se deposita en las paredes interiores del tubo por caletamiento de éstas a mechero.
- 3) El pH en este punto deberá ser $1,0 \pm 0,1$; eventualmente podrá convenir comprobarlo y reajustarlo a ese valor (electrodo de vidrio).

CONSTRUCCION DE LA CURVA DE CALIBRACION

- 1) En 5 matraces volumétricos de 50 ml colocar respectivamente 0,00; 2,00; 5,00; 10,00 y 15,00 ml de solución patrón de to rio (10 microgramos de óxido de torio (IV)/ml) (equivalentes a 0; 20; 50; 100; y 150 microgramos de óxido de torio (IV). Agregar a cada uno 8 ml de solución de ácido nítrico (aprox. 2M).
- 2) Proceder como se indica en III.B.23).
- 3) Determinar la absorbancia de las soluciones con respecto a la primera de ellas, en espectrofotómetro de 545 milimicrones, utilizando cubetas absorciométricas de 50 mm de paso óptico.
- 4) Representar los valores de absorbancia obtenidos en función de los microgramos de óxido de torio (IV).

R E F E R E N C I A S

- (1)- Kolthoff, I.M., P.J. Elving y E.B. Sandell, (Ed) "Treatise on Analytical Chemistry" Part II-Vol.5. Interscience Publishers, New York- London.
- (2)- International Atomic Weights, 1957
- (3)- Rodden, C.J., "Analytical Chemistry of the Manhattan Project"; Mc Graw - Hill Book Company. Inc (1950).
- (4)- Gayer, K.H. y H. Leider, J. Am. Chem. Soc., 76, 5938 (1954).
- (5)- Hillebrand W.F., Lundell G.B.F. "Applied Inorganic Analysis"; John Willey y Sons, Inc. New York
- (6)- Perkins, R.W. y D.R. Kalkwarf, Anal. Chem. 28, 1989 (1956).
- (7)- Frimaldi, F.S., y J.G. Fairchild; Report A- 2507, (1945)
- (8)- Ismail, A. M. y H.F. Harwood, Analyst, 62, 185 (1937)
- (9)- Kall, H. L. y L. Gordon, Anal. Chem. 25, 1256 (1953).
- (10)- Tilton, G.R. y col. Anal. Chem. 26, 894 (1954)
- (11)- Taylor, A.E. y R.T. Dillon; Anal. Chem. 24, 1624 (1952)
- (12)- Vanossi, R., Anales de la Asociación Química Argentina, 47, 214 (1959)
- (13)- Tillu, M.M. y V.T. Athavale, Anal. Chem. Acta, 11, 62 (1954)
- (14)- Tillu, M.M. y V.T. Athavale, Id. 11, 324 (1954)
- (15)- Grimaldi, F.S., y L.B. Jenkins y M.H. Fletcher, Anal. Chem. 29, 848 (1957)
- (16)- Meyer, R.J., Z. Anorg. Chem., 71, 65 (1911)
- (17)- Meyer, R.J. y M. Speter, Chem. Ztg., 34, 306, (1910)
- (18)- Hök-Bernstronn, Svensk Kem. Tidskr., 68, 34 (1956)
- (19)- Datta, S.K. y G. Banerjee, J. Indian Chem. Soc., 31, 779 (1954)
- (20)- Clinch, J., y E.A. Simpson, Analyst, 82, 258 (1957)
- (21)- Venkataramaniah, M., C.L. Rao y Bh. S.V. Raghava Rav, Analyst 77, 103 (1952)
- (22)- Id.... J. Sci. Ind. Research (India) 10 B, 254 (1951)
- (23)- Dutt, N.K. y A.K. Chowchury, Anal. Chem. Acta 12, 515 (1955)
- (24)- Kember, N.F., Analyst, 77, 78 (1952)
- (25)- Williams, A.F., Analyst, 77, 297 (1952)
- (26)- Everest y Martin, Analyst, 82, 807 (1957)
- (27)- Nietzel, O.A., B.W. Wessling y M.A. DeSesa, Anal. Chem., 30, 1182 (1958)

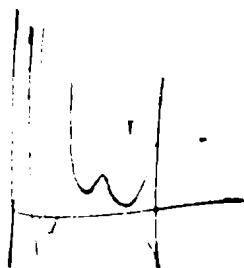
- (28)- Brown, W.E. y W. Rieman III, J. Am.Chem. Soc., 74, 1278 (1952)
- (29)- Fassel y Hettel, citados por F.S. Grimaldi y J.G. Fairchild, U.S. Geol. Surv. Bull. 1006 (1954), p. 133
- (30)- Radhakrishna, P. Anal. Chem. Acta, 6, 351, (1952)
- (31)- Kraus, K. A. y F. Nelson, Proc. Internat. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva, 1955, 7, P/837.
- (32)- Kraus, K.A., G.E. Moore y F. Nelson, J. Am. Chem. Soc., 78, 2692 (1956)
- (33)- Nietzel, O.A., B.W. Wessling y M.A. De Sesa, U.S.A.E.C. Report WIN-62 (1957)
- (34)- Larrabee, G.B. y R.P. Graham, Z. Anal. Chem. 156, 258 (1957)
- (35)- Danon, I. J. Am. Chem. Soc. 78, 5953 (1956)
- (36)- Carswell, D.J., J. Inorg. Nucl. Chem. 3, 384 (1957)
- (37)- Morrison, G.H. and H. Freiser, "Solvent Extraction in Analytical Chemistry"; John Wiley and Sons, Inc. New York 1957
- (38)- Furman, N.H. W.B. Mason y J.S. Pekola, Anal. Chem., 21, 1325 (1949).
- (39)- Fritz y col. Anal. Chem. 29, 577 (1957)
- (40)- Sandell E.B. "Colorimetric Determination of Traces of Metals"; Interscience Pub. (1950)
- (41)- Calvin, Reid, y col. Journ. Am. Chem. Soc. 72, 2948 (1950)
- (42)- King y Reas, U.S.A.E.C. Report AEC-2573
- (43)- Charlot G. y D. Bezier "Analyse Quantitative Minérale" Masson et Cie- (1961)
- (44)- Deshmukh G.S. y I. Bokil, Bull, Chem, Soc. Japan, 29, 449 (1956)
- (45)- Hagemann F., J. Am. Chem. Soc. 72, 768 (1950)
- (46)- Hyde, E. K. y J. Tolmach, U.S.A.E.C., Report ANL - 4248 (1949)
- (47)- Fulda, M.C., Report DP-165, (1956)
- (48)- Menis O, Manning y Goldstein, Anal. Chem. 29, 1426 (1957)
- (49)- Laux, P.G. y E.A. Brown, U.S.A.E.C., Report NLCO, -742 (1958)
- (50)- Krishen, A., U.S.A.E.C., Report NYO-6498 (1957)
- (51)- Mc. Kaveney, J.P., U.S.A.E.C. Report NYO-6507 (1957)
- (52)- Steinbach, J. F., U.S.A.E.C. NYO- 6347 (1953)
- (53)- Misciatelli, P. Phil. Mag., Vol 7, 670 (1929)
- (54)- Wells, R.Ec., Washington Acad. Sci. Jour. 20, 146 (1930)
- (55)- Rothschild, B.F; Templeton, C.C. y Hall, N.F. Physical and Colloid Chemistry, Jour. 52, 6, (1948).

- (56)-Levine, H., y F.S. Grimaldi, U.S.A.E.C., Report AECB
3186 (1950)
- (57)-Kosta, Bull. Sci., Conseil Acad. RPF. Yougoslavia, 2, 45
(1955)
- (58)-Banks, C.V. y R.E. Edwards, Anal. Chem. 27, 947 (1955)
- (59)-Gresky y col. U.S.A.E.C., Report ORNL 1367
- (60)-Peppard, D.F. y col., J. Inorg. Nuclear Chem. 3, 215
(1956)
- (61)-Hesford, E.M. y col., J. Inorg. & Nuclear Chem. 4, 321
(1957)
- (62)-Healy, T.V. y H.A. Mc Kay, Rec. Trav. Chem. 75, 730 (1956)
- (63)-Gercke, R.H., U.S.A.E.C., Report UCRL-1493 (1951)
- (64)-Mc Kay, H.A., Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic
Energy, Geneva 1955, 7, P/441.
- (65)-Peppard, D.F., y col., J. Am. Chem. Soc., 75, 4576 (1953)
- (66)-Peppard, D.F. y col., J. Phys. Chem. 57, 294 (1953)
- (67)-Peppard, D.F. y col., J. Inorg. Nuclear, Chem. 3, 215
(1956)
- (68)-Whatley, M.E., y col., U.S.A.E.C., Rept. ISC - 415
- (69)-Peppard, D.F., y col., J. Inorg. Nuclear Chem. 3, 370
(1957)
- (70)-Eberle, A.R. y M.W. Lerner, Anal. Chem., 29, 1134 (1957)
- (71)-Hyde, B.K., Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic
Energy, Geneva, 1955, 7, P/728
- (72)-Moore y Reynolds, Anal. Chem. 29, 1596 (1957)
- (73)-Dyrssen D., Acta Chem. Scand. 9, N° 3, 353 (1956)
- (74)-Grimaldi, F.S., y C.A. Marsh, U.S.A.E.C., Report AECB-
2818 (1947)
- (75)-Metzger, F.J. y F.W. Zons, Ind. Eng. Chem., 4:493 (1912)
- (76)-Banks, C.V., U.S.A.E.C., Report AECB - 2735
- (77)-Welcher F.J., "The Analytical Uses of Ethylenediamine -
tetraacetic acid" D. Van Nostrand Company, Inc. New
Jersey (1958)
- (78)-Rao, C.L. y Bh. S.V.R. Rao, Z. Anal. Chem., 155, 334, (1957)
- (79)-Körbl y Pribil, Chem. Listy. 51, 1061 (1957)
- (80)-Datta, S.K., J. Indian Chem. Soc., 32, 687 (1955)
- (81)-Fritz, J.S., Lane, A.S. y Bystroff, Anal. Chem, 29, 321
(1957)
- (82)-Fritz, J.S. y F.F. Ford, Anal. Chem. 25, 1640 (1953)
- (83)-Banerjee, G., Z. Anal. Chem., 143, 349 (1955) C.A. 50,
3950 (1956)

- (84)-Datta, S.K., Z. Anal. Chem., 149, 328 (1956)
- (85)-Datta, S.K., Anal. Chem. Acta, 15, 115 (1957)
- (86)-Suk, V., y M. Malat, Chemist Analyst, 45, 30 (1956); C. A. 50, 10595 (1956)
- (87)-Suk, V., M. Malat y O. Ryba, Chem. Listy 48, 533 (1954) C.A. 48, 8114 (1954)
- (88)-Flaschka H. y F. Sadek, (en pr. 1957)
- (89)-Datta, S.K., Z. Anal. Chem., 149, 270 (1956)
- (90)-Datta, S.K. Anal. Chem. Acta, 15, 415 (1956)
- (91)-Gooch, F.A., M. Kobayashi, Am. J. Sci., 45: 227 (1918)
- (92)-Moeller T. y N.D. Fritz, Anal. Chem., 20, 1055 (1948)
- (93)-Datta, S.K. y G. Banerjee, Anal. Chem. Acta, 13, 23 (1955)
- (94)-Dutt, N.K. y A.K. Chowdhury, Anal. Chem. Acta, 12, 515 (1955)
- (95)-Alimarin y Sotnikov, Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R. 113, 105 (1957)
- (96)-Henis, O., D.L. Manning y G. Goldstein, Anal. Chem. 29, 1426 (1957)
- (97)-Welcher, F. J., "Organic analytical Reagents", D. Van Nostrand Company, Inc. New York - Vo IV.
- (98)-Fletcher, M.H., y Milkey, Anal. Chem. 28, 1402 (1956)
- (99)-Milkey y M.H. Fletcher, J. Am. Chem. Soc., 79, 5425 (1957)
- (100)-Perkins R.W., y D.R. Kalkwarf, Anal. Chem., 28, 1989, (1956)
- (101)-Murthy y Rao., J. Indian Chem. Soc., 32, 687 (1955)
- (102)-Germuth, F.G. y C. Mitchell, Am. F. Pharm., 101, (1929) **46**
- (103)-Sarma, D.V.N. y B.S.V. Raghava Rao, Anal, Chim. Acta, 13 142 (1955)
- (104)-Davin y Dyas, citados por F.S. Grimaldi U.S. Geol. Surv. Bull, 1006 (1954)
- (105)-Rodden, C.J. U.S.A.E.C., Report TID-70C Del (1956)
- (106)-Banerjee, G., Anal, Chim. Acta, 16 ,56 (1957)
- (107)-Datta, S.K., Z. Anal. Chem., 150, 347 (1956)
- (108)-Kuznetsov, V.I., J. Gen. Chem. (U. S.S.R.) 14, 914 (1944) C.A. 39, 4501 (1945)
- (109)-Reed, S.A., Byrd, C. y Ch.V. Banks, U.S.A.E.C., Report AECD - 2565
- (110)-Margerum, D.W., C.H. Byrd, S.A. Reed, Ch. Banks, Anal., Chem. 25, 1219-21 (1953)
- (111)-Byrd, C.H. y C.V. Banks, U.S.A.E.C., Report ISC -456 (1956)
- (112)-Clinch.J., Anal. Chim. Act, 14, 162 (1956)

- (113)-Palmer, A.R., Report AAEC/E - 25
- (114)-Job, P., Ann. Chim., 9, (1928) 113
- (115)-Job, P. Ann. Chim. 6 (1936) 97
- (116)-Yoe, F. H. y A.L. Jones, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 16 (1944) 111
- (117)-Venkates-warlu, K.S. y Bh. S.V.R. Rao, Anal. Chim, Acta 13 (1955) 79
- (118)-Thomason, P.F., Perry, M.A. y Byerly, W.M., Anal. Chem. 21, 1239 (1949)
- (119)-Mayer, A., y G. Bradshaw, Analyst 77, 155 (1952)
- (120)-Fletcher, M.E. F.S. Grimaldi y S.B. Jenkins, Anal. Chem. 29, 963 (1957)
- (121)-Dutra, C.V. y K. J. Murata, Spectrochim. Acta, 6, 373 (1954)
- (122)-Lindstrom, F.J. U.S.A.E.C., Report AECU - 2851 (1953)
- (123)-Ayers, B.O. y V.A. Fassel, Report CC-2940
- (124)-Waring, C.L. y E. Mela jr., Anal. Chem. 25, 432 (1953)
- (125)-Zemany, P.D., H.G. Pfeiffer y H.A. Liebhafsky, Anal. Chem. 31, 1776 (1959)
- (126)-Adler, I., y J. M. Axerod, Anal. Chem. 27, 1002 (1955)
- (127)-Pish, G. y A.A. Huffman, Anal. Chem. 27, 1875 (1955)
- (128)-Campbell, W.J. y H. F. Carl, Anal. Chem. 27, 1834 (1955)
- (129)-Cavanagh, M.B., Pittsburg Conf. Anal. Chem. (1955)
- (130)-Tilton, G.P. y col., Anal. Chem., 26, 894 (1954)
- (131)-Graham, R.P. y G.B. Larrabee, Analyst, 82, 415, (1957)
- (132)-Komarek, K., Chem. Listy, 44, 255 (1950)
- (133)-Gordon, L y C.R. Stine, Anal. Chem., 25, 192 (1953)
- (134)-Goodman, C., y R.D. Evans, Bull. Geol. Soc. Am., 52, 491 (1941)
- (135)-Silker, W.B., Hanford Product Operation, U.S.A.E.C. Report HW-32346 (1951)
- (136)-Dalton, J.C. y col., Geochim. et Cosmochim. Acta, 3, 272 (1953)
- (137)-Facchini, U. y Col., Nucleonics, 14, 126 (1956)
- (138)-Connally, R.E., Anal. Chem., 28, 1847 (1956)
- (139)-Eichholz, G.G. y col., Can. J. Phys., 31, 613, (1953)
- (140)-Jenkins, E.N., Analyst 80, 301 (1955)
- (141)-Andjelkovic, M. y D. Rajkovic, Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/474 (1958)

- (142)- Horton, A.D., Anal. Chem., 25, 1331 (1953)
(143)- King, Report CC- 3618
(144)- Heisig y Crandall, Report UCRL-764 (1950)
(145)- De Sesa, M.A. (Ed)- U.S.A.E.C., Report-TID 7002 (Rev.1)
1957 pág. 103.



Dora dehest.