

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**



**ESTUDIO MONOGRAFICO SOBRE  
LA QUIMICA ANALITICA  
DEL URANIO**

**LAURA MATA MONTIEL**

**Q U I M I C O**

**1 9 8 1**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**C O N T E N I D O****I.- INTRODUCCION****II.- GENERALIDADES****III.- TECNICAS DE ANALISIS:****a) GRAVIMETRIA Y VOLUMETRIA****b) CROMATOGRAFIA E INTERCAMBIO IONICO****c) ESPECTROFOTOMETRIA****d) ELECTROQUIMICA****IV.- APLICACION DE LAS TECNICAS AL ANALISIS DEL URANIO****V.- DATOS OBTENIDOS DE LOS RESUMENES****VI.- CONCLUSIONES****VII.- BIBLIOGRAFIA.**

**INTRODUCCION**

## I.- INTRODUCCION

Este estudio monográfico trata de mostrar algunas de las características y métodos analíticos del Uranio. Para ello se hizo inicialmente un análisis de su composición, sus características físicas y químicas y su facilidad ó dificultad para formar compuestos. ( pag. 10 )

Dentro de los métodos de análisis detallados en este trabajo tenemos primeramente el método de Gravimetría y Volumetría ( pag. 15 ); se presenta una descripción de su manejo en la química en general, sin mencionar su aplicación al U, esto se hará más tarde.

Como segundo método tenemos la Cromatografía también se dan sus características, los diferentes tipos de cromatografía y se incluye también la descripción del Intercambio Iónico, dando las características de las resinas que se utilizan, ya sean resinas de Intercambio Aniónico ó Intercambio Catiónico. ( pag. 20 )

Para la Espectroscopía se dan también sus características, la descripción de un Espectrofotómetro y las leyes fundamentales de Lambert y Beer. ( pag. 26 )

Por último se explican los métodos Electroquímicos, empezando por explicar que es la electroquímica, la fuerza electromotriz, los electrodos de referencia, medidas e indicadores; así como las características de los métodos Potenciométricos, Electrólisis con un Cátodo de Mercurio, métodos Coulométricos, Polarografía y Titulación Amperimétrica. ( pag. 32 )

Una vez que se tiene la información y las características de los métodos, se da la manera de aplicarlos, ahora sí, al análisis del Uranio y sus derivados, para posteriormente seleccionar los resúmenes del Chemical Abstracts correspondientes a los métodos antes descritos. ( pag. 44 )

Los volúmenes revisados del Chemical Abstracts fueron del 54 al 64, obteniéndose solo los resúmenes correspondientes al año de 1960 en adelante.

Para mayor facilidad de localización se separaron de acuerdo a los métodos descritos.

El Uranio se analizó desde un punto de vista químico sin tocar sus caracteris-

tivas radioactivas.

El Uranio en la actualidad tiene importancia como combustible de los reactores nucleares y como materia explosiva de las bombas atómicas.

Parte importante en estas aplicaciones es el isótopo  $U^{235}$ , que es el único de los tres isótopos naturales que se fisiona.

Como los tres isótopos del Uranio tienen periodos diferentes, la proporción que los mismos guardan en un mineral Uranífero varía con el tiempo y permite con esto detectar la edad de dicho mineral.

**GENERALIDADES**

## II.- GENERALIDADES

La corteza terrestre contiene alrededor de 0.0004 % de Uranio, la plata en comparación existe en un 0.00005 %. La mena más importante de Uranio es la de Shinkolowe, en África.

No se encuentra en estado natural, pero sí forma parte de más de cien minerales entre ellos la Uraninita que es el mineral de Uranio más ampliamente reportado.

Su número atómico es 92, y su peso atómico 238.07. Es un elemento de los llamados de transición y miembro de la serie de los Actínidos. Mucho del Uranio está en forma de ión tetravalente.

Fue descubierto en 1789 por Martin Heinrich Klaproth en una muestra de Pechblenda de Sajonia.

La Pechblenda es la fuente más importante de Uranio, se presenta como óxido junto con otros componentes. Es también una forma microcristalina de la Uraninita.

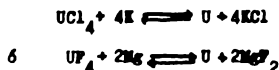
Esta última y la Pechblenda se denominan minerales primarios, debido a que se depositaron en la roca fundida cuando se formó la corteza terrestre.

La Torbentita se presenta en forma de laminillas, parecidas a las de mica de color verde, consta de fosfato hidratado de Cobre y Uranio.

El descubrimiento del planeta Urano en 1781 sirvió para que en su honor se le diera el nombre de Uranio al elemento descubierto.

En 1841 Peligot hizo la demostración de que la substancia descubierta por Klaproth era Óxido de Uranio (UO<sub>2</sub>).

Peligot logró también obtener el U por reducción de un tetraháloro de Uranio con Potasio ó Magnésio:



se obtiene también reduciendo óxidos con metales electropositivos ó por electrólisis de mezclas de fluoruros fundidos.



El Uranio es uno de los metales más densos ( $19.04\text{g/cm}^3$  a  $25^\circ$ ) posee tres modificaciones cristalinas por debajo de su punto de fusión ( $1132^\circ$ ). Se combina directamente con la mayoría de los elementos de la tabla periódica. Al contacto con el aire su superficie se cubre rápidamente con una película amarilla que luego cambia a color negro.

El Uranio se disuelve rápidamente en ácido clorhídrico y en ácido nítrico, pero solo lentamente en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ó  $\text{HF}$  con desprendimiento de hidrógeno. No reacciona con los álcalis.

En 1896 H. Becquerel descubrió el fenómeno de la radiación en el Uranio y con ello suscitó un nuevo interés por este elemento. Sus minerales se utilizaban como fuentes de radio y en pequeñas cantidades para colorear vidrios y cerámicas.

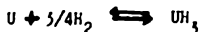
Ya en 1939 Hahn y Strassman lograron la fisión del Uranio. En la actualidad el desarrollo de la Energía Atómica está basada en el Uranio.

Su importancia como fuente de poder deriva del hecho de que es el prototipo de la serie que forma junto a los elementos que le siguen en la tabla periódica y que pueden sufrir reacciones nucleares resultantes de la conversión de materia en Energía. El Uranio posee tres isótopos  $\text{U}^{238}$ ,  $\text{U}^{235}$ , y  $\text{U}^{234}$ .

El metal que se emplea en reacciones nucleares debe ser extraordinariamente puro y libre de elementos que posean una alta capacidad de absorción de neutrones tales como: B ó Cd.

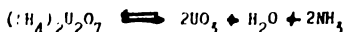
#### COMPUESTOS DEL URANIO

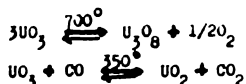
Hidruros de Uranio.- El Uranio metálico reacciona rápidamente con el Hidrógeno a  $250-300^\circ$  formando un polvo color negro. La reacción es reversible:



con el Hidruro se pueden sintetizar otros compuestos de Uranio.

Oxidos de Uranio.- Los principales son:  $\text{UO}_2$  negro-café,  $\text{U}_3\text{O}_8$  negro-verdusco y  $\text{UO}_3$  amarillo-naranja. El trióxido  $\text{UO}_3$  se obtiene por descomposición del nitrato de Uranio a  $350^\circ\text{C}$  ó a partir del diuranato de Amonio.





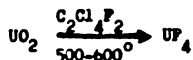
Uranatos.- La fusión de los Oxidos de Uranio con Carbonatos Alcalinos ó Alcalino Térreos ó la descomposición térmica de sales del anión Acetato de Uranilo, lleva a la formación de productos anaranjados ó amarillos a los que se denominan Uranatos



Haluros de Uranilo.-  $\text{UF}_3$  sólido cristalino no volátil de alto punto de fusión, insoluble en agua ó ácidos diluidos, se obtiene reduciendo el  $\text{UF}_4$  con Aluminio:



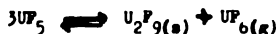
El tetrafluoruro hidratado se obtiene precipitándolo de soluciones de  $\text{U}^{4+}$ . El producto anhidro se obtiene:



$\text{UF}_4$  sólido no volátil e insoluble en agua pero fácilmente soluble en soluciones de agentes oxidantes.

$\text{UF}_6$  Se obtiene por acción del  $\text{F}_2$  sobre Fluoruros inferiores. Forma cristales incoloros. Es el único compuesto volátil del Uranio fácil de obtener. Es un agente fluorante poderoso. Se hidroliza fácilmente en agua.

$\text{UF}_5$ ,  $\text{U}_2\text{F}_9$  y  $\text{U}_4\text{F}_{14}$  pueden obtenerse por interacción del  $\text{UF}_6$  con  $\text{UF}_4$ ; se desproporcionan rápidamente

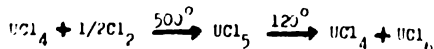


$\text{UF}_6$  Se prepara tratando  $\text{UF}_4$  con  $\text{F}_2$  a  $240^\circ$  ó  $\text{UF}_6$  con  $\text{HBr}$  a  $65^\circ$ .

$\text{UCl}_3$ , de color rojo, se obtiene solo en condiciones anhidras utilizando  $\text{UH}_3$  y cloruro de Hidrógeno.

$\text{UCl}_4$  verde; es el cloruro más importante. Se obtiene calentando a reflujo  $\text{UO}_3$  en Hexacloropropeno. Es soluble en solventes orgánicos polares y en agua.

El penta y hexa-cloruros son solubles en  $\text{CCl}_4$  y se hidrolizan violentamente al contacto con agua



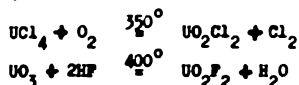
El tetraioduro es inestable.

**Complejos Halogenados.**- Los Haluros son los que forman complejos de este tipo. Pueden obtenerse por interacción de Haluro con Haluros de Metales Alcalinos en sistemas fundidos ó solventes como el Cloruro de Tionilo ( $\text{SOCl}_2$ ).

El  $\text{U}^{\text{IV}}$  y  $\text{U}^{\text{V}}$  forman complejos amarillos tales como  $\text{K}_2\text{UCl}_6$ ,  $(\text{MeN})\text{UCl}_6$  y  $(\text{Me}_4\text{N})_3\text{UCl}_6$

El  $\text{UCl}_5$  reacciona con  $\text{PCl}_5$  formando  $[\text{PCl}_4]^+ [\text{UCl}_6]^-$

**Oxihaluros.**- Los compuestos  $\text{UO}_2\text{X}_2$  son solubles en agua. Pueden prepararse mediante reacciones tales como:



**Otros Compuestos Binarios.**- La reacción directa entre el U y B, C, Si, N, P, As, Sb, Se, S, Fe, etc., conduce a la formación de compuestos semimetálicos que frecuentemente no son estequiométricos, asemejándose en este sentido a los óxidos. Algunos de ellos por ejemplo los Siliciuros, son químicamente inertes mientras que los sulfuros particularmente el  $\text{US}$ , se utilizan como refractarios.

**Química del Uranio en Solución Acuosa.**- Los distintos iones del U pueden dar lugar, en solución acuosa a la formación de especies muy complejas, ello se debe a que además de la existencia de 4 edos. de oxidación, pueden tener lugar reacciones de hidrólisis que conducen a la formación de especies poliméricas.

Debido a la hidrólisis, las soluciones acuosas de las sales de Uranio presentan una reacción ácida. El grado de Hidrólisis va de  $\text{U}^{3+} \ll \text{UO}_2^{2+} \ll \text{U}^{4+}$ .

**Sales de Uranilo.**- Son las únicas sales de Uranio comunes, la más importante es el Nitreto de Uranilo ( $\text{UO}[\text{NO}_3]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) que es amarillo con fluorescencia verde y se emplea para el análisis de los fosfatos y para preparar vidrios fluorescentes.

**Oxinato de Uranilo.**- Se forma por la precipitación de sales solubles de Uranio (VI) con la 8-hidroxiquinolina, en soluciones con un pH entre 4.1 y 8.6; el precipitado es soluble fuera de estos límites por lo que es conveniente mantener un pH ligeramente ácido.



**GRAVIMETRIA  
Y  
VOLUMETRIA**

### III.- GRAVIMETRIA Y VOLUMETRIA

Dentro de la Química Analítica encontramos dos tipos de análisis: el Análisis Químico Cualitativo que nos indica qué elementos están presentes en un compuesto y el Análisis Químico Cuantitativo que nos dará las cantidades de cada elemento presentes en dicho compuesto.

En este caso el interés se basa en el Análisis Químico Cuantitativo. Este Análisis se divide a su vez en dos métodos principales: Gravimetría y Volumetría.

#### GRAVIMETRIA

Es el análisis basado en la medición de la masa de la sustancia. Se divide en Gravimetría de Aniones y Gravimetría de Cationes.

La masa es la cantidad de materia de un cuerpo independientemente de su volumen ó de la atracción que la gravedad ejerza sobre él.

El peso de un cuerpo es el efecto del campo gravitatorio sobre la : masa de éste. Esa fuerza varía con la latitud del lugar por lo que el peso no es una propiedad constante.

El peso del compuesto estable que contiene al elemento que se desea cuantear se obtiene de la balanza analítica que es el instrumento más importante en el Análisis Cuantitativo.

Para la balanza analítica la relación forma puede escribirse  $P = m \cdot g$  donde  $P$  = peso del objeto ;  $m$  = masa del objeto ;  $g$  = aceleración debida a la gravedad  $m$  es el único valor que permanece constante.

La operación de pesar en balanza analítica es la comparación de masa estandar con la masa del objeto. En análisis cuantitativo no se utiliza la expresión masa al emplear la balanza analítica sino peso y a su determinación se le denomina pesada.

Los <sup>pasos</sup> a seguir en el análisis gravimétrico son:

- a).- Muestreo ; Se elige la muestra para el análisis.
- b).- Preparación de la muestra ; Pulverizar en caso de ser muestras sólidas.
- c).- Pesada de la muestra ; Pesar con exactitud.

- d).- Solución de la muestra : Conocer la naturaleza de la muestra. Elegir un solvente adecuado y disolver.
- e).- Precipitación : Para obtener el elemento ó radical a identificar.
- f).- Filtración : Para separar el elemento ó radical obtenido de la solución.
- g).- Lavado de precipitados : Se lavan para purificar el precipitado.
- h).- Secado y calcinación de precipitados : Eliminar el agua ó cualquier otro líquido.

Una vez seca la muestra se coloca en un pesafiltros y se procede a pesar.

Cálculos .- En análisis cuantitativo la unidad usada es el gramo.

Factor Gravisétrico.- Se le llama al peso atómico del elemento a calcular en la muestra entre el peso molecular del compuesto formado que contiene el elemento a determinar.

Cálculo de porcentajes .- Para determinar el porcentaje del elemento que se desea analizar del total de muestra.

$$\frac{F \times P \times 100}{M} = \%$$

F = Factor Gravisétrico ; P = Peso del precipitado ; M = peso de la muestra

Análisis Indirecto .- Cuando una mezcla de dos componentes cuyo peso total se conoce, y en la que se determina sólo uno de ellos, por diferencia encontramos "indirectamente" el peso del otro constituyente.

#### VOLUMETRIA

En este análisis se miden volúmenes. La determinación del volumen necesario de reactivo para producir la reacción total se llama Valoración.

Los instrumentos de medida deben estar bien graduados.

Las soluciones que se emplean en Volumetría y cuya concentración debe ser conocida con exactitud para obtener mejores resultados reciben el nombre de Soluciones Valoradas ó Soluciones Tituladas.

La fuerza ó valor de una solución depende de su concentración y este está referida al peso equivalente de la sustancia activa que tenga disuelta. El peso equivalente es la cantidad en gramos de la sustancia, que corresponde a un átomo

gramo de Hidrógeno.

Se llama solución Normal a aquella que contiene un equivalente gramo de reactivo en un litro de solución. Un ml. de solución Normal contiene 1 mg. de reactivo.

Para la determinación de la Normalidad de las soluciones tenemos la relación:

$$N = \frac{g}{m.e. \times ml}$$

N = Normalidad de la solución; g = Gramo de la sustancia tipo ó patrón; m.e. = miliequivalente; ml = Mililitros que reaccionan con la sustancia patrón.

Ya que se tiene la solución valorada se procede a titular con ella la sustancia problema. Después de la titulación podemos calcular el porcentaje del elemento a determinar mediante la fórmula siguiente:

$$\frac{m.e. \times ml \times N \times 100}{P} = g$$

m.e. = Miliequivalente de la sustancia que se determina; ml = Volumen empleado en la titulación; N = Normalidad de la solución usada; P = Peso de la muestra en gramos.

En el Análisis Volumétrico así como usamos Normalidad de una solución podemos usar la unidad Mol ( peso molecular expresado en gramos) y nos referiremos a la Molaridad ó Concentración Molar M, que es el número de moles por litro de solución.

En una solución el número de moles del soluto está dado por:

$$\text{Moles} = \frac{g \text{ del soluto}}{PM \text{ del soluto}}$$

y la Molaridad:

$$\text{Molaridad} = \frac{\text{moles del soluto}}{\text{lt de solución}}$$

### Métodos de Análisis Volumétrico

Acidimetría y Alcalimetría.- Estos métodos se basan en la neutralización de soluciones valoradas y la solución problema. Se clasifican dentro de la Volumetría por Neutralización.

Argentometría.- Este método se funda en las reacciones en las que no hay cambio de valencia entre los elementos que intervienen, hay reacciones de sustitución.

Complejometría. - Aquí sí se tiene un cambio de valencia del elemento a determinar, se funda en la formación de compuestos complejos ó de coordinación.

Oxidimetría .- Es el último grupo y consiste de métodos basados en el intercambio de electrones entre un reactivo valorado y la sustancia a cuantear; se trata de reacciones de oxidación-reducción. Este grupo se subdivide en 4 :  
Permanganimetría , Yodimetría , Dicromatimetría , y Cerimetría, según el nombre del reactivo oxidante empleado.



**CRONATOGRAFIA  
E  
INTERCAMBIO IONICO**

## CRONATOGRAFIA

Podemos definir la cromatografía como un proceso de separación de ciertos componentes que se encuentren en dos fases y que están en contacto físico moviéndose una con otra.

La palabra cromatografía se deriva de dos palabras griegas, Chroma que significa color y Grapho que significa escribir.

En 1906 el químico ruso Tswett fué el primero que experimentó la separación de constituyentes coloreados de un extracto de hojas de planta. Descubrió que si se vierte una solución de clorofila extraída de hojas sobre una columna de carbonato de calcio y se utiliza un solvente para lavar los pigmentos y arrastrarlos hacia abajo de la columna, la banda coloreada se divide en una serie de bandas que se mueven a diferentes velocidades. Cada componente de la mezcla original está representado por una banda y se puede obtener en una forma pura recogiendo las diferentes componentes conforme salen de la columna ó cortando la columna en segmentos y extrayendo el pigmento de cada segmento del adsorbente.

La separación selectiva de los componentes de una muestra puede basarse en las diferencias de solubilidad ó en las diferencias de las constantes de equilibrio para las reacciones químicas de componentes de una muestra con una de las fases ó en las diferencias de la magnitud de adsorción física de los componentes de la muestra en la fase estacionaria.

Los materiales incoloros es posible separarlos también y las zonas pueden hacerse visibles por medio de la fluorescencia ó por medio de análisis químicos de las sustancias al salir de la columna.

Cromatografía en papel.- Este método fué desarrollado en 1944 por Martin en Inglaterra. Se utilizan tiras de papel filtro suspendidas como soporte de una fase acuosa estacionaria, mientras una móvil se desplaza hacia abajo.

Una gota de la solución a ser analizada se deposita en la parte superior de la tira. Los componentes de dicha solución son arrastrados hacia abajo de la tira de papel por capilaridad y gravedad.

La relación de las distancias de corrimiento de los compuestos con el corrimiento del frente del solvente, desde el punto donde se colocó la gota en el extremo superior del papel, se llama  $R_f$  del compuesto. En condiciones controladas el  $R_f$  es una constante importante para identificar sustancias.

En la práctica un mínimo de precauciones son necesarias por ejemplo: la separación deberá efectuarse en un envase cerrado en una atmósfera saturada con el solvente para disminuir la evaporación.

El método anterior es el de cromatografía monodimensional. En la cromatografía en dos dimensiones se usa una hoja de papel y se efectúan  $\angle$  separaciones sucesivas en ángulos rectos unas con otras y si es necesario con solventes diferentes. Las sustancias presentes llegan a ser localizadas en marcas distribuidas sobre la superficie total de la hoja y sus posiciones pueden ser comparadas entonces con aquellos materiales puros tratados similarmente.

Se ha desarrollado un gran número de variaciones de la cromatografía en papel: a) Cromatografía con regresión de fase, donde la fase estacionaria se hace no polar y la fase móvil es polar.

b) Combinación de la cromatografía en papel y electroforesis que involucra partición cromatográfica y movilidad eléctrica de las especies iónicas.

Cromatografía en capa delgada. - Es cromatografía de adsorción realizada en capas de material adsorbente abiertas y colocadas sobre láminas de vidrio. Se extiende una capa uniforme de gel de sílice conteniendo un medio pastoso como sulfato de calcio sobre una lámina de vidrio. Se deja secar y después se activa calentando en un horno entre 100 y 250°C dependiendo del grado de activación que se desee. La lámina activada se coloca horizontalmente y la sustancia problema se coloca sobre la superficie de la capa delgada. Después se coloca la lámina verticalmente en un tanque de vidrio con el solvente adecuado, de 5 a 30 minutos tarda el solvente en ascender a través de la capa delgada, moviendo de diferencialmente los componentes de las manchas desde su origen dependiendo de la adsorción de cada sustancia sobre la gel de sílice  $\delta$  debido a una

distribución entre el solvente móvil y el agua incluida en el gel de sílice. Se saca la lámina del tanque y luego se detectan las manchas rociando la lámina con una variedad de reactivos y colorantes dependiendo del tipo de sustancias en el gel.

La posibilidad de utilizar técnicas con altas temperaturas como carbonización, atomizando con ácido sulfúrico concentrado, ofrece un método de detección de gran sensibilidad.

Cromatografía por intercambio iónico. - Se basa en el principio de atracción electrostática de iones con carga opuesta sobre una superficie polielectrolítica. Involucra una situación de doble capa eléctrica, en la cual dos tipos de iones contrarios están presentes y pueden ser representados por la ecuación



donde R es un sólido poroso cargado. Los iones contrarios A y B compiten por la posición en la doble capa alrededor de R y a este respecto la concentración y el número de carga son de primordial importancia. R puede ser un intercambiador de cationes (fijador de grupos de carga negativa tal como  $-SO_3^-$  ó  $-COO^-$ ) ó un intercambiador aniónico (fijador de grupos cargados positivamente como  $-NH_3^+$ ). La más importante aplicación del intercambiador iónico es el suavizado del agua y su deionización.

Los intercambiadores iónicos constan de materiales insolubles sólidos, generalmente resinas sintéticas que son polímeros de alto peso molecular que poseen grupos cargados negativamente (como en las resinas que intercambian cationes) ó grupos cargados positivamente (como en las resinas que intercambian aniones), y son capaces de intercambiar sus iones con aquellos de una solución con la que están en contacto.

La importancia del intercambio iónico radica en la posibilidad de aplicarlo en las técnicas de separación. La separación puede ser hecha más ó menos selectiva por control de pH, por formación de complejos ó por reacción de oxidación ó reducción, como en el caso de separaciones por precipitación ó extracción.

La cantidad de iones intercambiables es una cantidad fija de cualquier resina y es conocida como la capacidad de esa resina y es definida frecuentemente en miliequivalentes por gramo de resina.

La afinidad de un catión por la resina es tan grande como grande sea la carga que posea, entonces una carga alta permitirá formar algunos enlaces con los radicales de la resina. El orden de afinidades de los siguientes iones es:



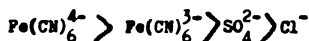
así que casi cualquier catión sea equivalente o no reemplazará  $\text{H}^{+}$  en una resina catiónica.

Las resinas que llevan radicales  $-\text{CO}_2\text{H}$  difieren de las anteriores puesto que muchos iones entre ellos el  $\text{H}^{+}$  tienen alta afinidad por  $-\text{CO}_2^{-}$ . Así que si la solución es ácida hay poca oportunidad de desplazamiento del  $\text{H}^{+}$  del  $-\text{CO}_2\text{H}$ . Las afinidades respectivas de iones metálicos alcalinos para tales resinas son del orden:



Ciertas resinas aniónicas contienen radicales los cuales dan grupos de sales completamente ionizables de hidróxido ó amonio cuaternario.

Los aniones polivalentes se combinan más fuertemente que los aniones monovalentes:



La influencia de la concentración puede llevar a la regeneración de la resina.

La resina puede colocarse en una columna y se vierte sobre ella la solución a intercambiar. Una vez que ha descendido por la columna la resina es lavada con agua pura. En el líquido recobrado, los cationes originalmente presentes han sido por ejemplo reemplazados por  $\text{H}^{+}$  de acuerdo con la ecuación



La resina puede regenerarse por el paso de una solución fuertemente ácida por la columna.

Las separaciones pueden efectuarse entre:

cationes de aniones, aniones de cationes ó ambas al mismo tiempo utilizando una resina mixta.

El uso de éste método es en nuestro caso útil, primero para la separación de los actínidos, como grupo, de los lantánidos ( que se forman como fragmentos en las reacciones nucleares empleadas para producir actínidos ) y después para la separación de los actínidos entre sí.

**ESPECTROFOTOMETRIA**

ESPECTROFOTOMETRIA

En el año de 1862 James Clerk Maxwell predijo la existencia de las ondas electromagnéticas, que consisten de variaciones de los campos eléctrico y magnético que se propagan a través del espacio.

Hertz probó que las ondas electromagnéticas podían reflejarse por medio de superficies metálicas planas pulidas, que podían enfocarse por medio de reflectores metálicos cóncavos y que sus direcciones podían alterarse haciéndolos pasar a través de dieléctricos, tales como madera, parafina y vidrio, de una manera semejante a como se logra la refracción de la luz.

Las ondas electromagnéticas existen en una enorme gama de frecuencias y longitudes de onda como se muestra en la siguiente tabla:

$10^{-3} \mu\mu$	-----	Rayos C6smicos
$10^{-2}$ a $10^{-1} \mu\mu$	-----	Rayos Gamma
$0.1 \mu\mu$	-----	Rayos X
$200 \mu\mu$ a $400 \mu\mu$	-----	Ultravioleta
$400 \mu\mu$ a $800 \mu\mu$	-----	Visible
$800 \mu\mu$ a $400 \mu$	-----	Infrarrojo
$0.04 \text{ cm}$ - $25 \text{ cm}$	-----	Microondas
$25 \text{ cm}$ -	-----	Radio Ondas

La luz visible representa solamente una parte muy pequea del espectro electromagn6tico y se extiende de  $400$  a  $800 \mu\mu$ .

La parte importante del espectro que se extiende del U.V. al principio del I.R. es analizada por absorci6n fotom6trica, espectrofotometria 6 colorimetria. En donde un rayo de luz es analizado despu6s de pasar a trav6s de la sustancia a determinar, que es generalmente una soluci6n.

La concentraci6n de la sustancia absorbente es deducida de la proporci6n de intensidad luminosa absorbida por la soluci6n.

Debido a que el ojo humano responde a la luz solamente en el rango limitado de



400 a 800  $\mu$ , nosotros vemos colores solamente en las transiciones que caen en este rango. El color es una función de la longitud de onda.

Cuando la luz blanca ( la cual contiene luz de todas las longitudes de onda visibles) incide en una solución parte de la luz puede ser absorbida, alguna reflejada y otra transmitida. Por ejemplo una solución de iones de Cobre aparece azul, debido a que cuando la luz blanca atraviesa la solución, la luz amarilla y la luz roja son absorbidas y unicamente es transmitida la azul, para que el ojo la capte.

Es evidente que la característica de una sustancia absorbente no es la luz que transmite sino más bien la que absorbe; por esta razón es necesario estudiar la absorción de las sustancias. Se deduce que solo las coloreadas pueden estudiarse en la región visible mientras que las sustancias sin color como no absorben la luz blanca, se investigan en el espectro U.V..

La intensidad de la absorción es característica de cada sustancia, tal como lo son las frecuencias a las cuales se produce la absorción.

Las ventajas y los campos de aplicación de la Espectrofotometría son:

- a) .- El método es de aplicación general.- Si la sustancia a ser determinada exhibe solo baja absorción, se puede añadir reactivos adecuados para formar compuestos de alto poder absorbente.
- b) .- El método puede ser extremadamente sensible.- La estimación de cantidades pequeñas (huellas, indicios) es ahora llevada a cabo por este método más frecuentemente que por otro.
- c) .- El método puede ser rápido.- Con medidas directas puede ser efectuado sin usar soluciones estándar. Más aun, las separaciones pueden ser simplificadas para eliminar la interferencia por el efecto de los iones, son útiles los factores usados en la manipulación de soluciones, selección de reactivo oxidación, reducción, ajuste de pH, formación de complejos y el uso de solventes orgánicos, en suma a un factor suplementario, es decir selección de la longitud de onda usada.
- d) .- El método ofrece grandes posibilidades.- Veremos que por comparación con un

ser estimado en la presencia de otras sustancias absorbentes.

- e) .- Si se conoce el índice de absorción ( $a_{\lambda}$ ) a una longitud de onda específica, se puede determinar la concentración de un compuesto rápidamente midiendo la densidad óptica a esa longitud de onda.
- f) .- El curso de una reacción puede determinarse midiendo la velocidad de formación ó desaparición de un compuesto que absorbe luz.
- g) .- Muchos compuestos generalmente pueden identificarse determinando su absorción característica en la región visible y U.V. del espectro.

### Espectrofotómetro

Es un instrumento usado para hacer mediciones cuantitativas de la transmisión de la luz a diferentes longitudes de onda.

Las partes principales son:

La Fuente de Radiación Electromagnética.- La fuente más común para trabajar en las regiones visibles, cerca del I.R. y U.V. es la lámpara incandescente encerrada en vidrio, de filamento de tungsteno.

El Monocromador.- Es un dispositivo para separar la luz monocromática ó bandas estrechas de energía radiante, generalmente se emplea un monocromador con un prisma ó una rejilla. La acción del prisma es dispersar el haz policromático de radiación dentro de un espectro, depende de la variación del índice de refracción con la longitud de onda.

La dispersión de la luz, también se puede obtener por medio de una rejilla de difracción. Una rejilla consiste de un gran número de líneas paralelas regadas a intervalos extremadamente próximos, tal vez de 15000 a 30000 líneas por pulgada sobre una superficie altamente pulida.

El Compartimiento de la celda.- Contiene una celda de absorción óptica que se llena con la solución que se va a estudiar, se coloca enfrente del detector y después del aparato dispersar.

Detectores Fotosensibles.- Cualquier aparato fotosensible puede emplearse como detector de energía radiante, siempre y cuando tenga una respuesta lineal en la parte del espectro que se va a usar y ser altamente sensible.

En algunos casos pueden utilizarse filtros ópticos para obtener luz casi monocromática.

Los instrumentos para fotometría de absorción pueden clasificarse como Comparadores Visuales, Fotómetros de filtro y Espectrofotómetros.

Las leyes fundamentales están ligadas a la Espectrofotometría: La Ley de Lambert y La Ley de Beer.

Ley de Lambert. - Da una relación del decremento e intensidad de luz incidente para cierta longitud de onda cuando esta pasa por una sustancia absorbente y establece que el decremento de intensidad es proporcional al espesor de la materia donde viaja el haz luminoso, es decir, la luz absorbida es directamente proporcional al espesor de la solución que se analiza.

Ley de Beer. - Establece que el poder radiante de un haz de una radiación monocromática paralela decrece en una forma similar a como aumenta la concentración del constituyente absorbente de la luz, es decir, la cantidad de luz absorbida es proporcional a la concentración del soluto de la solución.

Las dos leyes pueden combinarse dando lugar a la ley de Lambert y Beer. - La magnitud de la absorción depende de que la energía de un fotón sea absorbida por una molécula. La probabilidad de absorción es proporcional a la concentración de las moléculas que pueden efectuar la absorción.

$$\text{Ley de Lambert : } \frac{I_t}{I_0} = 10^{-k'l} \quad k' = k/2.3$$

$$\text{Ley de Beer : } \frac{I_t}{I_0} = 10^{-\epsilon'cl} \quad \epsilon' = \epsilon/2.3$$

$$\text{Ley de Lambert y Beer : } I = I_0 10^{-kcb}$$

La relación  $I_t/I_0$  se determina por espectrofotometría;  $I_t$  = Intensidad transmitida,  $I_0$  = Intensidad inicial,

La Absorbancia ó Densidad Óptica es el producto de la absorbencia, la longitud del trayecto óptico y la concentración analítica

$$A = \epsilon bc$$

La Absorbancia también se representa como:

$$A = \log I_0/I_t$$

La Transmittancia tiene como fórmula el inverso de la Absorbancia:

$$T = I_t/I_0 = 10^{-Abc}$$

por lo que:

$$A = -\log T = abc$$

$\epsilon$  = absorbancia molar

La absorbancia Molar está regida por la probabilidad de la transición electrónica y la polaridad del estado excitado.

**METODOS  
ELECTROQUIMICOS**

### MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS

La electroquímica es una rama de la fisicoquímica que trata de la interacción de los fenómenos químicos y eléctricos, así como del estudio de las propiedades eléctricas de las soluciones y de los electrolitos estableciendo una relación entre la acción química y eléctrica de tales sistemas.

El campo de la química electroanalítica abarca una amplia variedad de técnicas basadas en los diversos fenómenos que tienen lugar dentro de una celda electroquímica.

Hay dos tipos de celdas electroquímicas: a).- La galvánica ó voltaica, - que consiste de dos electrodos y una ó más soluciones, es capaz de convertir espontáneamente la energía química en energía eléctrica y abastece esta energía a una fuente externa. b).- La celda electrolítica, - La energía se abastece de una fuente externa a la celda, los cambios electroquímicos se producen en las interfaces electrodos/solución.

En las celdas galvánicas tiene lugar una reacción química involucrando una oxidación en un electrodo y una reducción en el otro.

Cuando se conecta un galvanómetro en serie con una celda y se cierra el circuito, dicho galvanómetro sufre una deflexión que indica que la corriente pasa por el circuito y este paso es una evidencia de que existe una diferencia de potencial entre los electrodos, porque sin ella no es posible que circule electricidad entre dos puntos. Esta diferencia de potencial que origina el flujo de corriente desde un electrodo de potencial más elevado a otro menor se denomina Fuerza Electromotriz de la celda y se expresa en voltios. La medición precisa de la fuerza electromotriz no se realiza con voltímetros, sino con potenciómetros que requieren corrientes de compensación extremadamente bajas.

La f.e.m. total de la celda es la suma de los potenciales electroquímicos simples.

Si se escribe una celda cualquiera con el electrodo negativo en el lado izquierdo, de manera que los electrones fluyan por el circuito externo desde la izquierda

da a la derecha, la reacción de la celda será de un proceso espontáneo y la fuerza electromotriz será positiva.

A todas las reacciones de oxidación-reducción se aplica la ley de acción de masas. El potencial de un metal con relación a una solución de sus iones se expresa matemáticamente del siguiente modo:

$$E_{30} = E_0 + \frac{0.060}{n} \log C$$

donde:  $E_{30}$  = potencial del electrodo a  $30^\circ$

$E_0$  = potencial que da la tabla ( potencial del metal en la solución molar de sus iones)

$n$  = cambio de polaridad

$C$  = Concentración de iones expresada en moles/litro

El valor de 0.060 es una constante que varía con la temperatura absoluta; a  $25^\circ$  es 0.059 y a  $18^\circ$  es 0.058.

La ecuación anterior se le conoce como Ecuación de Nernst y a  $25^\circ$  podemos expresarla:

$$E = E_0 + \frac{0.0591}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

una ecuación más general será:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

$E$  = Potencial de electrodo

$E_0$  = Potencial de electrodo estandar

$R$  = Cte. molar del gas ( 8.316 VJ/grado)

$T$  = Temp. absoluta

$n$  = num. de electrones transferidos en la reacción del electrodo

$F$  = Faraday

$a_{ox}$  y  $a_{red}$  = Las actividades de las formas oxidadas y reducidas respectivamente, de la acción del electrodo.

Los factores que determinan el potencial del electrodo con relación a otro electrodo son: La actividad ó la presión de la solución electrolítica del elemento

to, que es la tendencia de un elemento activo de proporcionar iones y la actividad de los iones disueltos del elemento, lo cual a su vez, varía con su concentración a temperatura constante.

Electrodos de Referencia.- El electrodo de referencia debe tener un comportamiento reproducible y constante. Puede ser fácil de ensamblar a partir de los materiales y sustancias químicas ordinariamente disponibles y una vez preparado debe ser estable y poseer un potencial invariable sobre un largo periodo de tiempo aun durante el paso de pequeñas corrientes necesarias en la obtención de las mediciones.

1.- Electrodos de Gas.- Consisten de un gas que burbujea alrededor de un alambre u hoja de metal inerte en una solución que contiene iones a los cuales el gas es reversible. La función del metal generalmente platino platinado es facilitar el equilibrio entre el gas y sus iones y servir de contacto eléctrico del electrodo. Como ejemplo de este tipo de electrodo tenemos el gas hidrógeno reversible a los iones hidrógeno, el de cloro reversible a sus iones y el electrodo de oxígeno cuya fuerza electromotriz depende de la actividad de los iones oxhidrilo.

2.- Electrodos no polarizables.- En todo momento un electrodo de referencia debe estar listo para actuar tanto como electrodo de reducción como de oxidación sin que se polarice ni desvirtue su potencial como consecuencia de cambios en la interfase.

Electrodo de Calomel.- Fue desarrollado por Ostwald, es un sistema mercurio-ión mercurioso, formado por una porción de mercurio metálico puro ( $Hg^0$ ) en contacto directo con una parte de pasta de calomel ( $Hg_2Cl_2$ ) húmedo, que está en contacto con una solución saturada de KCl. La media celda puede representarse se como:



estos electrodos se vuelven inestables a temperaturas superiores de los  $60^\circ$  y deben reemplazarse.



Electrodo de plata/cloruro de plata.- Consiste de plata metálica (alambre, varilla ó gasa) recubierta con una capa de cloruro de plata y sumergida en una solución de cloruro de concentración conocida, saturada con cloruro de plata.

La media celda formada es:



Los potenciales de estos electrodos son conocidos hasta 275°C. El inconveniente de este electrodo es que sufre una reducción fotoquímica, además es muy sensible a las interferencias del Br y del Oxígeno.

Electrodo de Cu-estearato de Cu.- Se cubre inmediatamente al metal con una capa continua de la sal insoluble que asegura el equilibrio de reversibilidad. La representación de la celda:



Electrodo de Cu.- Sulfato de Cu.- Está constituido simplemente por un alambre de Cu electrolítico, sumergido en una solución de sulfato de Cu saturada.

Electrodos Indicadores.- El electrodo indicador puede ser un alambre, un lingote ó un botón fijo en plástico ó vidrio. Responde a la actividad de un determinado ión en la solución, a través de uno ó más equilibrios, involucrando una precipitación de ó especies complejas.

1.- Electrodos Inertes.- Generalmente Oro ó Platino en una solución que contiene ambos estados, oxidados y reducidos de un sistema de oxidación-reducción homogéneo y reversible. El único papel de este tipo de electrodo es el de proveer ó aceptar electrones. Como ejemplo de este tipo de electrodos está el de platino.

Electrodos de Primera Clase.- Consisten de un metal en contacto con una solución de sus propios iones, por ejemplo Plata sumergida en solución de Nitrate de Plata. Los electrodos de este tipo se reducen a los de Ag, Cu, y Hg. Los electrodos de amalgamo simple pertenecen también a esta clase de electrodos.

Electrodos de Segunda Clase.- Constan de un metal recubierto con una capa de sus sales poco solubles, por ejemplo un alambre de Platino recubierto con un delgado

depósito de Cloruro de Plata. Los electrodos de esta clase se emplean para determinaciones directas de la actividad ya sea del ion metal ó del anión en el reactivo. También como electrodo indicador para seguir titulaciones involucrando a ambos. Pertenecen a esta clase los electrodos de referencia de calomel y Plata/Cloruro de Plata.

Electrodos de Tercera Clase.- Algunos se usan en titulaciones quelométricas. Un ejemplo de este tipo de electrodo es el electrodo de mercurio que puede tener forma de tina ó ser un electrodo de platino amalgamado, ó un electrodo de amalgama de oro. Sirven como electrodo indicador.

Electrodos de medida.- Asociados con uno de referencia forman una celda ó pila para investigar las condiciones internas de ésta.

- a).- Electrodos Metálicos.- Sistema metal-ión metálico en solución para medir la Eo. y conocer las características de la solución.
- b).- Electrodos Metálicos.- Para determinación de iones Hidrógeno. Son barras metálicas cuyo potencial depende del pH. Como por ejemplo el electrodo de Antimonio.
- c).- Electrodo de Vidrio.- Este electrodo está compuesto de un bulbo de paredes delgadas de vidrio sensibles al pH sellado a un vástago no sensible al pH, y de vidrio de alta resistencia. Un potenciómetro y un electrodo de vidrio son el método más exacto para medir el pH en un sistema bioquímico.
- d).- Electrodo de Vidrio sensibles a otros cationes.- Así como se determina el pH de una solución también es posible determinar otros cationes como el  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Li}^+$  con un electrodo de vidrio adecuado.
- e).- Sistema Ag-Halogenuro de Ag.- Se utiliza para determinar los aniones  $\text{Cl}^-$  ó  $\text{Br}^-$ .
- f).- Electrodo de Quinhidrona.- Este electrodo puede emplearse en medios no acuosos, incluyendo alcoholes, acetona y ácido fórmico. Se utiliza en la medición de iones hidrógeno.

Puentes de Sal y Uniones Líquidas.- La conexión entre un electrodo de referencia separado y uno indicador se hace por medio de una unión que permite el paso de iones pero impide que las soluciones se mezclen. Hay diversos tipos de unión electrofítica: Un tapón de vidrio esmerilado ó pinza cónica, una mecha de fibra de asbesto sellada en el vidrio, un puente de agar hecho conductor por medio de un electrolito, un tapón de vidrio poroso, una unión doble de remache de vidrio y una unión de flujo envolviendolan anillo ó escurridero capilar.

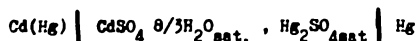
### Métodos Potenciométricos

Abarcan dos tipos de análisis: La medición de un potencial de electrodo del cuál puede derivarse la concentración de un ión activo y los cambios en la fuerza electromotriz de una celda electrofítica efectuados a través de la adición de un titulante.

El método potenciométrico de medición es una técnica de comparación en donde la celda de f.e.m. desconocida que va a medirse se contrapone con una fuente de f.e.m. conocida hasta que ambas se igualan. El instrumento con el cuál se hace la comparación se llama potenciómetro.

Los potenciómetros operan según el principio de compensación de Poggendorff.

Las celdas de Weston de Cadmio son las que se utilizan más a menudo. El diagrama de la celda se representa:



y tiene un valor de 1.0183v a 25°C para una celda saturada y 1.019 para una celda no saturada.

La medición potenciométrica directa de las actividades de un ión está basada en las diferencias de niveles de energía entre dos estados diferentes de la misma materia, estas diferencias son proporcionales a las poblaciones relativas de los átomos ó iones que le corresponden.

En soluciones electrofíticas estas diferencias de nivel de energía pueden medirse como un potencial de electrodo, utilizando un electrodo indicador apropiado.

Titulaciones Potenciométricas.- Al agregar un titulante de concentración conocida a una solución problema se van originando en la celda nuevos y diferentes valores de  $E_c$ . Lo importante en la titulación es encontrar el punto donde las cantidades de especies reactivas se encuentran en cantidades equivalentes y este es el "punto de equivalencia". La curva de titulación puede seguirse punto por punto, proyectando como ordenada valores sucesivos de f.e.m. de la celda contra el volumen que corresponde al del titulante agregado. Las ventajas de este método son su aplicación a soluciones turbidas, fluorescentes, opacas ó coloreadas ó cuando sean inaplicables o no se puedan obtener indicadores visuales adecuados.

Tipos de titulaciones potenciométricas.- a).- Titulaciones Ácido-Base.- Son reacciones de neutralización, se basan en el análisis de la curva  $E_c$  contra volumen de reactivo, que se obtiene al graficar los valores de  $E_c$  observados en el milivoltmetro contra los volúmenes totales de reactivo agregado progresivamente. Este tipo de titulación utiliza por lo general el electrodo de vidrio para la medida y un sistema ordinario de referencia.

b).- Titulaciones por Precipitación.- Este tipo de reacciones comprende la formación de un compuesto poco soluble ó de ligera disociación. Las titulaciones argentométricas son un ejemplo, así en la titulación del nitrato de plata con cloruro sódico, un electrodo de plata, presentará al precipitarse ésta en su totalidad un cambio marcado de f.e.m. La titulación se realiza en forma ordinaria, anotando después de cada adición el valor de  $E_c$  y graficándolo contra el volumen del titulante gastado, así obtendremos el punto de equivalencia.

c).- Titulaciones de Oxido-Reducción.- Se lleva a cabo de manera similar a las de neutralización de ácido-base, para lo cual basta con substituir el electrodo reversible a los iones hidrógeno con un metal inerte, tal como un alambre de platino que actúa como electrodo de Oxidación-reducción. En estas titulaciones uno de los reactivos es la sustancia por valorar y el otro de ellos el titulante, de tal manera que se realice el correspondiente intercambio interno de electrones.

Durante la mayor parte de la titulación, el potencial de electrodo cambia gradualmente, solo hasta que alcanza el punto de equivalencia, la proporción de concentración cambia nuevamente con rapidez. Pasado el punto de equivalencia, el electrodo indicador cesa de afectarse por sistema que se titule y asumirá un potencial dictado por el sistema titulante.

La fuerza electromotriz  $E_o$  de la celda en el punto de equivalencia será:

$$E_{o \text{ eq.}} = E_r = E_r^o - E_{ref} + \frac{0.0591}{2} \log K$$

$$E_{o \text{ eq.}} = E_t = E_t^o - E_{ref} - \frac{0.0591}{2} \log K$$

que sumando :

$$2E_{o \text{ eq.}} = E_r^o + E_t^o - 2E_{ref.}$$

obteniendo así  $E_{o \text{ eq.}}$  que es la f.e.m. en el punto de equivalencia.

Separación Electrolytica.- Para la separación de partículas se utiliza el método conocido como Electrólisis Interna y que es adecuado para el tratamiento de cantidades pequeñas.

El aparato de electrólisis interna consta de una celda con un electrodo de cinc y un electrodo de platino sumergidos por separado en una solución que contiene las partículas que se quieren separar. Con un aparato similar se pueden depositar partículas de antimonio, Co y bismuto. Con electrodos de Pt y  $PbO_2$  se separa  $Ni^{2+}$ .

Este método es capaz de separar partículas pequeñas de elementos y puede ser rápido sobretodo cuando el electrolito está bien agitado.

Para la separación de materiales que interfieren se utiliza la electrólisis con un Cátodo de Mercurio.

El uso más frecuente de la electrólisis con un Cátodo de Mercurio es la extracción de grandes cantidades de elementos que interfieren en las soluciones, dejando solo las partículas pequeñas para calcular. Los elementos a ser determinados son depositados sobre el mercurio y son recobrados por destilación ó redissuel-

tos tal vez para un proceso de reoxidación el cual tiene lugar a un potencial controlado.

Debido a que el sobrevoltaje de hidrógeno sobre mercurio es alto, es difícil efectuar reducciones sin liberación abundante de hidrógeno. Se permite la formación de la amalgama con ciertos metales que de otra manera no se depositarían y se saldrían. La selectividad del método puede aumentar controlando el potencial.

Para predecir el curso de la separación se puede utilizar la ayuda de las curvas polarográficas obtenidas con un electrodo de goteo de mercurio.

La celda diseñada por Malaven consta de 35 a 50 ml. de mercurio puro en un embudo de separación modificado. El aparato tiene una base cónica acoplada con una llave de tres pasos. Un brazo de la llave de la fuente está conectado a un bulbo de nivelación que controla el nivel del mercurio en la celda; el otro permite la salida del electrolito. El ánodo es un alambre de platino en forma de espiral.

La agitación se lleva a cabo por medio de un agitador mecánico ó de una corriente de aire.

Métodos Coulométricos.- Estos métodos están basados en la medición exacta de la cantidad de electricidad que pasa a través de una solución durante la verificación de una reacción electroquímica.

La sustancia de interés puede ser oxidada (ó reducida) en uno de los electrodos (análisis Coulométrico Primario) ó puede reaccionar cuantitativamente en solución con un solo producto de la electrólisis (análisis Coulométrico Secundario).

Coulometría con Potencial Controlado del Electrodo de Trabajo.- Están involucradas cuatro unidades instrumentales-un coulómetro, un abastecimiento de corriente c-d, un potencióstato y una celda electrolítica.

Las titulaciones se efectúan en una atmósfera inerte proporcionada por una corriente de nitrógeno. La titulación se termina cuando la corriente cae a una fracción predeterminada de la corriente inicial o a la corriente residual del electrolito portador.

Controlando el potencial del electrodo a un valor apropiado, es posible reducir completamente un metal hacia un estado de valencia más bajo y luego controlando a un potencial más positivo el metal puede oxidarse cuantitativamente hacia un estado de valencia más alto al permitir que la corriente alcance su valor anterior.

Métodos de Corriente Constante.- Estos métodos solo requieren un conocimiento de la corriente y del tiempo transcurrido para determinar la carga neta transferida.

Titulaciones Coulométricas Primarias.- La sustancia a ser determinada reacciona directamente en el electrodo, por lo que ninguna otra sustancia debe ser electrolizada en el electrodo de trabajo hasta que sean alcanzados potenciales mucho mayores.

Titulaciones Coulométricas Secundarias.- Es generado primero cuantitativamente un intermediario activo por el proceso de electrodo y este reacciona con la sustancia a determinar.

Polarografía.- Este método se basa en la determinación del flujo de corriente cuando una solución que contiene sustancias oxidables ó reducibles se somete a una electrólisis en una celda que tiene un electrodo de mercurio que va cayendo gota a gota por un tubo capilar para que ofrezca una superficie continuamente fresca. El otro electrodo es un electrodo de calomel. El aparato que registre automáticamente la gráfica de la corriente con relación al voltaje se llama Polarógrafo.

Se obtienen análisis cuantitativos y cualitativos de una solución y el volumen puede ser pequeño.

Al aumentar desde cero el potencial aplicado la corriente que fluye es pequeña y permanece igual hasta que uno de los componentes de la solución empieza a ser reducido en el cátodo de mercurio. El aumento rápido en la corriente con el potencial aplicado se llama onda y el potencial en el punto medio de ésta se llama

na potencial en la mitad de la onda y es característico de la sustancia que se está reduciendo.

Pueden determinarse las sustancias presentes en concentraciones promedio de  $10^{-5}$  a 0.01 M.

Titulación Amperimétrica.- En este tipo de titulación el voltaje que se aplica al electrodo indicador y al electrodo de referencia se mantiene constante y la corriente que pasa a través de la celda, se mide y se grafica contra el volumen agregado.

El equipo utilizado en las titulaciones amperimétricas puede ser el mismo que para la Polarografía solo con algunas modificaciones. El electrodo indicador puede ser un electrodo de mercurio goteando ó un microelectrodo giratorio de metal.

Este método es más sensible que las titulaciones potenciométricas y es mejor para la determinación de partículas pequeñas con buena precisión. Concentraciones de 0.1 a 0.0001 M y aun en casos favorables hasta 0.000001 M pueden medirse con facilidad y exactitud.



**APLICACION DE LAS TECNICAS AL  
ANALISIS DEL URANIO**

IV.- APLICACION DE LAS TECNICAS AL ANALISIS DEL URANIO.-

Gravimetría y Volumetría.-

a) Medio Básico.- Los uranatos de metales alcalinos son precipitados, pero si el amoníaco ó sosa caústica que se utilizan estan carbonatados, los precipitados son parcialmente redisolultos debido a la formación de complejos de carbonato. El V(V) evita la precipitación de U(VI).

b) Oxina.- Las sales solubles de Uranio (VI) precipitan con la 8-hidroxiquinolina al complejo Oxinato de Uranilo, este precipitado se forma en un pH de 4.1-8.6 fuera de estos límites dicho precipitado es soluble, por lo que conviene mantener el pH ligeramente ácido.

La solución de la sal de Uranio en la que se va a hacer la precipitación no debe tener un volumen superior a 200 ml. con no más de 0.3 g de Uranio. Se adiciona ácido acético hasta obtener un pH dentro de los límites anotados y 5 g de acetato de amonio puro; se calienta a ebullición y se va agregando gota a gota y agitando la solución reactivo de la Oxina hasta completa precipitación, midiendo el volumen usado. Se agrega ese mismo volumen de solución normal de amoníaco agitando constantemente y en caliente. Después de hervir durante unos minutos se deja enfriar y se filtra en embudo de vidrio de poros cerrados, se lava el precipitado con solución caliente de Oxina y se seca a 100-110°C y se pesa

$$\text{Factor} = \frac{U}{UO_2(C_9H_6ON)_2C_9H_7ON} = 0.3384$$

La preparación de la Oxina es la siguiente: 4g de 8 hidroxiquinolina se disuelven en 8.5 ml. de ácido acético glacial, se adicionan 80 ml. de agua y se lleva la solución a 100 ml.. Un ml. de esta solución de acetato de 8-hidroxiquinolina corresponde a 20 mg. de Uranio.

Mediante este método el Uranio puede ser separado de los metales alcalinos y alcalinotérreos. Para separarlo de metales como Pb, Cu, Bi(III), Cd, Co, Ni, Mn, Zn, Fe(III), Th(IV), Zr(IV), V(IV), fosfatos y Al deberá procederse como se indica a continuación:

La precipitación de Oxinato de Uranilo descrito en el método anterior no sufre modificación con la presencia de la sal disódica del ácido etilendiamino tetraacético (EDTA), pero si existen iones de los metales a que se refieren anteriormente, estos forman compuestos complejos estables, pero solubles en agua, por lo que es factible separarlos del U. Para proceder a esta separación a la solución ácida de sal de Uranio en presencia de iones de metales pesados se adicionan 10 mililitros de la solución de EDTA, se neutraliza con amoníaco usando rojo de metilo como indicador (viraje de rojo a amarillo). Se adiciona 1 ml. de ácido acético al 50 % y 25 ml. de la solución al 20 % de acetato de amonio. Si el volumen de la solución después de las sucesivas adiciones de reactivos no llega a 150 ml llévase con agua a este volumen y caliéntese sin que hierva. Gota a gota y agitando póngase la solución de 8-hidroxiquinolina, hasta completar 5 ml. de ésta. Se deja reposar unos minutos y se agrega un poco más de la Oxina dejándola resbalar por la pared del vaso a fin de ver si no se produce más precipitado. Se deja enfriar y se filtra en un filtro de vidrio de poros finos. El filtro de vidrio se lleva a la estufa a 100-110°C hasta peso constante y se pesa el precipitado. El Oxinato puede ser extraído con cloroformo.

c) Nitrato de Uranilo.- El nitrato de Uranilo es fácil de extraer en presencia de grandes concentraciones de nitratos de una solución de ácido nítrico. Los solventes adecuados son éteres, ésteres y cetonas.

Metil isobutil cetona.- A veces se usa como solvente.

Eter.- Los elementos que se extraen con eter son: Au(III), Co(IV), Th(IV), As(V), Bi(III), Tl(III), Zr(IV), Hg(II), Cr(VI) y partículas de Fe(III), V(V) etc el Zr(IV) puede ser retenido añadiendo ácido fosfórico. No interfieren cantidades pequeñas de  $F^-$ ,  $H_3PO_4$  y  $SO_4^{2-}$ . El  $Cl^-$  si interfiere.

Acetato de etilo.- 10 ml. de solución son evaporados casi a sequedad, el residuo se disuelve en 10 ml. de solución de aluminio (485 g. de nitrato de aluminio  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  son disueltos en caliente y se llevan a 500 ml.). La solución se agita con 10 ml. de acetato de etilo durante 2 minutos y se deja reposar 5 min.

**Tributil Fosfato.**- El coeficiente de partición es más favorable, pero la separación es menos selectiva.

Con  $\text{HNO}_3$  4.7 N y con un solvente que contenga cantidades iguales de tributil fosfato y eter son extraídas partículas de Fe(III), Cu(II), Ni(II), Bi(III), metales de tierras raras y Cr(III) así como grandes cantidades de Th(IV), Zr(IV) y Ce(IV).

En presencia de ión Amonio Cuaternario.- En presencia de tetrapropil amonio,  $\text{R}_4\text{N}(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3)$  puede ser extraído con metil isobutil cetona. Son parcialmente extraídos el Au(III), Ce(IV), Hg(II), In(III), Th(IV), Y(III) y partículas de muchos otros elementos.

**Oxidos de Fosfina.**- Los óxidos de fosfina pueden ser preparados por la oxidación de fosfinas terciarias ó por adición de reactivos de Grignard al fosforil tricloruro.

**Oxido de Tridecilsfosfina.**- Partículas muy pequeñas pueden extraerse a un pH dado que la concentración de  $\text{NO}_3^-$  es al menos de 0.3 M. El  $\text{SO}_4^{2-}$  no interfiere.

El reactivo consiste de una solución 0.1 M de oxido de tridecil fosfina en que rosena ó ciclohexano. El Th no es extraído.

d) Extracción de un medio Clorado.- Se puede usar para extraer U(VI) el tributil fosfato de HCl 7 N y así separarlo del Zr(IV) y Th(IV).

e) Aminas en un medio Sulfatado.- El U(VI) puede ser extraído con una amina terciaria simétrica (tri-n-octil amina) en  $\text{CCl}_4$ . Interfieren el  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{F}^-$  e impiden la extracción.

20 ml. de solución de amina son añadidos a 20 ml. de solución de Uranio( 0.3% 0.05 N con respecto al  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) en un matrón de 125 ml. La mezcla se agita durante 15 min., se deja en reposo y entonces se toma una alícuota y se filtra.

El U(VI) puede ser reducido en la solución por agitación con carbonato de sodio.

f) Extracción del Tiocianato.- El tiocianato de Uranilo puede ser extraído con varios solventes, por ejemplo: el tributil fosfato en presencia de  $\text{CCl}_4$  con EDTA este metodo de separación se vuelve selectivo.

### Cromatografía e Intercambio Iónico.-

Para la separación del grupo Actínidos de los Lantánidos se utiliza el HCl como eluyente en una resina de Intercambio Catiónico. Los Actínidos forman más fácilmente cloruros complejos y se elimina el primer grupo de la resina favoreciendo la separación. Por el contrario en las resinas de Intercambio Aniónico los Actínidos se absorben más fácilmente. Para la separación de los Actínidos entre sí, puede emplearse como eluyente HCl concentrado en las Columnas Catiónicas, aunque la resolución no es del todo satisfactoria. La separación puede mejorarse utilizando LiCl 10 N como eluyente y columnas de Intercambio Aniónico, moderadamente entrecruzadas, fuertemente básicas y trabajando a altas temperaturas hasta de  $\sim 90^{\circ}$ . La separación de los Actínidos puede hacerse más efectiva empleando Citrato ó eluyentes similares. Luego de la separación mediante Columnas de Intercambio Iónico, los iones Actínidos se coprecipitan con un precipitado de un fluoruro insoluble.

Un sistema típico de Intercambio Iónico lo constituyen los polímeros de resinas sintéticas tales como el fuertemente ácido de Intercambio Catiónico DOWEX-50, un ácido poliestirensulfónico y el fuertemente alcalino de Intercambio Aniónico DOWEX-1 una sal cuaternaria de poliestiren amonio.

Otras resinas Intercambiadoras son: Los derivados de la celulosa; como resinas de Intercambio Aniónico tenemos a la Amberlita IB-120 y la Amberlita XB-117.

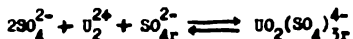
Como ejemplos de Resinas de Intercambio Catiónico tenemos: Cationita KU-2, DOWEX 50XB, DOWEX 21K, Amberlita IRC-50 del tipo carboxil y DOWEX 1-XB.

Para la separación específica del Uranio tenemos:

a) Cromatografía de Partición.- Generalmente se usa una columna con polvo de celulosa. El método depende de que el Nitrato de Uranilo sea soluble en solventes orgánicos. Así el U(VI) puede ser separado de el Th(IV) por repetidas diluciones con éter conteniendo Ácido Nítrico concentrado y de el mismo Th(IV) por elución con el mismo solvente conteniendo 12.4 % de HNO<sub>3</sub> concentrado. El procedimiento es: 10 ml. de solución conteniendo U(VI) en HNO<sub>3</sub> 3 N son introducidos en la co-

luna seguidos por 100 ml. de solución eluyente a la velocidad de 5 ml/min.. 25ml de  $H_2O$  son añadidos para diluir y el éter es evaporado por una corriente directa de aire sobre la superficie del líquido.

b) Con Intercambiadores Aniónicos.- Pueden ser aisladas cantidades hasta de  $1 \mu g$  de U(VI) por agitación con una resina aniónica, usando un medio ácido sulfúrico ó acético ó cualquier otro medio conteniendo iones Nitrato, Cloruro ó Carbonato



El grado de separación varía con el equilibrio de acuerdo con la concentración de los iones complejos de la solución.

En un medio sulfatado los iones que interfieren son: Mo(VI), Cr(VI), Fe(III) y V(V) y deben reducirse primero con  $SO_2$ .

La resina que se puede utilizar es la Amberlita MB-117 ó DOWEX 1. El procedimiento es el siguiente: 5 ml. de resina se coloca en una columna. Una solución con 0.5-40 mg de U en  $H_2SO_4$  1-2 N y un pH = 1.0-1.5 se pasa por la columna a una velocidad de 2 ml/min. La resina se lava con 50 ml de  $H_2O$  caliente. El U puede disolverse con 50 ml de  $HClO_4$  N caliente.

c) Con Intercambiadores Catiónicos en presencia de EDTA.- En presencia de EDTA a un pH = 3-5, el  $UO_2^{2+}$  es uno de los pocos cationes que permanecen libres y puede ser separado de  $AlY^-$ ,  $FeY^-$ ,  $ZnY^{2-}$ , a un pH 3-4 el  $UO_2^{2+}$  y  $Be^{2+}$  pueden ser separados de muchos otros cationes. El procedimiento es el siguiente: 20 ml de EDTA son añadidos a la solución y posteriormente si se forma un precipitado acidular.

Se neutraliza después con amoníaco hasta que el anaranjado de metilo que se usa como indicador vire al amarillo, el volumen se lleva a 150 ml y se pasa a través de la columna a una velocidad de 2-3 ml/min. La resina se lava con 150ml de agua. El  $UO_2^{2+}$  puede ser diluido con 150 ml. de HCl 6N. Se puede diluir el U(VI) con HCl 2N y § 9N, aunque hay elementos que interfieren que a esta normalidad también son disueltos.

### Espectrofotometría.-

Hay varios métodos útiles:

- a) El del Peróxido de Hidrógeno.- Se usa en soluciones alcalinas. En un método selectivo, pero no muy sensible, la absorbencia solar es  $\epsilon \sim 1,300$  a  $370 \text{ m}\mu$  puede aplicarse después de ciertas separaciones. Se forman complejos amarillos en soluciones alcalinas en presencia de carbonatos. La muestra puede ser absorbida con  $\text{H}_2\text{O}_2$ , centrifugada y determinada calorimétricamente. El Cr(III) causa interferencia.
- b) Tiocianato.- Este método no es ni sensible ni selectivo. El complejo formado por U(VI) y  $\text{SCN}^-$  puede extraerse con una mezcla de Fosfato de Tributilo y  $\text{CCl}_4$ . La operación se efectúa a  $\text{pH } 3.7 \pm 0.2$  en presencia de EDTA. La sensibilidad es  $\epsilon \sim 3,850$  a  $375 \text{ m}\mu$ . Interfieren grandes cantidades de  $\text{F}^-$  ó fosfatos. El procedimiento es el siguiente: 20 ml. de solución que contenga 50-300  $\mu\text{g}$  de U(VI) son mezclados con 20 ml. de EDTA. El pH se ajusta a  $3.7 \pm 0.2$  y se añaden 10 ml. de tiocianato y 10 ml. del solvente (  $\text{CCl}_4$  + tributil fosfato), la mezcla se agita durante 30 seg., la fase orgánica se separa y transfiere a un matraz que contiene 0.5 g. de sulfato de sodio anhidro. Se seca 5 min. y se analiza a  $350 \text{ m}\mu$ .
- c) Dibenzoil Metano.- Con el U(VI) forma un compuesto que puede ser extraído con varios solventes. Este método es sensible  $\epsilon \sim 20,000$  a  $395 \text{ m}\mu$ . Muchos iones interfieren por lo que el método se efectúa en presencia de EDTA y tartrato. Procedimiento: Después de que el Nitrato de Urano ha sido extraído, 5 ml. de el solvente que contiene de 50 a 200  $\mu\text{g}$  de U(VI) se llevan a 25 ml. con solución de Dibenzoil Metano, se deja en reposo 10 minutos y se determina colorimétricamente a  $410 \text{ m}\mu$ .
- Características similares al método anterior se tienen en los siguientes métodos:
- 1) Arsenazo. Acido 3-(2-arsenofenilazo)-4,5 dihidroxi-naftaleno-2,7-disulfónico cuyo  $\epsilon \sim 23,000$ . La reacción se lleva a cabo en presencia de EDTA a un pH 7.5; el Th(IV) interfiere.

2) 'PAN'. 1-(piridil-2-azo)-2-naftol.- En soluciones alcalinas el PAN y U(VI) dan un precipitado rojo soluble en cloroformo. La sensibilidad:  $\epsilon \sim 23,000$  a  $560 \text{ m}\mu$ .

Los iones que interfieren por formar complejos con el EDTA y dan coloración son: P(V) y Sn(IV).

Este método permite la determinación de 20 a  $60 \text{ }\mu\text{g}$  de U(VI) en presencia de 1 mg. de Hg(II), Mo(II), Mn(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II), V(V), W(VI), 0.5 mg. de Th(IV), Bi(III), Ga(III), In(III) y 0.3 mg. de La(III). No debe excederse la adición de EDTA.

Modo de operación: 2 ml. de EDTA, 5 ml. de solución buffer( solución amoniacal de 60 g. de cloruro de amonio disueltos en 200 ml. de  $\text{H}_2\text{O} + 570 \text{ ml. de NH}_3$  concentrado y aforado a un litro), y 2 a 3 ml. de cianuro de potasio con añadidos a 10 ml. de solución conteniendo de 2 a  $100 \text{ }\mu\text{g}$  de U(VI). El pH se verifica y si es necesario ajustarlo a 9.5-10. Se añaden 10 ml. de HgCl y después 2 ml. de PAN, la mezcla se deja reposar durante 5 minutos. Se añaden 10 ml. de cloroformo la mezcla se agita durante 1-2 minutos y se decanta. La medida se efectúa a  $560 \text{ m}\mu$  y se compara con un blanco.

3) Trinitrato de Tetrapropil Amonio.-  $\text{H}_4\text{N}(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_3$  a 452 m en hexona.  $\epsilon = 30$

4) Absorción del  $\text{UO}_2^{2+}$  .- Es muy preciso a 418  $\text{m}\mu$  pero no se puede efectuar ninguna estimación sensitiva y colorimétrica. El método es útil solo para cantidades puras de Sales de Uranio.

#### Electroquímica.-

Electrólisis con el Cátodo de Mercurio.- El Uranio permanece en la solución. Pasa a su estado más bajo de oxidación



Los fosfatos interfieren con precipitación de U(IV).



**DATOS OBTENIDOS  
DE LOS RESUMENES**

**GRAVIMETRIA  
Y  
VOLUMETRIA**

**1a. PARTE: REFERENCIAS DE LOS RESUMENES**

**2a. PARTE: RESUMENES**

GRAVIMETRIA Y VOLUMETRIAChemical Abstracts Volumen 54 1960

- 1.- T.C.Crawford and John Eliot Allen. A fusion method for quick determination of certain rare metals. J.Geol.Education 8, 11-13 (1960).
- 2.- A.N.Hat and B.D.Jain. Separation and determination of Uranium and Thorium with 3-acetyl-4-hydroxy coumarin. Talenta 4, 13-16 (1960).
- 3.- V.I.Kuznetsov, S.B.Savvin and V.A.Mikhailov. Advances in analytical chemistry of Uranium, Thorium and Plutonium. Uspekhi Khim. 29, 525-67 (1960).
- 4.- T.W.Steele. The volumetric determination of Uranium after reduction by lead in dilute perchloric acid solution. Analyst 85, 55-62 (1960).
- 5.- F.L.Noore. Liquid-liquid extraction of Uranium and Plutonium from acetate solution with triisobutylamine. Anal.Chem. 32, 1075-9 (1960).

Volumen 55 1961

- 6.- Ch.Bheema-Sankara Rao and V.Venkateswrlu. Analytical application of embellin. I, Estimation of Uranium and Thorium and their separation. Z.Anal.Chem. 175, 114-17 (1960).
- 7.- Thomas J.Blalock. Volumetric determination of Uranium in the presence of high concentration of iron. U.S.Bur.Mines, Rept. Invest. 5687, 9pp (1960).
- 8.- Constance M.Mac.Donald. Precise determination of Uranium in Uranyl Nitrate-Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> solutions. U.S.At.Energy Comm. DP-503, 7 pp (1960).
- 9.- K.Bril and S.Holzer. Determination of Uranium in Zirconium ores. A modification of the stannous chloride method. Anal.Chem. 33, 55-8 (1961)
- 10.- U.Vecreswena Rao. Titimetric determination of Uranium in presence of organic solvents. Z.Anal.Chem. 177, 190-5 (1960).
- 11.- Barkov, V.K. et al. Metody ego opredeleniya (Uranium, methods of determining it). Moscow. At. Izdatel 263 pp. (1960).
- 12.- József Lovasi. Indirect volumetric determination of Uranium in the presence of uranyl. Kémiai közlemények 16 (14), 86-8 (1961).

- 13.- T.A. Adamski and Cz. Deptula. Gravimetric determination of Uranium in solutions after treatment of ores with sulfuric acid. Chem. Anal. 5, 843-50 (1960).
- 14.- J. Korkisch. Complexometric titration of Uranium (IV). Anal. Chim. Acta. 24, 306-10 (1961).
- 15.- R. A. Bere. Analysis of Uranium Oxide fuel materials. U.S. At. Energy Comm. TID-7606, 100-11 (1960).
- 16.- József Lovasi. Rapid complexometric determination of Uranium in the presence of impurities. Fémipari Kutató Intézet Közleményei 4, 385-91 (1961).
- 17.- C.A. Kienberger. Gravimetric determination of Uranium in Uranium Trioxide. U.S. At. Energy Comm. TID-7606, 410-19 (1960).
- 18.- V. B. Spivekovskii, V. A. Zimina, and L. S. Gavriluk. The determination of traces of Uranium in rocks and natural waters. Zavodskaya Lab. 27, 390-1 (1961)
- 19.- Jon Fordner, E. D. Selesin and Louis Gordon. Precipitation of metal 8-quinolates from homogeneous solution. IV. Uranium. Talanta 8, 579-82 (1961).
- 20.- G. F. Brunzie, T. R. Johnson and R. M. Siewenberg. Selective dissolution of Uranium from Uranium-Uranium Oxide mixtures by bromine-ethyl acetate. Anal. Chem. 33, 1005-6 (1961).

Volumen 56    1962

- 21.- P. N. Palei and Li-Yuan Hsu. Complexometric titration of Uranium (IV) with Thoron as an indicator. Zhur. Anal. Khim. 16, 51-6 (1961).
- 22.- C. Roza Rao. A spot test for Uranium (VI) with resacetophenone oxime. Talanta 7, 61-3 (1962).
- 23.- I. E. Klygin, I. A. Nikol'skaya, N. S. Kolyada and D. L. Zavrazhnova. Complexometric determination of U(IV) with Arsenazo I indicator. Zhur. Anal. Khim. 16, 110-12 (1961).
- 24.- L. Ertic. Qualitative analysis of Uranium solutions by Weisz ring over technique. J. S. African Chem. Inst. 14, 100 (1961)

Volumen 57 1962

- 25.- R.J.W.Streeton and E.N.Jenkins. Preparation, stabilization and analysis of Uranium (IV) nitrate solutions. At.Energy Res.Estab.,Rept. R3938, 8 pp (1962).
- 26.- Marc Lefort. Separation of Plutonium and Uranium by solvent extraction. Bull. Soc. Chim. France, 616-17 (1962).
- 27.- R.R.Fraser. Volumetric methods for the determination of Uranium. At.Energy Com.Ltd. No. 1451, 5 pp. (1962).
- 28.- Baluca Ripan, C.Mirel and I.Eger. The extraction of inorganic compounds, I Extraction of Uranyl nitrate with ethyl acetate in the presence of  $\text{NaNO}_2$ , AS melting agent. Acad. Rep. Populare Romine, Filiale Cluj, Stădiu Cercetari Chim. 12, 61-8 (1961).
- 29.- A.W.Ashbrook. Determination of Uranium dioxide with a hydrochloric acid-ethyl acetate solvents. Analyst 87, 595-7 (1962).
- 30.- Klygia. Gravimetric methods of Uranium determination. Uran Metody ego opred 124-32 (1960).

Volumen 60 1964

- 31.- M.Kyrs, R.Calathka and P.Selucky. Improvement of the extractive separation of Uranium and Zirconium by using Zirconium-masking reagents. Collection Czech. Chem. Commun. 28, 3337-44 (1963).
- 32.- A.N.Kumar and R.P.Singh. Physicochemical studies of Uranyl ion complex with 2-carboxy-pyridine N-oxide and Gravimetric determination of Uranium. J.Indian Chem. Soc. 40(2), 774-6 (1963).
- 33.- J.Carpel and F.Regnaud. Direct volumetric determination of Uranium and Plutonium in nitric acid medium. U.S. At. Energy Comm. TID-7655, 240-6 (1962)
- 34.- D.S.Bharadwaj and A.R.Vasudeva Murthy. Analysis of Uranium (IV) oxalate. Indian J. Chem. 1(11), 493-4 (1963).

Volumen 61 1964

- 35.- Kenji Motojima and Kinie Isawa. Potentiometric titration of free acid and Uranium in Uranium (VI) solutions, with alkali. Anal. Chem. 36 (4), 733-5 (1964).
- 36.- W. Davies and W. Gray. A rapid specific titrimetric method for the precise determination of Uranium using Iron (II) sulfate as reductant. Talanta 11 (8), 1203-11 (1964).
- 37.- B. Kamenar and M. Herceg. The determination of Molybdenum, Uranium and Silicon in Molybdenum and Uranium Silicides. Croat. Chem. Acta 36, 95 - 7 (1964).

Volumen 62 1965

- 38.- L. M. Mahajan, N. R. Thakoor and M. S. Varde. Volumetric determination of Uranium after its separation by Tributyl phosphate extraction. U. S. At. Energy Com. AKET/AMAL/5, 13 pp. (1963).
- 39.- Kuan - Hua Li and Pa - Chang Ting. Titrimetric method for reducing Uranium in Uranium ore with Aluminum foil. K'O Hsueh T'ung Pao ( 6 ), 533 - 4 (1964).
- 40.- Baluca Ripan and V. Sacelean. A new method for the Gravimetric determination of Uranium. Talanta 12 ( 1), 69 - 72 (1965).
- 41.- F. Buscarons and A. Izquierdo. Gravimetric determination of U with N - ethyl - $\beta$  - isantoxime. Inform. Quim. Anal. 18 ( 4 ) 103-8 ( 1964 ).

Volumen 03 1965

- 42.- Hsi-Jung Yeh. Extraction of Uranium by organic solvent. Hsi Tsu K'o Hsueh 3(2), 25-33 (1961).
- 43.- B. Budesinsky, K. Heas and D. Vrselova. Some new analogs of Arsenazo III and their analytical properties. Collection Czech. Chem. Commun. 30(7), 2575-51 (1965).

Volume 64    1966

- 44.- L. Bakos and L. Andros. Direct determination of Uranium in organic solvents  
Zh. Analit. Khim. 20(8), 820-3 (1965).
- 45.- Mrs. Miklos Mohai, Endre Upor and Istvan Jurosik. Determination of Uranium with Arsenazo III. Magy. Kem. Folyirat 71(8), 334-8 (1965).
- 46.- G.W.C. Milner, D.H. Rowe and G. Phillips. Analysis of Uranium phosphides.  
U.K.At. Energy Authority Res. Group, At. Energy Res. Estab. Rept. AERE-R  
4906, 14 pp. (1965).
- 47.- Kenji Motejima, Hiroshi Hashitani and Kazuo Katsuyama. Rapid determination of Uranium (IV) in Uranium tetrafluoride. Kem. Intern. 1(1), 40-4 (1965).

GRAVIMETRIA Y VOLUMETRIAChemical Abstracts Volumen 54 1960

- 1.- Pruebas cualitativas con hipofosfito de  $\text{NH}_4$  para Cr, Co, Nb, Mn, Fe, Ti, U y V son descritas.
- 2.- La separación de U del Th y la determinación de estos elementos aun en presencia de cantidades 10 veces mayores de  $\text{Co}^{++}$  y La con 5 acetil-4-hidroxi cumarina como agente acomplejante, por las marcadas diferencias en solubilidades en EtOH de los complejos.
- 3.- Una revision con 925 referencias.
- 4.- Un método volumetrico rápido y adecuado para la determinación de U presente en minerales y concentrados. Después de la descomposición de materia organica y solución de la muestra, se hierve esta solución y se diluye. Una vez hecho esto se reduce con Pb granular. Se enfría bajo una atmósfera de  $\text{CO}_2$  y se decanta. Esta es titulada con  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  en presencia de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  usando difenilaminosulfonato de Na como indicador, los elementos que interfieren pueden ser removidos por precipitación con cupferrón en  $\text{HClO}_4$ . Los resultados son favorables para las muestras de óxido de U comparadas con aquellos obtenidos por métodos estandar, aunque la precisión no es tan alta como en la de los métodos gravimétricos.
- 5.- El ión Uranil en solución acuosa tiene la capacidad de formar complejos aniónicos. Trabajos previos han sido hechos sobre la extracción de estas especies de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  y  $\text{HNO}_3$  con aminas de cadenas largas. Tanto rastros como macro cantidades de U pueden ser separadas por el método descrito. U y (o) Pu fueron separados del Th, Cs, Sr, Ba, Ru, Zr, Nb, Fe, Pa y Am. Se dan algunas aplicaciones de los métodos de separación para análisis y en procesos de hidrometalurgia.

Volumen 55 1961

- 6.- El Embelin (2-5-dihidroxi-5-undecil-1,4-benzoquinona) precipita al U(VI) a un pH 6-6.5 y al Th(IV) en  $\text{HCl}$  0.3-0.4 N. Ambos precipitados son calcinados



para oxidarlos y pesarlos posteriormente. El Th es separado del U(VI), tierras raras, Cu, Cd, Ca, Ba, Sr, Al, Be, Mn, Mg, y Zn. Interfieren el Ti, Zr y  $Fe^{+++}$ . Una doble precipitación ayuda a la separación.

- 7.- La necesidad de un método más preciso y de poco más de 60 ppm de U en presencia de grandes cantidades de Fe en pizarra ó arenas negras incitaron a la investigación. Una muestra con bajo grado de U en este caso pizarra de Chattanooga fué utilizada. El contenido de Uranio puede ser tan bajo como solo unas pocas ppm. Se tomó una muestra de unos 10 g. aunque algunas pruebas fueron hechas con muestras más pequeñas. Después de pesar las muestras estas fueron calcinadas durante 15 a 20 min. para remover la materia orgánica y volátil. Se agregan de 10 a 15 ml. de HF y se lleva a evaporación para searlo en un baño de vapor. Alrededor de 15 ml. de  $HClO_4$  fueron añadidos y evaporados casi a sequedad. Los lados del plato de Pt fueron lavados una ó dos veces durante el periodo de evaporación. De acuerdo con Sill y Petersen (Chem. Abst. 46, 10047f) solamente la separación preliminar es ventajosa en el análisis de esta muestra en particular. El  $H_2SO_4$  fué usado como el primer agente reductor. Se quita y se lava el precipitado del sulfuro, el filtrado fué reducido en volumen a 35 ml. aprox. antes de su reducción con el reductor Jones. Una columna de 20 cm. de altura se lava con agua, cuando no se usa se guarda cubierta con agua. Para reducir la solución de U (sulfato ó perclorato) que contiene alrededor de 2 ml. de  $H_2SO_4$  se pasa a través del reductor en la columna a poca velocidad (10 ml./min) se lava con porciones de 4 a 9 ml. de solución 1:20 de  $H_2SO_4$ . Las soluciones con alto contenido de Fe fueron reducidas parcialmente con granalla de Zn (alrededor de 1 g.) antes de la reducción en la columna. La doble precipitación del fluoruro fué extraída y las muestras fueron tituladas de manera usual con sulfato Cérico, solo que se usó una solución más diluida de titulante y 0.3 ml. de ferroína 0.001 M. Los resultados indicaron que para

0.3 mg., el ajuste no fué tan bueno para las 10 muestras, sin embargo para muestras grandes, el ajuste fué de cerca de  $\pm 0.002\%$  ó  $\pm 2$  ppa.

- 8.- Método para la determinación de U en  $Bu_3PO_4$  y soluciones acuosas que contienen Al. En muestras de  $Bu_3PO_4$ , el U fué transferido a una fase acuosa y ahí determinado.

Para separar el U del Al en soluciones acuosas se utiliza el intercambio aniónico y para determinarlo se hace gravimétricamente por el método del 8-quinolinol. Coeficiente de variación = 0.3 %.

- 9.- Algunos elementos interfieren en la reducción de U(VI) a U(IV) en el método propuesto por Main. La extracción con  $Bu_3PO_4$  los elimina.

El U(VI) es reducido a U(IV) por el uso del  $SnCl_2$  en presencia de iones Hierro y Fluoruro. El reemplazo de ortofosfato por  $F^-$  elimina completamente la interferencia del Sr en la determinación de U aunque el contenido excede en un poco más de 40 veces sobre el  $U_3O_8$ .

Los puntos finales definidos pueden ser obtenidos por el uso de  $Ce(SO_4)_2$  como titulante y la o-fenantrolina ferrosa como indicador.

Se detecta el efecto protector de una atmósfera de  $CO_2$  sobre la estabilidad de las soluciones reducidas de U.

- 10.- El U ( ó Fe ) es determinado por titulación con  $Na_3VO_4$  después de reducir con Cd. La difenilbenzidina con 2 ml de ácido oxálico al 10 % es usada como indicador, añadida antes del punto final para acentuar el cambio de color. No hay interferencia en la determinación de 0.1-0.3 g de U ó 0.1-0.4 g de Fe en  $H_2SO_4$  M, HCl ó  $HClO_4$  ( el  $NO_3^-$  si interfiere ).

El  $Na_3VO_4$  en HCl M ó  $H_2SO_4$  no reacciona con: ( 4 % en solución acuosa )  $Bu_3PO_4$ ,  $BuOAc$ ,  $EtOAc$ , hexona ó ácido dodecil fosfórico al 10 % en queroseno. Las reacciones ocurren con  $Na_3VO_4$  y  $Bu_2O$  al 4 % ó acetil acetona en ácido M y con otros solventes en ácido 5 M.

El  $MnO_4^-$  y  $Ce_2O_7^-$  reaccionan con todos los solventes probados.

- 12.- El contenido de Fe(III) es determinado primero de una muestra separada de una solución con EDTA. El total de Fe(III) y contenido de U(VI) es determinado entonces de una segunda muestra por reducción a Fe(II) y U(IV) respectivamente, en un matrón ajustado con un tapon de contacto G8ckel, y con Al granulado en un medio de  $H_3PO_4-H_2SO_4$ , seguido por la titulación con  $K_2Cr_2O_7$  y usando difenil-aminosulfonato de Ba hasta la aparición de un color violeta. Si el Cu está presente se precipitará como  $Cu_2O$  durante la reducción y el precipitado deberá ser filtrado antes de la titulación. Una determinación toma de 20 a 25 min., el método es preciso hasta  $\pm 1.7\%$ .
- 13.- La determinación de U (a) obtenido por tratamiento con  $H_2SO_4$  de minerales que contienen Fe, Cr, Al, Mg, Zn, y Cu y soluciones de Sulfato (b) fue como sigue: (a) para 100 g de muestra en polvo añadir 1 g de  $MnO_2$  y 150 ml de  $H_2SO_4$  al 8 %, calentar durante 5 hrs. a  $80^\circ$ , filtrar y lavar 3 veces con porciones de 100 ml de  $H_2SO_4$  0.01 N. Determinar U como se describe más adelante; (b) Agitar una solución de 200 ml que contiene 0.3 g U/ml con porciones de 25 ml de Trietilamina 0.1 M ( 35-37 g disueltos en 1 lit de nafta con 3 % de 1-octanol por volumen ) separar las capas y lavar con unas cuantas porciones de una solución que contiene  $NH_4NO_3$  M y  $HNO_3$  0.1 N. Concentrar a 100 ml, añadir a una alícuota que contiene alrededor de 50 mg de U, 10 ml de EDTA al 10 %, neutralizar con  $NH_4OH$  hasta color amarillo del rojo de metilo y añadir 25 ml de  $NH_4OAc$  al 20 % y  $NH_4OH$  hasta un pH 5.1. Diluir con  $H_2O$  a 180 ml, calentar a  $70^\circ$ , precipitar con 10 ml de 8-quinolínol (I) al 4 % en EtOH, dejar unos pocos minutos a  $40^\circ$ , enfriar y pasar a través de un filtro de vidrio G4. Lavar con 100 ml de I al 0.01 % y secar por 2 hrs. a una temperatura de  $110^\circ$ .
- 14.- El  $U^{4+}$ , 0.05-100 mg es determinado en HCl 0.01-0.2 N por titulación con di- $NaEDTA$  0.001 M (0.01 a 0.1 M ) con indicador solocromo negro 6BN (I) (0.05 % en MeOH, 1 ml/10 ml de solución) para el cambio de azul a rojo, ca

lentando la solución sobre agua caliente cerca del punto final. El  $U^{6+}$  es reducido a  $U^{4+}$  con 2 ó 3 granallas de Zn ó con Zn-Hg, micro-Pb ó Ag reductor. El  $Sn^{+2}$ ,  $Bi^{+++}$ ,  $Cu^{++}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Hf^{4+}$  y  $Th^{4+}$  interfieren por la formación de complejos azules ó violetas con I; El  $U^{6+}$  es separado de estos iones por extracción con  $Et_2O$  de  $UO_2(NO_3)_2$  ó por absorción de  $U^{6+}$  de HCl-EtOH en una resina básica de intercambio aniónico DOWEX 1, obteniendo  $UO_2Cl_2$  puro. El  $Ba^{++}$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Sr^{++}$ ,  $Mg^{++}$ ,  $Al^{+++}$ ,  $Pb^{++}$ ,  $Zn^{++}$ ,  $Cd^{++}$ ,  $Hg^{++}$ ,  $UO_2^{++}$ ,  $Co^{++}$ ,  $Mn^{++}$ ,  $Ag^+$ ,  $Cl^-$  y  $SO_4^{--}$  no interfieren. El error en recobrar  $U^{4+}$  de 1-100 mg es  $\pm 0.1$  a  $\pm 1.0$ , con un promedio de  $\pm 0.45$  %. El error está determinado por  $0.05$ - $3.5$  mg de  $U^{4+}$  es  $0$ - $\pm 10$ , con un promedio de  $\pm 3.5$  %.

15.- Métodos químicos usados con Argón atómico... El U es determinado por titulación con  $Co^{4+}$  estandar. El La es determinado como oxalato después de separarlo del U por intercambio iónico.

16.- A la solución ácida de prueba ( HCl ó  $H_2SO_4$  ) que contiene de 20-5 mg de U en un matrás de 200 ml, añadir  $NH_4OH$  diluído hasta que empiece a precipitar, en este momento añadir 5 ml de HCl ( densidad 1.197 ), 2 ml de AcOH glacial y 2 ml de solución buffer (I) ( 500g de  $AcOH$  y 30 ml de AcOH en 1000 ml de  $H_2O$  ). Ajustar el pH a 2.0-2.5 con I, añadir con una microbureta 5 ml de di- $NaEDTA$  0.025 N, añadir también 0.5 g de ácido ascórbico, diluir a 70 ml, hervir 3 minutos, añadir 0.1 g de ácido ascórbico, enfriar a temperatura ambiente, añadir 5 ml de solución buffer ( mezcla de 100 g de  $ClCH_2CO_2H$  en 500 ml de  $H_2O$  con una solución de 20 g de NaOH en 250 ml de  $H_2O$  diluir a 1 lit con  $H_2O$  ) y titular con  $Th(NO_3)_4$  0.025 N ( con 3 gotas de anaranjado de Xilenol al 0.1 % ), hasta que el color amarillo ( $U^{6+}$ ) cambia a azul verde ( $U^{4+}$ ). Verificar el punto final por la adición de algunas cantidades de ácido ascórbico; no debe haber cambio de color. El  $Fe^{+++}$  no interfiere si es  $\leq 10$  % de el contenido de U. Los iones Al, Mn, Mg, Ca, Si y  $PO_4$  no interfieren con la determinación. El método es rápido ( 6 determinaciones se pueden efectuar en 35 min. ) y preciso ( dentro de un 1 % ) para

0.2-20.0 g U/l.

- 17.- Hay 3 fuentes de errores grandes en la determinación de U en  $UO_3$ : (1) La absorción de  $H_2O$  por  $UO_3$ , (2) el valor del peso atómico del U usado, (3) el uso de un factor gravimétrico incorrecto para el U en el óxido negro ( $U_3O_8$ ). El  $UO_3$  expuesto a una atmósfera húmeda por 5 hrs. aumenta en peso 0.553 %. El almacenamiento en desecadores con Drierita ó  $CaCl_2$  no elimina la absorción de  $H_2O$ . El pesaje de la muestra y el mezclado de  $UO_3$  deberá hacerse en una caja seca. El peso atómico calculado para el U (238.039) de las medidas de masa molar no es usado en las instalaciones de la Comisión de Energía Atómica de E.U.. Los cálculos con 238.07 como el peso atómico del U da resultados dudosos debidos a las variaciones en el contenido isotópico en muestras. La composición del  $U_3O_8$  varía con la temperatura de ignición. La producción óptima de U en  $U_3O_8$  ( 84.8 % ) iguala el contenido teórico ( 84.8 % ) por ignición del  $UO_3$  durante 80 hrs. a  $900^\circ$ . El U en  $U_3O_8$  fué determinado por titulación. El factor gravimétrico determinado por titulación para cualquier muestra dada de  $U_3O_8$  puede ser aplicado a muestras tras encendidas bajo las mismas condiciones. El uso de la técnica elimina la necesidad de largos periodos de ignición. Se usaron titulaciones potenciométricas para la determinación de U en  $U_3O_8$ . Las muestras de  $UO_3$  conteniendo S pueden ser tratadas en el mismo modo para obtener resultados precisos de U.
- 18.- Se descomponen 1-2 g. de roca por calentamiento en un matrás de 50ml con una mezcla de 9 ml. de  $HNO_3$  y 3 ml. de  $HCl$ . Evaporar a sequedad, humedecer con  $HNO_3$  y evaporar de nuevo casi a sequedad. Enfriar, añadir 2-3 ml. de  $Et_2O$ , triturar por 1-2 min. y transferir la capa de  $Et_2O$  a un crisol de porcelana. Repetir el procedimiento otra vez y cambiar las porciones, si el color de la extracción es amarillo, añadir de 1 a 2 gotas de  $Al(NO_3)_3$ . Evaporar cuidadosamente la solución sobre un baño maría y calentar por 1-2 minutos ó en un baño de arena. Añadir 2 gotas de  $HNO_3$ , evaporar a sequedad

en un baño maría, añadir algo de agua, extraer el U con porciones de 32 ml de Et<sub>2</sub>O, combinar las extracciones cuidadosamente, añadir 1-2 gotas de H<sub>2</sub>O y 0.2 g de NaF y evaporar el Et<sub>2</sub>O cuidadosamente con aire. Evaporar el H<sub>2</sub>O y fundir el compuesto en una cápsula de platino. Hacer una determinación por luminiscencia, comparando con otras cuentas coloreadas con un contenido de U conocido. En el análisis de agua natural, acidificar 200 ml. de el agua con HCl usando anaranjado de metilo como indicador, y circular CO<sub>2</sub> con una bomba de aire. Hervir por 2-3 min. Añadir un exceso de NH<sub>4</sub>OH y entonces se añade Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> gota a gota hasta que se forme un precipitado permanente. Filtrar, secar el precipitado, transferir a una cápsula de porcelana y calcinar. Añadir a las cenizas unas gotas de HNO<sub>3</sub>, evaporar a sequedad en baño maría, humedecer con un poco de H<sub>2</sub>O, extraer el U con Et<sub>2</sub>O y determinarlo como anteriormente.

- 19.- Dos procedimientos son observados para la precipitación de U: (1) Disolver 8-acetoxiquinolina (I) en HOAc, añadir la solución resultante a una solución que contiene de 5-30 mg. de U, diluir, ajustar el pH a 6.8 con NH<sub>4</sub>OH y calentar a 70° durante 3 hrs.. Enfriar, filtrar y entonces secar el precipitado a 110°. El U es precipitado como UO<sub>2</sub>(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NO)<sub>2</sub>·HC<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NO; (2) disolver I en HOAc, añadir a una solución que contenga de 5-60 mg. de U, diluir ajustar pH a 5 con NH<sub>4</sub>OH y calentar a 70° durante 3 hrs. Enfriar, filtrar, lavar y secar el precipitado (UO<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>NO)<sub>2</sub>). La precipitación cuantitativa de U es realizada por ambos procedimientos. El precipitado obtenido a pH 6.8 es estable a 110° pero pierde peso a > 120°. La separación de Ca, Mg y Pb, es desafortunada a un pH 6.8. El precipitado obtenido a pH 5 es estable a 110° (altas temp. no se han investigado). El U puede ser separado de el Pb y Mg.

- 20.- El U es separado de sus óxidos por solución selectiva en Br 4 M EtOAc. Los ácidos producidos en reacciones laterales del Br con el solvente, son neutralizados por MgO·H<sub>2</sub>O y originan alguna disolución del Óxido de U.

Volumen 56    1962

- 21.- El Th da un complejo de color rosa ( constante de estabilidad  $9.2 \pm 0.5 \times 10^9$  ) con U(IV) y puede ser usado como indicador en la titulación complejométrica del U(IV) a un pH 1.0-1.8. No hay interferencia de parte de el Zn, Mn(II), Al, Pb, La, Cd, Ce(III),  $\leq 2.5$  mg de Ni,  $\leq 50$  mg de Fe(II),  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OAc}^-$  y los álcalis y elementos alcalinoterreos. El Bi, Zr, Ti, Cu, Co, Hg, V, Sn(II) y molibdatos, tungstenatos, arsenatos y sulfatos todos interfieren en cierto grado. El Cr(III) forma un complejo estable con el complejón III pero no interfiere en la titulación debido a la lentitud de esta reacción.
- El  $\text{F}^-$  interfiere, pero el U(IV) puede determinarse en  $\text{UF}_4$  usando Al para enmascarar al F.
- 22.- Un color café rojizo revela cuando las soluciones de U(VI) y oxima de acetofenona(I) están mezcladas en un medio amoniacal. El límite de identificación es  $0.595 \mu$ . No causan interferencia el U(IV), Al, Zr, y Th. El Fe(III) forma un color morado profundo con I.
- 23.- Método complejométrico para la determinación de U(IV). El U(VI) se reduce a U(IV) por ebullición en la solución de  $\text{H}_2\text{NC}(\text{NH})\text{SO}(\text{OH})$  durante 5-8 min. Es titulado con complejón III, con arsenazo I como indicador interno. Para 2-115 mg de U no interfieren: Al, Ni, Zn, Cd,  $\text{Mn}^{++}$ ,  $\text{Cr}^{+++}$ , Be,  $\text{La}^{+++}$ ,  $\text{Ce}^{+++}$  30 mg de ácido tartárico, 35 mg de ácido cítrico, 1 g de  $\text{BaNO}_3$ , 2 g de  $\text{Na}_2\text{BO}_3$ , 100 mg de  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  y 100 mg de  $\text{N}_2\text{H}_2\text{H}_2\text{SO}_4$ . El  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{Sc}^{+++}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Hf}^{4+}$  interfieren en virtud de su reacción con complejón III, mientras que el  $\text{PO}_4^{---}$ ,  $\text{F}^-$  y  $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$  reaccionan con el U e interfieren. Se propone un procedimiento adecuado para la determinación de U en sus sales, óxidos, aleaciones y en soluciones de  $\text{Bu}_3\text{PO}_4$ .
- 24.- Análisis de soluciones de U por extracción de solventes e identificación por pruebas de manchas. Se detectaron: Mo, Fe, As, Sb, Co, Zn, Sn, Al, Cu, Cr, Cd, Mn, Ni, Ca, Mg, Zr, Be, Ti y Ce.

Volumen 57    1962

- 25.- La Urea,  $N_2H_4$  y el  $HSO_3NH_2$  ( este último estabiliza las soluciones de nitrato de U(IV) por separación del nitrito ) son valoradas para usarlas en extracciones líquido-líquido, el  $N_2H_4$  y el  $HSO_3NH_2$  reaccionan más rápidamente con el  $NO_2^-$  que la Urea. En extracciones de U con  $Bu_3PO_4$  el  $NO_2^-$  también se extrae; aunque el  $N_2H_4$  el  $HSO_3NH_2$  no extraen, el  $NO_2^-$  es destruido por reacción en la interfase.  $KIN_2H_4$  puede usarse para quitar el  $NO_2^-$  en la producción electrolítica de Nitrato de U(IV). Métodos analíticos para la determinación de U(IV).
- 26.- Partículas de Pu extraídas con eficiencia de  $> 80 \%$  de grandes cantidades de U con una mezcla de  $Bu_3PO_4$  0.02 M y 1,1,1, trifluoruro - 2, 3 - tencol acetona 0.1 M en ciclohexano.
- 27.- Tres métodos de titulación. La muestra de Uranio es evaporada con  $H_2SO_4$  concentrado, reduciendo a  $U^{+++}$  y  $U^{4+}$  en reductor de Jones, se ventila para obtener solo el  $U^{4+}$ .  $FeCl_3$  es añadido y el  $Fe^{++}$  producido es titulado con  $H_4Ce(SO_4)_4$ . El  $U^{4+}$  se titula también directamente con  $H_3PO_4$  como un catalizador de punto final. Si se añade un exceso de  $H_4Ce(SO_4)_4$  la solución se vuelve a titular con solución estandar de  $Fe^{++}$ .
- El método del  $FeCl_3$  es mejor, pero el del  $H_3PO_4$  es satisfactorio. La precisión es mayor de 1 %.
- 28.- La extracción de  $UO_2(NO_3)_2$  con  $EtOAc$  en presencia de  $NaNO_3$  como agente salino para determinar las condiciones apropiadas y el mecanismo químico. Las extracciones fueron efectuadas a  $20 \pm 0.1^\circ$ , por agitación de las fases (1:1 volumen a volumen ) durante 10 minutos y dejando en reposo 24 hrs.
- La fase orgánica fué agitada con  $Na_2CO_3$  al 10 %, para lo cual 2-3 g de  $Na_2O_2$  fueron añadidos y los per-uranatos fueron determinados colorimétricamente. El  $NaNO_3$  disuelto en el ester que fué determinado después de la evaporación de la fase orgánica. La acidez ligera de la fase acuosa que contiene  $UO_4^{6-}$  por la adición de  $NaNO_3$ , el aumento de la concentración de



Ma en EtOAc por arriba de su máxima solubilidad debida a el  $UO_2^{++}$  y el espectro de absorción del purificado indica la presencia de  $[U_2O_5]$ , se ha demostrado que el  $UO_2^{++}$  pasa al extracto como Ma  $[UO_2(NO_3)_3]$  formado en la fase acuosa, entre  $UO_2(NO_3)_2$  y  $MaNO_3$ . El coeficiente de distribución es determinado entonces por la formación constante de este compuesto.

29.- El U,  $UO_3$ ,  $U_3O_8$  y carburo de U son disueltos en HCl-EtOAc, pero el  $UO_2$  no. De ahí que la muestra desconocida fué refluada 2 hrs. en 25 ml. de HCl concentrado y 75 ml. de EtOAc y posteriormente enfriada. La suspensión fué filtrada ( con papel Whatman No.50), se lavó el residuo, después se calcinó, y se pesó como  $U_3O_8$ . Fué calculado como  $UO_2$ .

30.- Una revision con 9 referencias.

Volumen 60    1964

31.- El efecto de enmascaramiento de una serie de reactivos se estudió en la extracción de Zr por medio de una solución de  $Bu_3PO_4$  en presencia de  $HNO_3$ . La separación de U de el Zr puede ser mejorada por este camino y la eficacia en los reactivos aumenta en las series de : Tanines,  $H_2C_2O_4$ , pirogalol y Arsenazo I.

32.- Los estudios de titulación de alta frecuencia y conductimetría de el complejo del ión uranile con el 2-carboxi piridina N-óxido, demostraron que la r relación de  $UO_2^{++}$  y las moles de ligando fué 1:2 en el rango de pH 2-3. La determinación gravimétrica de U por precipitación como complejo en el rango de pH 2-3 se compara preferentemente con la determinación por calcinación para el óxido.

33.- En soluciones de  $H_2SO_4$  N-HNO<sub>3</sub> N el U y Pu son titulados con Ce(IV) después de la reducción con  $TiCl_3$  en presencia de ácido sulfónico 0.1 N. El  $HNO_3$  destruye el exceso de  $Ti(III)$ , mientras que el ácido sulfónico reacciona con  $HNO_2$  y previene la reoxidación de el elemento reducido en la observación de el punto final.

34.- Para el valor del U y  $C_2O_4^{--}$  en oxalato de U(IV) los componentes fueron an-

parados antes de su determinación, el U fué precipitado por adición de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , mientras el  $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$  permanece en solución. El  $\text{C}_2\text{O}_4$  fué entonces calculado por titulación con  $\text{KMnO}_4$ , mientras el U fué determinado gravimétricamente.

Volumen 61    1964

- 35.- Método simple para la determinación de ácido libre y U(VI) en soluciones de U por alcalimetría. El ácido libre es titulado con una solución estandar alcalina, después de que el U es enmascarado con  $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ . Después del punto de equivalencia se añade  $\text{H}_2\text{O}_2$  a la solución y el ácido liberado equivalente al U es titulado con la misma solución alcalina; pueden determinarse fácilmente de 25 ag a 2 g de U y 0.05-30 meq de  $\text{HNO}_3$ . El método puede ser usado para la determinación de  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  ó  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y U, también para la determinación de U en  $\text{Bu}_3\text{PO}_4$ -queroseno.
- 36.- Procedimiento para la determinación de U sin separación química en soluciones conteniendo Fe, Pa,  $\text{NO}_3^-$  y muchos otros iones extraños, los cuales interfieren en los métodos convencionales redox. Todas las operaciones necesarias son efectuadas en un recipiente metálico en frío. Es empleado un exceso de  $\text{FeSO}_4$  para reducir U(VI) a U(IV) en una solución de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  conteniendo  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ . El exceso de Fe(II) es posteriormente oxidado con  $\text{HNO}_3$  en presencia de Mo(VI) como catalizador. Después de la adición de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y dilución de la mezcla con  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  estandar en la manera usual, por el uso de difenilaminosulfonato de Ba como indicador.
- 37.- Método de descomposición de los silisuros por fusión con  $\text{Na}_2\text{O}_2$  disuelto en una mezcla de HF y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y si es necesario, una mezcla de HF y  $\text{HNO}_3$  y subsiguientemente la determinación gravimétrica de Si como  $\text{SiO}_2$ , Mo como trióxido y la determinación de U con  $\text{MnO}_4^-$  después de la reducción con el reactivo de Jones. La determinación de Si, Mo, y U es efectuada en tres muestras separadas. El error estandar relativo es 0.5 %.

Volumen 62    1965

- 38.- Determinación de U volumetricamente en cantidades abajo de 0.1 mg de  $U_3O_8$  para muestras que tienen altas cantidades de Th y otros elementos que interfieren. El U es extraído con  $Ba_3PO_4$  al 5 % en querosina de una solución de  $HNO_3$  2 N. La fase orgánica es lavada con  $NH_4NO_3$  saturado. El U es vuelto a extraer con  $(NH_4)_2CO_3$  y estudiado volumetricamente, reducido después en un reductor de Jones, con  $Ce(SO_4)_2$  estandar y ferroína como indicador. El método es aplicado para la determinación de U en varios minerales.
- 39.- Método mejorado en el que se usa hoja de aluminio en lugar de  $Na_2S_2O_4$  para reducir U(VI) a U(IV) en solución de HCl(6 %). Después de la coprecipitación de U(IV) con Th(V) como el fosfato, el U(IV) es reducido en  $H_2SO_4$  (1 : 2) y titulado con  $NH_4VO_3$ .
- 40.- La determinación gravimétrica del U esta basada en la precipitación del  $UO_2^{2-}$  en el rango de pH 3-5 por una solución de ácido p-aminobenzoico y piridina en  $H_2O$ . Se forma un precipitado amarillo amorfo, el cual es fácilmente filtrado y tiene la composición  $UO_2(H_2NC_6H_4COO)_2 \cdot 2 H_2O$ . Este es calcinado a  $U_3O_8$ .  
Determinaciones comparativas con  $NH_3$  y con oxina indica que el nuevo método es superior a este.  
Ciertos iones los cuáles interfieren con la determinación pueden ser encubiertos con Complejon II disuelto en piridina- $H_2O$ .
- 41.- La N - etil -  $\beta$  - isotoxima(I) es propuesta para la determinación gravimétrica del U.  
Son descritos síntesis, solubilidad, Rf, espectros UV e IR de I y de su homólogo N - Me.  
La N - etil -  $\beta$  - isotoxima puede aplicarse también en la separación de  $UO_2^{++}$  del Cd, Zn, Ca, Sr, Ba, etc. los cuales no precipitan.

Volumen 63 1965

- 42.- Una revisión de el mecanismo de extracción de U por éteres y cetonas y por compuestos organofosfóricos.
- 43.- Preparación de derivados del ácido cromatográfico por diazotización y acoplamiento y las medidas de las absorciones molares de sus complejos con metales se analizan dentro des este artículo. También se investigan los cationes siguientes:  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Hf}^{4+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{U}^{4+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$  y  $\text{Y}^{3+}$ . El I (dicarboxiarsenazo III) y el II (clorofosfonarsenazo III) se adecuan para la determinación espectrofotométrica de tierras raras, siendo I el reactivo más sensible para computar.

Volumen 64 1966

- 44.- El U(VI) es reducido a U(IV) con sal de Mohr en  $\text{H}_3\text{PO}_4$  como medio y titulado con nitrato de  $\text{CeNH}_4$  en presencia de difenilsulfonato de sodio a un color violeta estable. Los puntos de equivalencia fueron encontrados en soluciones de ácido bis-(2-etilhexil)fosfórico,  $\text{Bu}_3\text{PO}_4$ , tri-n-octil-amina y óxido de tri-n-octilfosfina en el rango de  $1.1 \times 10^{-1}$  a  $3 \times 10^{-5} \text{ M}$  con un error de  $\pm 5\%$ .
- 45.- El U(1-20 g) en muestras de mineral es reducido a U(IV) con Zn ó Ti(III) y determinado espectrofotométricamente como complejo del Arsenazo III. Ti y Th pueden ser removidos por extracción con  $\text{Et}_2\text{O}$  y pueden ser destruidos los ácidos alquilfosfóricos por calentamiento con HBr en AcOH.
- 46.- Determinación de U: Digerir una muestra de 0.1 g con 25 ml de  $\text{HNO}_3$  al 20% una vez terminada la reacción añadir 3ml de HCl en pequeñas porciones hasta completar la solución. Añadir  $\text{H}_2\text{O}$  a un volumen de 150 ml. Ajustar el pH a  $\text{ca. } 6.5$  con  $\text{NH}_4\text{OH}$ , entonces añadir  $\text{HOAc-NH}_4\text{OAc}$  solución buffer ( 25 ml.) para un pH de 4.5. Añadir  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (2 g) con agitación, ponerlo a ebullición y dejarlo a fuego lento durante 30 min. Enfriar y dejarle en reposo toda la noche. Filtrar, lavar el precipitado con  $\text{NH}_4\text{OAc}$  al 1%, secarlo en

el horno, colocarlo después en una mufla a  $300^{\circ}$  y aumentar la temperatura lentamente a  $1000^{\circ}$ . Después de 30 min. enfriar y pesar, repetir el calentamiento a peso constante. El precipitado es pesado como pirofosfato de Uranilo ( $(UO_2)_2P_2O_7$ ).

- 47.- 600 mg. de la muestra se disuelve en 10 ml de una solución que contiene  $Al_2(SO_4)_3$  0.2M y  $H_2SO_4$  6M y 50 ml de  $K_2Cr_2O_7$  0.1M y se calienta hasta  $80^{\circ}$  durante 10-20 min. El exceso de Cr(VI) es titulado con solución de Mohr por el uso de difenilamino sulfonato de sodio como indicador. El análisis por cuadruplicado de tres muestras produjo  $72.85 \pm 0.13$ ,  $76.17 \pm 0.54$  y  $75.89 \pm 0.30$  %.

el horno, colocarlo después en una mufla a  $500^{\circ}$  y aumentar la temperatura lentamente a  $1000^{\circ}$ . Después de 30 min. enfriar y pesar, repetir el calentamiento a peso constante. El precipitado es pesado como pirofosfato de Uranilo (  $(\text{UO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$  ).

47.- 600 mg. de la muestra se disuelve en 10 ml de una solución que contiene  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  0.2N y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6N y 50 ml de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0.1N y se calienta hasta  $80^{\circ}$  durante 10-20 min. El exceso de Cr(VI) es titulado con solución de Mohr por el uso de difenilaminosulfonato de sodio como indicador. El análisis por cuadruplicado de tres muestras produjo  $72.85 \pm 0.13$ ,  $76.17 \pm 0.54$  y  $75.89 \pm 0.30$  %.

**CROMATOGRAFIA  
E  
INTERCAMBIO IONICO**

**1a. PARTE: REFERENCIAS DE LOS RESUMENES**

**2a. PARTE: RESUMENES**

C R O M A T O G R A P I AChemical Abstracts Volumen 54 1960

- 1.- S.K.Khopkar and A.K.De. Cation-exchange behavior of Uranium(VI) on Amberlite IB-120. Separation from mixtures. Anal.Chem.Acta. 22, 153-8 (1960).
- 2.- D.I.Ryabchikov, P.N.Palei and Z.K.Mikhailova. Separation of Uranium from accompanying metals by ion-exchange chromatography. Zhur.Anal.Khim. 15, 88-95 (1960).
- 3.- J.Korkish, P.Antal and F.Hecht. Adsorption of Uranium from alcoholic hydrochloric acid solution on a strongly basic anion-exchange resin, Dowex 1. Determination of microgram amounts of Uranium in solid samples. Z.Anal.Chem. 172, 401-8 (1960).
- 4.- Kshilish Chandra Seal. Recent advances of chromatography in the analysis of Uranium in low grade minerals. Sci. and Culture 25, 623-6 (1960)
- 5.- S.K.Khopkar and A.K.De. Anion-exchange studies of Uranium (VI) in sulfate and carbonate solution. Separation from mixtures. Anal.Chem.Acta. 23, 147-51 (1960).

Volumen 55 1961

- 6.- T.Palágyi. Determination of Uranium by chromatography. I. Paper-chromatographic method. Acta Chim.Acad.Sci.Hung. 22, 131-8 (1960).
- 7.- T.Palágyi. Determination of Uranium. II. Determination by column chromatography. Acta Chim.Acad.Sci.Hung. 22, 239-45 (1960).
- 8.- J.kinczewski, J.Malinowski and T.Jankowska. Determination of Uranium. Nukleonika 5, 115-22 (1960).
- 9.- Akos Székely. Determination of Uranium traces in soils as  $(UO_2)_2Fe(CN)_6$ . Agro kémia és Talajtan 9, 381-90 (1960).
- 10.- D.Purushottam. Chromatographic separation and estimation of traces of Uranium in soils and plant ash. J.Sci.Ind.Research. 19B, 449 (1960).



- 11.- Hidetsake Kakihana, Yoshihiro Mori and Yasumo Watanabe. Microdetection of Uranium with an inorganic cation exchanger. Nippon Kagaku Zasshi 82, 594-6 (1961).
- 12.- F.Tera and J.Karkiah. Separation of Uranium by anion-exchange. Anal.Chim. Acta. 25, 222-5 (1961).
- 13.- H.Seiler and W.Rothweiler. Inorganic thin-layer chromatography.II, Detection of  $U^{VI}$  and  $Gd^{III}$  in cation mixtures. Helv. Chim. Acta 44, 939-41(1961)
- 14.- H.Seiler and W.Rothweiler. III, Separation of the alkali group. Helv.Chim. Acta 44, 941-2 (1961).
- Volumen 56 1962
- 15.- Shigehiko Hayashi and Keiya Kotsuji. Chromatographic analysis with hydroxamized filter paper. I. Chromatographic separation of Uranium from iron and thorium with hydroxamized filter paper. Bunseki Kagaku 10, 392-6 (1961).
- 16.- D.G. Boase and J.K.Porsman. The separation of submicrogram amounts of Uranium from milligram amounts of iron, aluminum and plutonium. Talenta 8, 187-90 (1961).
- 17.- D.Purushottam. Separation of Uranium and rare earths. Current Sci. 29, 308-9 (1960).
- 18.- H.S.B.Barreto, R.C.R.Barreto and I.P.Pinto. Chloranilic acid as reagent in the paper chromatography of inorganic compounds.II, Heavier metals. J. Chromatog. 5, 5-8 (1961).
- 19.- Jorge Alberto Blay. Separation and determination of U(VI) in the presence of U(IV) and other cations. Arg.,Rep.,Com.Nacl.Energia At. Informe No. 48, 1-15 (1960).
- 20.- Jorge Alberto Blay. Determination of microquantities of Uranium in the control of liquid-liquid extraction processes. Arg.,Rep.,Com.Nacl.Energia At. Informe No. 57, 1-16 (1960).
- 21.- E.Cerrai and C.Testa. The use of tri-n-octylamine-cellulose in chemical cellulose in chemical separations. J.Chromatography 6, 443-51 (1961).

Volumen 57    1962

- 22.- James S. Frits and Thomas A. Palmer. Ion-Exchange separations using Sulfo-salicylic acid. Talanta 9, 393-7 (1962).
- 23.- H. Eechrich. Separation of Uranium, Plutonium, Neptunium and Americium by reversed-phase partition chromatography. Kjeller Rept. KR 11, 3 pp. (1961).
- 24.- D. Purushottam. Chromatographic separation of Uranium. Z. Anal. Chem. 185, 214-16 (1962).
- 25.- M. R. Zaki and K. Shakir. Anionic exchange studies on Uranium (VI) in aliphatic dicarboxylic acids. Z. Anal. Chem. 185, 423-9 (1962).
- 26.- J. Korkish and F. Tera. Anion exchange separation of Uranium, Thorium and Niomuth. Z. Anal. Chem. 186, 290-5 (1962).

Volumen 60    1964

- 27.- A.S. Ritchie. Factors influencing the constancy of Rf values in paper chromatography under Australian field conditions. J. Chromatog. 10 (3), 281-3 (1963).
- 28.- Tomitsugu Taketatsu. Resolution and anion-exchange behavior of rare earth and other metallic elements in Potassium bicarbonate, Potassium carbonate and Ammonium carbonate solutions. Bull. Chem. Soc. Japan 36 (5), 549-53 (1963).
- 29.- E. Hayek and H. Dalla Torre. Chromatographic separation of Uranium from aqueous solutions on paper and cellulose. Mikrochim. Ichnoanal. Acta (5-b) 1078-81 (1963).

Volumen 61    1964

- 30.- J. Korkish and S. Urabay. Ion exchange in nonaqueous solvents. Adsorption behavior of Uranium and other elements on strong-base anion exchange resin from organic acid-organic solvent media, Method for the separation of Uranium. Talanta 11(5), 721-46 (1964).
- 31.- Frederick Nelson, Donna C. Michelson and James H. Holloway. Ion exchange p

procedures. III, Separation of U, Np and Pu. J. Chromatog. 14(2), 258-60 (1964).

- 32.- Hideo Nagai. Separation of Lanthanons by paper precipitation chromatography with  $\beta$ -quinolinol. II. Separation and detection of Lanthanum, Cerium, Praseodymium and Uranium. Bull. Chem. Soc. Japan 37(7), 1076-8 (1964).

Volume 62 1965

- 33.- Johann Korkisch and Isidor Hasan. Ion exchange determination of Uranium in ferrous alloys. Anal. Chem. 36(13), 2464-6 (1964).
- 34.- Charles Giannotti. Extraction of Uranium, iron and nickel by liquid ion exchange. Chim. Anal. 46(12), 625-31 (1964).
- 35.- J.Korkisch. Analytical application of the ion exchange of Uranium and thorium in mixed aqueous systems. II. Mikrochim. Technanal. Acta (6), 625-31 (1964).
- 36.- B.L. Jangida, N. Krishnamachari, M.S. Varde and V. Venkatasubramanian. Anion-exchange determination of rare earths, thorium and Uranium in monosite. Anal. Chim. Acta 32(1), 91-4 (1965).

Volume 63 1965

- 37.- N.P.K. Krishnan and T.K.S. Murthy. Cation exchange of Uranium from other metals. Selective elution with phosphoric acid. Indian J. Chem. 3(8), 105-7 (1965).
- 38.- N.P.K. Krishnan and T.K.S. Murthy. Anion exchange separation of Uranium from other metals in phosphate solution. Indian J. Chem. 3(4), 154-7 (1965)

Volume 64 1966

- 39.- James S. Frits and Donald H. Schmitt. Separation of Uranium from other metals by partition chromatography. Talanta 13(1), 123-8 (1966).

C R O M A T O G R A F I AChemical Abstracts Volume 54 1960

1.- Cantidades de U(VI)(I) en mg. son separadas de mezclas que contienen Th, Zr, Ce(III), Hg, Cu, Ni, y  $PO_4^{--}$  por adsorción del I y Th sobre columnas de resina Amberlita IR-120. Se eluye I como  $UO_2^{++}$  con 850 ml. de HCl 2-4N. Se evapora la disolución a sequedad, se mineraliza con  $HNO_3-H_2SO_4-HClO_4$ , disolver el residuo de I en  $HClO_4$ , extraer con una solución de 8-quinolinol- $CHCl_3$  a un pH=6 y determinar I por absorbancia a 430m $\mu$ . Los agentes eluyentes en orden decreciente de eficiencia:  $H_2SO_4 > HCl > HNO_3 > HClO_4 > HClO_4$ . El Th deberá ser eluido después de I con  $H_2SO_4$  6N y es determinado colorimétricamente con alizarina S. El Zr, Ce(III), Hg, Cu, y Ni son convertidos a complejos aniónicos estables (óxalato de Zr,  $HgI_4^-$ ,  $CeCl_3^-$ ,  $CuEDTA^{--}$  y  $Ni-EDTA^{--}$  respectivamente) los cuáles se pasan por la resina Amberlita así como el  $PO_4^{--}$ . Recuperación cuantitativa de I fué hecha en muestras con relación I/Th de 1:0.9 - 1:8.8.

2.- La separación de U de los elementos frecuentemente asociados con él: Mo, V, W, Fe, Cu, y Pb se basa en las propiedades de los complejos EDTA que forman estos elementos. Por el uso de la cationita KU-8 en su forma Na, habiendo ajustado la solución a un pH = 1.7-1.9 y adicionando EDTA, el U fué separado efectivamente del Mo, V, W, y Fe, todos los cuáles pasaron por la columna. Restos de Cu fueron retenidos por la cationita. Por el uso de una cationita tipo carboxil, Amberlita IRC-50, y trabajando a un pH = 5.5-7.0 en presencia de EDTA, U en minerales fué separado de V, Mo, W, Fe, Ni, Co, Zn, Al y otros elementos. El  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ , y  $SO_4^{2-}$  no impiden la adsorción de U sobre Amberlita,  $PO_4^{--}$  y  $F^-$  cuando su concentración excede al U, reducen la adsorción 10 veces. El U extraído con  $HNO_3$  y  $H_2SO_4$ . En el análisis de mineral de silicio la cantidad de EDTA requerido es 4 veces el peso de la muestra, para minerales ferruginosos es 7-8 veces el peso de la muestra.

- 3.- Para determinar U en presencia de W la muestra se disuelve en H<sub>2</sub>O, repetir el tratamiento con HCl y finalmente disolver en HCl 4 N. El Fe<sup>+++</sup> es reducido con ácido ascórbico y se añade EtOH a 80% por volumen. Esta solución conteniendo U<sup>6+</sup> está como un complejo de Cl<sup>-</sup> es pasado a través de una columna DOWEX-1 en la forma de Cl<sup>-</sup>. Después se lava la columna con 20 ml. de HCl 4N + 80 ml de EtOH, el U es recobrado con HCl 0.1 N saturado con Et<sub>2</sub>O y medido polarográficamente. Nada de W está presente en la elución final. El método fue aplicado a roca fosfórica, bauxita, cenizas de carbón y mineral de U conteniendo W.
- 4.- Se hace una revisión con 14 referencias.
- 5.- El UO<sub>2</sub><sup>++</sup> (I) es separado de los iones Zr, Ce, Cs, Ag, Cd, y V por adsorción de los complejos aniónicos [UO<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> y [UO<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>4-</sup> en el intercambiador DOWEX 21 K (II) y eluyendo I con 200 ml. de HClO<sub>4</sub> (0.25-1.5 M), HNO<sub>3</sub> (0.25-2 M), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.25-3 M), HCl (0.25-1 M) ó NH<sub>4</sub>Cl (5-10 %). El HClO<sub>4</sub> (0.5-1 M) es preferido como eluyente porque es fácilmente volatilizado y no forma complejos aniónicos Cl<sup>-</sup>. Después de la oxidación con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HClO<sub>4</sub> de cualquier materia orgánica en el eluyente, I es determinado como el oxinato. Los iones Ba, Sr, Co, y Pb interfieren y altos resultados de I fueron obtenidos con relación I/Th > 10 debidos a la coelución de Th<sup>4+</sup>. I es separado del PO<sub>4</sub><sup>---</sup> y MoO<sub>4</sub><sup>---</sup> después de neutralizar H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sólido por absorción de el complejo [UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>4-</sup> de 80 ml. de una solución de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 10 %, en II, eluyendo PO<sub>4</sub><sup>---</sup> de MoO<sub>4</sub><sup>---</sup> con 200 ml. de carbonato de sodio al 10 % y entonces eluyendo I con 200 ml. de NaCl al 5 %. La elución cuantitativamente de I es obtenida con NaCl 5-10, NH<sub>4</sub>Cl 10 ó H<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> 5-10 %. Recobrando de 25-5 mg. de U como I de mezclas (con los iones indicados son cuantitativos).
- 6.- Se da un procedimiento para la determinación de U en presencia de los iones V, Fe(III), Cu, Co, Ni, Ag, Pb, Tl, Hg, Cd, Mn, Al, Cr, Zn, Th, Ca, Mg, Na,

K, y  $\text{NH}_4$ . El método requiere de 75 min. y el error es  $\leq \pm 20\%$  en el rango de 0.5-200  $\mu\text{g}/\text{ml}$ . de U. Una solución filtrada de  $\text{HNO}_3$  conteniendo la muestra es tratada con una solución de NaOH hasta un  $\text{pH} = 5$  y de 1-3 gotas son aplicadas a una tira de papel Macherey No. 214 de 2 x 20 cm. y se seca. Gotas de soluciones estándar de referencia son aplicadas a cada lado de la muestra, se marcan y se secan. El cromatograma es revelado con solución de MeCOEt ó BuOAc conteniendo 15 % por volumen de  $\text{HNO}_3$  en cromatografía en papel descendente. Cuando el frente ha descendido 16 cm. de la línea de partida, el cromatograma se seca y se rocía con una solución de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  y la intensidad del color de la marca de la muestra es comparada con las de las marcas de referencia para obtener el contenido de U en la muestra.

- 7.- El U en menas ó minerales conteniendo V, Fe, Cu, Co, ó Ni es determinado por columna cromatográficamente con un error máximo de 3-5 % por el sig. procedimiento: Procesar la muestra por métodos convencionales para obtener una solución cepa; aplicar una alfoueta a una columna de pulpa de celulosa de 10 cm. (obtenida por la ebullición de tiras de papel Whatman No. 1 de 10 x 10 cm. durante 20 min. en una solución acuosa de  $\text{HNO}_3$  al 5 %; después lavar el papel libre de ácido con  $\text{H}_2\text{O}$  y EtOH y secar) y eluir el U con 80 ml. de Me-iso-Bu cetona ó iso-BuOAc conteniendo  $\text{HNO}_3$  al 2 %. Remover el solvente orgánico por adición de cantidades iguales de  $\text{H}_2\text{O}$  al eluyente y evaporar. Evaporar la solución acuosa residual en una cápsula de platino, añadir 2-3 ml. de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y calentar hasta que salga humo. Enfriar, disolver el residuo en 20 ml. de  $\text{H}_2\text{O}$ . Medir la absorbancia de la solución con un fotómetro Pulfrich usando un filtro S47 y una cubeta de 2 cm. Comparar con una curva de calibración preparada con  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .
- 8.- Análisis estadístico y discusión de resultados de separación ó determinación de U obtenido por :  $\text{Et}_2\text{O}$  ó extracción de Na-dietilditiocarbamato ó separación sobre una columna de celulosa por el método del  $\text{CO}_3^{--}$ , el méto-

do de  $\text{SCH}^-$  con extracción de  $\text{AcOEt}$ , método de dibenzoilmetano con extracción de  $\text{Ba}_3\text{PO}_4$  y los métodos espectrofotométricos del peróxido, vanadométricos, ceriométricos, potenciométricos,  $\text{CrSO}_4$  y espectrofotométrico del dibenzoilmetano.

- 9.- Un método adecuado para determinaciones en serie y teniendo una sensibilidad de  $1.0 \mu\text{g U}/0.1 \text{ ml.}$  fué desarrollado. La muestra de suelo es extraída con  $\text{HNO}_3$  y la separación de U de los iones que interfieren por cromatografía ascendente en papel. El papel es rociado con una solución que contiene  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ . El  $(\text{UO}_2)_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  formado es café y sensible a la luz. La intensidad de el color es comparado con muestras estandar. El suelo examinado por este método tuvo un contenido de U de  $0.3-3.0 \mu\text{g/g.}$
- 10.- El U es extraído de suelos y cenizas de plantas conteniendo 2-20 ppm, por cromatografía en tiras de papel con una mezcla de solventes como son el ácido cítrico (0.2 g), acetona (18 ml.),  $\text{HOAc}$  (1 ml.) y  $\text{HNO}_3$  (1 ml. 1:3). El procedimiento para la preparación de la muestra y desarrollo de el cromatograma es el mismo como el descrito por Thompson y Lakin.
- 11.- Una gota de solución muestra (  $\text{pH} < 10$ ,  $\text{H}^+$  0.25 N) es colocada sobre una placa de marca negra y alrededor de  $1 \times 10^{-3} \text{ g}$  de Ionita C ( el tipo de fonofo de Zr;  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , 6 formas de  $\text{K}^+$ ; 100 mesh) es agregada. La fluorescencia amarilla en luz ultravioleta indica la presencia de  $\text{UO}_2^{++}$ . El límite de identificación es  $6 \times 10^{-2} \mu\text{gU}$  y la dilución límite es  $1:1 \times 10^6$  (con el intercambiador de forma  $\text{H}^+$ ). La detección es modificada por  $\text{Fe}^{+++}$  y  $\text{NaF}$ . Cuando el intercambiador es encendido después del tratamiento con la muestra el límite de identificación viene siendo  $2 \times 10^{-2} \mu\text{g U.}$
- 12.- 100-500  $\mu\text{g}$  de  $\text{U}^{6+}$  son separados de cada uno de los 39 cationes en cantidades de 0.2-30 mg. y 4 aniones ( $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{--}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4^-$ , 5-10 mg. c/u) por adsorción de complejos de Cl negativos de  $\text{U}^{6+}$ ,  $\text{Bi}^{+++}$  y  $\text{Pb}^{++}$  sobre DOWEX 1-MB a velocidad de flujo de  $< 50 \text{ ml./hr}$  de una solución que contiene 80 ml.

de MeOH, 20 ml de HCl 6 N y 4g de ácido ascórbico, lavar la columna con 50 ml de 80:20 MeOH-HCl 6 N y eluyendo el  $UO_2^{++}$  con 100 ml de HCl N. Si la solución muestra contiene  $Fe^{+++}$ ,  $Co^{++}$ ,  $Ni^{++}$  &  $Cu^{++}$ , la solución de lavado así como la solución muestra deben contener 4 g de ácido ascórbico/100 ml. El Bi puede ser eluido de la columna con  $HNO_3$  5 N, el  $Pb^{++}$  por lavado con  $H_2O$  destilada. El coeficiente de distribución,  $K_d(\frac{\mu g \text{ elemento/g resina}}{\mu g \text{ elemento/ml de solución}})$  determinado para  $U^{6+}$ ,  $Th^{4+}$ ,  $Cu^{++}$ ,  $Ni^{++}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$ , y  $Mo^{6+}$  es 867, 0, 25, 25, 0, 0 y 3.7 respectivamente. Parr determinar el  $UO_2^{++}$  equivalente para 5  $\mu g$  de U en una alícuota de eluyente, evaporar a sequedad, calcinar, disolver el residuo en 10 ml de HCl 6 N, evaporar a sequedad, añadir 10 ml de  $HNO_3$  0.01 N y reducir polarográficamente por medio de onda catódica de  $NO_3^-$ .

- 13.- Un  $\mu g$  U y un  $\mu g$  Ga pueden ser identificados y separados. Las capas adsorbentes estan hechas de mezclas de silica gel y gypsum. El eluyente para la separación de  $UO^{++}$  es 5 ml de EtOAc recientemente destilado, 50 ml de  $H_2O$ ,  $Et_2O$  saturado y 2 ml de  $Bu_3PO_4$ . Un complejo  $NO_2-(HO_3)_2-Bu_3PO_4$  es formado mientras los otros cationes no forman complejos comparables con el rango de pH usado (solución prueba 4.7 N en  $HNO_3$ ). El eluyente para la separación del  $Ga^{+++}$  es una mezcla de 100 ml de  $Me_2CO$  recientemente destilada y 0.5 ml de HCl. El  $GaCl_3$  es fuertemente homeopolar y por esto es eluido, mientras que el  $Al^{+++}$  se queda en el punto de partida.
- 14.- El uso de ácido violúrico para la detección hace necesario el producir un adsorbente especial de silica gel pura. La silica gel fué lavada 3 veces con HCl 1:1 para remover el Fe y con  $H_2O$  hasta que los lavados sean neutros, luego con EtOH y finalmente con  $C_6H_6$ . Entonces se seca a  $120^\circ$  durante 24 hrs. El eluyente fué una mezcla de 100 partes de EtOH absoluto con 0.5-1.0 partes de HOAc. La secuencia de elución fué:  $Li^+ > Mg^{++} > Na^+ > K^+$ . La conversión de sulfatos a acetatos puede ser efectuada directamente sobre el adsorbente por adición de  $Ba(OAc)_2$ . El  $Ba^{++}$  establece el punto de



- partida como una mancha roja.
- 15.- El papel filtro (Toyo Roshi No. 50) fué oxidado con  $\text{NO}_2$  e hidroxiaminado con  $\text{NH}_2\text{OH}$ . El  $\text{UO}_2^{++}$  da manchas de color amarillo y el  $\text{Fe}^{+++}$  café en este pa pel (I). El U (30-150  $\mu\text{g}$ ) fué separado como una banda negra de  $< 1$  mg de Fe y  $< 250$   $\mu\text{g}$  de Th por cromatografía ascendente sobre una tira de (I) con  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  al 2.5 % como revelador. Después de revelar por espacio de 180 min la banda se corta y el U separado es extraído con HCl diluido del pa pel y determinado espectrofotométricamente con neotorio a 600 m $\mu$ .
- 16.- Método para la determinación de U en soluciones conteniendo de 0.05-1.0  $\mu\text{g}$  de U/ml. Disolver la muestra en  $\text{HNO}_3$  1-2 N conteniendo HI y hacerla pasar a través de una columna de intercambio iónico (Dacidita FF,  $\text{Cl}^-$ ). Solamente el U es retenido sobre la columna.  
Eluir el U con HCl diluido y determinarlo fluorimetricamente. El límite más bajo es 0.02  $\mu\text{g}$  de U/ml.
- 17.- El U y las tierras raras fueron absorbidas sobre Amberlita IR 120 en forma de  $\text{H}^+$ . El U fué disuelto con  $\text{HCl}$  y las tierras raras con  $\text{HCl}$  1.68 N.
- 18.- Se utiliza el ácido cloroamflico para cromatografía en papel. Es eficaz en separaciones en dos dimensiones. Se tabulan los valores  $R_f$  para Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Cd, Ag, Hg, Pb y U.
- 19.- El U(VI) es separado cromatográficamente del U(IV), Fe(II,III), V(III,IV,V) Mo(IV,VI) y Ca(II) por adsorción en una columna (35xl cm) de resina de intercambio catiónico (DOWEX 50Wx8), seguido de una identificación fotocolorimétrica específica de U. Una mezcla de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.2 N y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0.2 N disuelve el U(VI), el cuál es determinado entonces por el método del peróxido. Otros elementos son medidos con reacciones específicas. El procedimiento fué aplica do a extracciones de materiales que naturalmente aparecen. Una precisión de 0.5 % se logra en 1.5-2.0 hrs.
- 20.- Una separación preliminar de U(VI) es hecha cromatográficamente en una resina de intercambio en una columna. Esto es medido colorimetricamente, evi

tando interferencia de partículas de elementos como Mo(VI), Th, V, As, Zr, Co, Cr, y Ni. Es descripta detalladamente una técnica para identificación espectrofotométrica (360-75  $\mu\mu$ ) de 0.0001-0.1 % de U en minerales ó 0.0002-0.4 g/l en solventes orgánicos.

- 21.- El adsorbente es preparado por secado de 20 g de polvo de celulosa Whatman No. 1 durante 2 hrs a 80<sup>o</sup>, se enfría y se añaden 100ml de tri-n-octilamina 0.1 M en C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (agitada previamente 10 min. con 200 ml de la solución seleccionada para las condiciones de la columna) se deja en reposo toda la noche, se filtra, el polvo se prensa y se deja secar durante 2 hrs. a 85<sup>o</sup>. Una columna de este material se comporta como una columna de intercambio aniónico permitiendo la separación de Fe-Co-Ni, U-Th-La, U-Th-Zr, La-Zr y Zr-Hf. La capacidad de intercambio es de 3-4 veces más baja que la de una resina común de intercambio aniónico. El U en HCl es más fuertemente retenido sobre este adsorbente que sobre la dietilaminoetil-celulosa.

#### Volúmen 57 1962

- 22.- La separación por intercambio iónico de cationes metálicos es efectuada por elución en una columna de intercambio catiónico de 4 a 8 cm. con sulfosalicilato a pH 6-7. El Al(III), Be(III), Ti(IV), U(VI), V(IV) y Zr(IV) son eluidos cuantitativamente, el Th(IV) y Cu(II) son eluidos parcialmente. Otros iones metálicos bivalentes y tierras raras son retenidos cuantitativamente por la columna. Los resultados son dados para 23 separaciones de mezclas de 2 iones.
- 23.- El U, Np, Pu y Am fueron separados por el uso de Bu<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> como fase estacionaria sobre sílica diatomacea hecha hidrofóbica por la exposición a vapor de Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> y HNO<sub>3</sub> con y sin agentes reductores, como la fase móvil. Se obtienen cromatogramas representativos para la separación de Cr, U, Np, Pu y Am.
- 24.- Una mezcla 18:2 de MeOH y NH<sub>4</sub>OAc saturado puede ser usada para separar U de el Fe por cromatografía en papel. Si el Cu está presente también,

usar 16:1:3 MeCOEt:H<sub>2</sub>O:HNO<sub>3</sub>, 6N.

25.- El U(VI) forma complejos aniónicos con ácido oxálico, acético ó succínico a pH 2.5-5. Los complejos son absorbidos por una resina de intercambio aniónico fuertemente básica. El Li<sup>+</sup>, Cu<sup>++</sup>, Co, Ni, Al, Fe<sup>+++</sup>, Cr<sup>+++</sup>, Mn<sup>++</sup>, Th, Zr, Ce<sup>4+</sup> y Fe<sup>+++</sup> + H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> no interfieren a concentraciones razonables; el H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> solo sí interfiere. El Th y Zr también forman complejos. Los complejos de U y Zr con HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup> sobre la columna son eluidos con HCl 0.4 N. El complejo del Th con HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup> requiere de HCl 4-5 N.

26.- U, Th, y Bi son adsorbidos sobre Dowex 1 con 96 % de iso-propOH y 4 % de HNO<sub>3</sub> 5N. El U es eluido con 80 % de MeOH y 20 % de HNO<sub>3</sub> 5 N. El Th es eluido con 80 % de MeOH y 20 % de HCl 6 N y el Bi es eluido con HNO<sub>3</sub> N.

Volúmen 60      1964

27.- Técnicas de cromatografía en papel se aplicaron a problemas geológicos bajo severas condiciones sin control de temperatura y humedad. Las pruebas se hicieron con avance ascendente sobre rectángulos de papel Whatman No. 1 colocado en una vasija de polietileno con tapa de roca, en cajas de arrastre. Los valores de R<sub>F</sub> de 24 iones metálicos fueron determinados a 40° y humedad de 10 %; 35° y humedad 80 % y 12° y humedad 80 % en 4 solventes: (1) NaOH concentrado-HCl concentrado + HF-H<sub>2</sub>O (100:50:2:48); (2) NaOH-fracción de NaOH concentrado-HBr-H<sub>2</sub>O (100:10:90) + HBr (40) concentrado. (3) EtOH-MeOH-HCl 2 N (60:60:80); y (4) acetona concentrada-HCl concentrado-HF-H<sub>2</sub>O (180:10:2:8). Los iones fueron: Ag<sup>+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Sb<sup>3+</sup>, As<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, MnO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Be<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Au<sup>3+</sup>, Pt<sup>4+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, V<sup>5+</sup> y WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Las variaciones son generalizadas: (a) Las condiciones secas y calientes dan valores altos de R<sub>F</sub> (excepto el Co<sup>2+</sup> y Mn<sup>2+</sup> en el solvente (1)). (b) Las condiciones húmedas calientes producen valores ligeramente más bajos que los anteriores. (c) Condiciones húmedas frías producen valores más bajos de R<sub>F</sub> que las condiciones calientes pero no siempre más bajos de que los resultados publicados (obtenidos a 20°).

Las dificultades son disminuidas por el uso de un método comparativo en el cual los iones metálicos conocidos son cromatografiados con iones desconocidos. El problema húmedo puede ser retenido con sílica-gal en un contenedor herméticamente cerrado.

- 28.- Las cantidades mínimas de  $K_2CO_3$ ,  $NaHCO_3$  y  $(NH_4)_2CO_3$  requeridas para disolver precipitados de carbonatos metálicos y bicarbonatos, incluyendo tierras raras (excepto al Ba, Pb, Ho, Ta, Yb y La) fueron medidas. Todos los iones metálicos fueron titulados con EDTA por el uso de indicadores convencionales de oxidación-reducción, excepto para el Ba, el cual fue determinado gravimétricamente. Los coeficientes de distribución fueron medidos entre la resina de intercambio aniónico DOWEX IX-8 y los carbonatos alcalinos fueron medidos. El Uranio y Be pueden ser separados del Ni, Ca, Co, Cd y Zn por este método. Las tierras raras también pueden ser separadas una de otra.
- 29.- El carbonato complejo del U(VI) permite su separación de todos los otros iones bi- y multivalentes. Pueden separarse cantidades tan pequeñas como 0.1 g de una solución 0.1 N de otros iones con papel SS2043b. La solución es preneutralizada a pH 6.8 con  $NaHCO_3$ . El revelado se hace con una solución que contiene 0.025-0.2 N de  $(NH_4)_2CO_3$  y  $NH_4HCO_3$  0.05 M. El  $UO_2^{++}$  sigue al frente del solvente, mientras que el Rf máximo de los otros iones es 0.76. El U es identificado espesando con alizarina sobre cromosul. Cantidades de miligramos de  $UO_2^{++}$  pueden ser separados de otros iones sobre una columna de celulosa (6 mm x 20-80 cm), papel Macherey y Nagel tipo P, usando  $NaHCO_3$  0.5 M como eluyente.

Volumen 61    1964

- 30.- El intercambiador aniónico básico, DOWEX-1, fue usado en este estudio y convertido en la forma org-ácida correspondiente. Los ácidos orgánicos usados fueron:  $HCO_2H$ , HOAc,  $CH_2ClCO_2H$ ,  $CHCl_2CO_2H$ ,  $CCl_3CO_2H$  y  $EtCO_2H$ ; Los solven-

no. Las operaciones de intercambio iónico fueron efectuadas por el procedimiento de Hecht y colaboradores. Métodos de separación de el U de otros elementos (Cu, Pb y Co). Diluir 10 ml de  $\text{HCO}_2\text{H}$  que contenga U y Cu ó Pb a 90 ml con MeOH, pasar la solución a través de la columna a 0.5 ml/min (el U es adsorbido) y eluido el U con 100 ml de HCl M.

31.- El U, Np y Pu separados por el paso de una solución con metales en HCl 9 M a través de una columna de resina fuertemente básica de intercambio aniónico a  $50^\circ$ . El Pu es eluido primeramente con HCl 9 M -  $\text{NH}_4\text{I}$  0.05 M.

El Np es eluido después con HCl 4 M - HF 0.1 M y el U es entonces eluido con HCl 0.5 M - HF 1 M.

32.- Una separación mejorada por el uso de un revelador compuesto de 50 : 4 : 1 de solución de ácido butírico al 2.5 % - isoproOH - dioxano por volumen respectivamente.

Voluzen 62    1965

33.- Para la separación cuantitativa de  $\mu\text{g}$  y  $\text{mg}$  de U de grandes cantidades de Fe, Al, metales alcalinoterreos, lantánidos y muchos otros elementos por medio de intercambio iónico por el uso de un intercambiador fuertemente básico DOWEX 1ES, se usa un medio consistente de  $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  al 90 % - HCl 6 N. De esta mezcla HCl - solvente orgánico, el U es fuertemente adsorbido sobre la resina, mientras practicamente todos los iones metálicos excepto el Cu, Zn, Cd, Pb, Bi, Co, Sn y Mn no son retenidos. Lavados subsecuentes con  $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  al 80 % - HCl 3 N al 20 % remueven Cu, Co, y Mn. La elución del U es efectuada con HCl N y solamente el Pb, si es que está presente, a compañía al U en el eluyente.  $\text{Fe}^{2+}$  aunque esté presente en grandes cantidades puede ser fácilmente separado del U. El método puede ser empleado exitosamente con aleaciones férricas y muestras de acero.

34.- Una revisión con 51 referencias.

35.- Análisis de factores que influyen la adsorción de  $\text{U}_2\text{O}_8^{++}$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$ ,  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Pb}^{++}$ ,  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$  sobre resina de intercambio iónico Dowex 1.

Fue reportado el efecto sobre el coeficiente de distribución de la adición de ácidos orgánicos ( $\text{HCO}_2\text{H}$ ,  $\text{AcOH}$ ,  $\text{EtCO}_2\text{H}$ ) y solventes orgánicos ( $\text{MeOH}$ ,  $\text{EtOH}$ ,  $\text{PrOH}$ ,  $\text{iso-PrOH}$ ,  $\text{BuOH}$ ,  $\text{iso-BuOH}$ ,  $\text{Me}_2\text{CO}$  y Dioxano) comparado con agua pura y el efecto de variación en la concentración de iones. Una prueba fue hecha para proporcionar una explicación teórica para el mejoramiento de la absorción de U y Th en la solución de solventes mixtos comparados con el agua pura. Se dan además 50 referencias.

- 36.- Disolver 100 mg de monazita pulverizada en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fumante y diluido con  $\text{H}_2\text{O}$  a  $0^\circ$ . Alcalinizar con  $\text{NH}_4\text{OH}$ , filtrar el precipitado, calentarlo con el papel filtro con 3.5 ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado + 0.5 ml de  $\text{HCl}$  concentrado hasta que el papel se convierta en pulpa y diluir a  $\sim 25$  ml con agua. Pasar la mezcla de la muestra (con la pulpa) a través de una columna de 15x1 cm de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (lavada con agua y con  $\text{HNO}_3$  2 N) en 1-2 ml/min, lavar la columna con 80 ml de  $\text{HNO}_3$  2 N a la misma velocidad, recolectar el efluente y los lavados, añadir  $\sim 2$  ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado, evaporar la mayor parte del  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; disolver el residuo en 100 ml de agua y hervir por unos minutos, añadir unas gotas de solución de  $\text{H}_2\text{SO}_3$  y ajustar el pH de la solución a 2.5 ± 1 con  $\text{NH}_4\text{OH}$  ó  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Pasar la solución a través de una columna de 20 cm con una resina DOWEX 2XB (forma  $\text{SO}_4^{--}$ , lavada con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluido mm a pH = 5) a una velocidad de 2-3 ml/min. Lavar la resina con  $\sim 300$  ml de solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pH 2.5 y determinar los iones de tierras raras en los efluentes combinados por precipitación como oxalatos. Eluir  $\text{Th}^{4+}$  con  $\sim 300$  ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a una velocidad de 1 ml/min y determinar coloriméricamente por el método de Clinch. Eluir  $\text{UO}_2^{++}$  con  $\sim 300$  ml de  $\text{HNO}_3$  0.5 N a una velocidad de 2-3 ml/min y determinar  $\text{UO}_2^{++}$  coloriméricamente. El  $K_d$  de  $\text{UO}_2^{++}$  y  $\text{Th}^{4+}$  sobre DOWEX 2XB en  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $10^{-3}$ -1 N fueron determinados como lo describen Kraus y Nelson. Las recuperaciones de  $\text{Ce}^{4+}$  38.8-67.9,  $\text{Th}^{4+}$  7.54-13.2 mg y  $\text{U}^{6+}$  134-235  $\mu\text{g}$  de unas mezclas sintéticas conteniendo 27.5-39.3 mg de  $\text{PO}_4^{3-}$  por la adsorción de  $\text{PO}_4^{3-}$  sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de la solución de  $\text{HNO}_3$  2 N son cuan-

titativas. Los resultados de las determinaciones de las tierras raras como  $R_2O_3$ , Th como  $ThO_2$  y U expresado como  $U_3O_8$  en 4 muestras de monazita son 59.8-60.6, 8.46-9.91 y 0.36-0.46 % respectivamente y de acuerdo con los resultados determinados por métodos convencionales; las desviaciones estándar de 11 determinaciones repetidas de tierras raras ( $R_2O_3$ ), Th( $ThO_2$ ) y U (como  $U_3O_8$ ) en una monazita son: 0.24, 0.17 y 0.016 % respectivamente.

Volumen 63    1965

- 37.- La adsorción de U sobre Amberlita IR-120 en una determinada concentración de  $H^+$  varía en el siguiente orden  $H_3PO_4 < H_2SO_4 < HCl < HNO_3 < HClO_4$ . Por lo tanto al U fué separado de sus mezclas con  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  ó  $Al^{3+}$  por elución con  $H_3PO_4$  M a 2 ml/min. El U fué determinado en el  $H_3PO_4$  eluido por el método colorimétrico del peróxido alcalino; el segundo metal fué eluido (después de lavar la columna libre de  $H_3PO_4$ ) y se añadieron 100 ml de HCl 2M y se determinó por titulación con EDTA. En el caso del Fe(III) se observó sin embargo cierto traslapamiento de eluciones y por lo tanto se usaron las siguientes condiciones: Fué preparada una columna (1.8 cm de diámetro) con 20 g. de resina de -60+100 mallas y los metales adsorbidos sobre ella de una alícuota adecuada de la solución. El U fué eluido con  $H_3PO_4$  M(100 ml) a una velocidad de 1 ml/min. El Fe fué eluido posteriormente con HCl 2M y determinado por titulación.
- 38.- Fué estudiada la adsorción de U(VI) en resina de intercambio iónico Amberlita IRA-400 de  $H_3PO_4$  diluido y su mezcla con  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  y HCl. El U(VI) fué fuertemente adsorbido del  $H_3PO_4$  diluido y su adsorción disminuye con el aumento de la concentración de los ácidos minerales en las etapas iniciales, pero en concentraciones correspondientes al decremento en la adsorción fué menor con  $H_2SO_4$  comparado con HCl y  $HNO_3$ . De los metales estudiados por ejemplo Al(III), Fe(III), Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II), Zn(II), Ca(II), Mg(II) para la separación de el U, el Fe(III) fué reportado para

formar el más fuerte complejo con  $\text{PO}_4^{3-}$ . Para la separación de U(VI) de el Fe(III), una mezcla de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0.5 M y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.25 M fué más efectiva como un eluyente. Bajo estas condiciones el U(VI) fué fuertemente detenido sobre la columna y pudo ser eluido con HCl 2 M y valorado. El método encuentra aplicación en el análisis de soluciones impuras de U, para permitir que se efectúe una separación inicial.

Volumen 64    1966

39.- El U(VI) puede ser separado cuantitativamente de muchos otros iones metálicos por cromatografía de partición en una columna de sílica gel. La columna es tratada con  $\text{HNO}_3$  0.5 M. Después de la adsorción de la muestra el U(VI) es selectiva y rápidamente eluido con iso-BuCOEt. Además de la separación de macrocantidades de iones metálicos, el método fué usado con éxito para el aislamiento de pequeñas cantidades de iones metálicos del U(VI).



**ESPECTROFOTOMETRIA****1a. PARTE: REFERENCIAS DE LOS RESUMENES****2a. PARTE: RESUMENES**

ESPECTROFOTOMETRIAChemical Abstracts    Volumen 54    1960

- 1.- Shoza Shibata. Spectrophotometric determination of Uranium with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol. Anal.Chem.Acta. 22, 473-84 (1960).
- 2.- Tsunenobu Shigenatsu and Masayuki Tabuchi. Separation and spectrophotometric determination of Uranium with dibenzylmethane. Nippon Kagaku Zasshi 81, 265-8 (1960).
- 3.- V.I.Kuznetsov and I.V.Nikol'skaya. Photometric determination of Uranium with the reagent arsenazo. Zavodskaya Lab. 26, 266-3 (1960).
- 4.- V.P.Grigor'ev, V.P.Luk'yanov and E.P.Duderova. Analytical chemistry of Uranium. I. Luminescence method for determination of Uranium. Zhur.anal.Khim 15, 184-90 (1960).
- 5.- Clifton E. Melcan, Paul Holkeboer and Warren W. Brendt. Spectrophotometric determination of Uranium with benzhydroxamic acid in 1-hexanol. Anal.Chem 32, 791-3 (1960).
- 6.- P.Umland and P.U.heckenstock. Determination of Uranium(and Copper) with glyoxal bis(2-hydroxyanil) in the presence of other elements. Angew.Chem. 72, 324 (1960).
- 7.- T.M.Florence. The directdetermination of Uranium in concentrates by spectrophotometric titration with ferric sulfate. Anal.Chem.Acta 23, 282-8(1960)
- 8.- Kenji Motojima, Hiroyuki Yoshida and Kinie Izawa. Spectrophotometric determination of small amounts of Uranium with 8-quinolinol. Anal.Chem. 32, 1083-5 (1960).

Volumen 55    1961

- 9.- Bözena Strzyżewska. Rapid spectrographic determination of Uranium in ores by the powder sifting method. Chem.Anal.(Warsaw). 5, 277-81 (1960).
- 10.- V.P.Luk'yanov, S.B.Cavvin and I.V.Nikol'skaya. Photometric determination of microquantities of Uranium with Arsenazo III. Zhur.Anal.Khim. 15, 311-14 (1960).

- 11.- Jh. Baiulescu and I.C.Ciurea. Colorimetric determination of Uranium (VI).  
Anal.Chim.Acta. 24, 152-4 (1961).
- 12.- H.Perry Holcomb and John H.Yoe. Spectrophotometric determination of Uranium and Thorium with Arsenazo. Microchem. J. 4, 463-80 (1960).
- 13.- Abdul Rida Mohamed al-Salihy. Spectrophotometric and potentiometric estimation of Uranium as the chelate of 8-quinolinol in a mixed solvent.  
Presenting systematic analysis of the cations and the use of 8-quinolinol. Univ. Microfilms, L.C.Card No. Mic. 60-5940, 190 pp. (1960).
- 14.- Sten Ahrland. Comparison of some methods for the spectrophotometric determination of small amts. of U (VI). Svensk.Kem.Tidskr. 72, 757-62 (1960).
- 15.- Herman Perry Holcomb. Spectrophotometric determination of Uranium and Thorium with arsenazo. Univ.Micro-films, L.C.Card. No. Mic.60-4607, 98 pp(1960)
- 16.- V.I.Kuznetsov and S.B.Savvin. Determination of Uranium with arsenazo III by a method involving extraction and photometry. Radiokhimiya 2, 682-6 (1960).
- 17.- E.Foster and G.Phillips. Analysis of ternary alloys of Plutonium with Uranium and Molybdenum. At.Energy Research Estab. R-3147, 13 pp. (1960).
- 18.- V.I.Kuznetsov and T.N.Kukisheva. Photometric determination of Uranium with arsenazo reagent. Zavodskaya Lab. 26, 1344-6 (1960).
- 19.- W.B.Smith and J.Drewry. Colorimetric determination of Uranium in phosphate rock after extraction with alkyl acid phosphates. Analyst 86, 178-84 (1961)
- 20.- E.Bayer. Microdeterminación of Uranium. Hua Hsueh tung pao 3, 139-42 (1960)
- 21.- Roberts S.Dorsett. Colorimetric determination of Uranium (IV). U.S. At Energy Comm. DP-578, 9 pp. (1961).
- 22.- Béla Hadobas, Vladimir Medvedev and E.Pélfli. Acta Chim.Acad.Sci.Hung. 27, 403-12 (1961). Photometric determination of Uranium (VI) in alkaline L-ascorbic acid.

Volumen 5b 1962

- 23.- A.A.Nemodruk, Yu.P.Novikov, A.M.Lukin and I.D.Kalinina. 2-(4-chloro-2-phosphonophenylazo)-1,8-dihydroxy-naphthalene-3,6-disulfonic acid(chlorophosphonazo I), a reagent for the photometric determination of Uranium (VI). Zhur.Anal.Khim. 16, 292-6 (1961).
- 24.- Béla Hadobas. Determination of Uranium in rocks and natural waters. Veszpremi Vegyipari Egyeten Kozlemenyei 4, 325-b (1960).
- 25.- J.Korkisch and G.E.Jenauer. Spectrophotometric determination of microgram quantities of hexavalent Uranium. Z.Anal.Chem. 183, 85-90 (1961).
- 26.- V.P.Luk'yanov and E.P.Duderova. Analytical Chemistry of Uranium. II. Photometric determination of small amounts of Uranium with bromopyrogallol red. Zhur.Anal.Khim. 16, 60-2 (1961).
- 27.- E.E.Erickson and C.M.Slansky. Continuous photometer for low concentrations of Uranium in aluminum nitrate-nitric acid solutions. IRE Trans. on Nuclear Sci. 8, No. 4, 83-8 (1961).
- 28.- A.A.Nemodruk, Yu.P.Novikov, A.M.Lukin and I.D.Kalinina. 2,7-bis(4-chloro-2-phosphonophenylazo)-1,8-dihydroxy-naphthalene-3,6-disulfonic acid.(chlorophosphonazo III).-A new reagent for the photometric determination of Uranium. Zhur.Anal.Khim. 16, 180-4 (1961).
- 29.- V.M.Brodskaya, G.A.Lenskoi and V.G.Sochevanov. Influence of Vanadium on the determination of Uranium by means of hydrosulfite-phosphate titrimetric and photometric methods. Zhur.Anal.Khim. 16, 185-90 (1961).
- 30.- Myron O.Pulda. Determination of enriched Uranium in process waste streams. U.S.At. Energy Com.D.P.-610 9 pp (1961).
- 31.- Yukiteru Katsube, Katsuya Uosugi and John H.Yoe. Spectrophotometric determination of Uranium with sodium 2",6"-dichloro-4"-hydroxy-3,3'-dimetil fucone-5,5'-dicarboxilate. Bull.Chem.Soc.Japan 34, 826-7 (1961).

- 32.- V.F. Luk'yanov, L.M. Moiseeva and N.M. Kuznetsova. Analytical chemistry of Uranium. III. The photometric determination of Uranium in ores and the products of their treatment with Arsenazo I. Zhur. Anal. Khim. 16, 448-51 (1961).
- 33.- J. Korkisch and G.E. Janauer. Spectrophotometric determination of microgram amounts of Uranium with Solochrome fast red. Anal. Chim. Acta 25, 463-9 (1961).
- 34.- V.I. Kuznetsov and S.B. Savvin. The extraction of colored complexes formed by reagents of the Arsenazo-Thoron group. Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. 140 125-8 (1961).
- 35.- L.M. Moiseeva, N.M. Kuznetsova, V.F. Luk'yanov and G.L. Sel'manova. Analytical chemistry of Uranium. IV. The photometric determination of Uranium with Arsenazo I after its separation from admixtures by using EDE-10p anion exchange resin. Zhur. Anal. Khim. 16, 585-7 (1961).
- 36.- Yasuhiro Yamane and Tomoko Yashida. Spectrophotometric determination of Uranium with the potassium salt of p-carboxydimethylmethane. Bunseki Kagaku 9, 763-9 (1960).
- 37.- P.M. Palei, A.A. Nemodruk and A.V. Davydov. Special extraction-photometric determination of Uranium with Arsenazo III. Radiokhimiya 2, 188-97 (1961).
- 38.- Petra Spacu and Florica Popoa. Spectrophotometric determination on Uranium Acad. Rep. Populare Romine Studii Cercetori Chim. 9, 139-47 (1961).
- Volume 57 1962
- 39.- Shozo Shibata, Teiichi Matsunae, Yoshinobu Niimi and Tsurumatsu Dono. The color reaction of Uranium with (L)-chrome black blue G. Nagoya Kogyo Gijutsu Shikensho Hokoku 11, 160-4 (1962).
- 40.- F. Vogliotti. A rapid procedure for the spectrophotometric determination of Uranium. Energia Nucl. 7, No. 3, 169-74 (1960).
- 41.- J.C. Petrement Eguilus and F. Palésares Delgado. Determination of Uranium

- in solutions of tributyl phosphate and kerosene. Anales Real Soc. Espan. Fis. Quim. Ser. B57, No. 12, 745-50 (1961).
- 42.- G. Baiulescu and C. Ciurea. Analytical functional groups for [sexivalent] Uranium. II. Rev. Chim. 11, 487 (1960).
- 43.- K.L. Cheng. Photometric determination of Uranium in calcium fluoride with 1-(2-pyridylazo)-2-naphtol (PAN) using ciclohexane diaminetetraacetic acid as masking agent. Talanta 9, 739 (1962).
- 44.- Elinson. Photometric methods of Uranium determination. Uran, Metody ego opred. 182-221 (1960).

Volumen 58 1963

- 45.- L.M. Moiseeva and Yu. N. Tumanov. Spectrophotometric determination of Uranium with Thiocyanate in the presence of Molybdenum and Vanadium. Zh. Analit. Khim. 17, 595-7 (1962).

Volumen 60 1964

- 46.- Robert D. Britt, Jr. Automatic colorimetric determination of U and Np. U.S. At. Energy Comm. D.P.-840, 12 pp (1963).
- 47.- J.C. Cotterill. The spectrographic analysis of Uranium and Uranium compounds by the carrier distillation technique. At. Energy Res. Estab., Anal. Method AERE-AM 94, 22 pp. (1963).
- 48.- P. Spacu and F. Popoa. Direct spectrophotometric determination of Uranium in the presence of Yttrium, Cerium and Thorium. Acad. Populare Romine, studii Cercetarii Chim. 11(2), 261-5 (1963).

Volumen 61 1964

- 49.- Badri V. Agarwal, Satendra P. Sargal and Arun K. Dey. Solvent extraction of Uranium (VI) from Thorium (IV), Zirconium (IV) or Titanium (IV). J. Indian Chem. Soc. 41(2), 119-21 (1964).
- 50.- S.N. Poddar, AK. Sankar and J.N. Adhya. Reactions of pyrazolone derivati-

ves with metallic ions and their application in analytical chemistry. Z. Anal. Chem. 203(5), 333-5 (1964).

- 51.- Franciese Bernaejo Martinez and Marfa del Carmen Maijor Mourino. Analytical applications of thioamic acid, VI, Absorptiometric determination of Uranium. Infern. Quim. Anal. 18(3), 78-82 (1964).

Volumen 62 1965

- 52.- G.S. Petit, J.E. Mac. Call and C.A. Kienberger. Determination of Uranium in Aluminum. U.S. At. Energy Comm. E-1524, 10 pp. (1964).
- 53.- Jozsef Lovasi. Rapid determination of U(IV) in concentrated solutions. Magy. Kem. Lapja 19(9), 499-502 (1964).
- 54.- Badai V. Agarwal, Satendra P. Sargal and Arun K. Dey. Solvent extraction and spectrophotometric determination of Uranium (VI). Z. Anal. Chem. 207(4), 256-9 (1965).

Volumen 63 1965

- 55.- L.G. Shipunova. Extraction and photometric determination of Uranium in molybdenite. Metody Kolichestv. Opređ. Elementov, Leningr. Gos. Univ. 107-109, 1964.
- 56.- V.I. Kuznetsov, V.V. Gorshkov, T.G. Akiseva and I.V. Nikol'skaya. Organic coprecipitants, XXI. Use of indifferent coprecipitants in the determination of U in natural waters. Tr.Komis. po Analit. Khim., Akad. Nauk SSSR, Inst. Geo Khim. i Analit. Khim. 15, 296-305 (1965).
- 57.- I.A. Tserkovnitskaya and T.T. Bykhovtseva. Extractive separation of Uranium with high-molecular-weight amines. Metody Kolichestv. Opređ. Elementov, Leningr. Gos. Univ. 101-6 1964.
- 58.- A.D. Hues and A.L. Henicksman. Spectrophotometric determination of Uranium in mixtures of Uranium and molybdenum. U.S. At. Energy Comm. LA-322b, 25pp (1965).
- 59.- G.G. Shohemeleva and P.N. Kovalenko. Phenylfluorone as a reagent for color-

rimetric determination of Uranium (VI). Peredovye Metody Khim. Tekhnol. i Kontrol'ya Proisv. Sb. 237-41 1964.

- 60.- A.A. Starodubskaya, G.G. Shchemelova and K.M. Bagdasarov. Photometric determination of Uranium in a water extract of argillite. Peredovye Metody Khim. Tekhnol. i Kontrol'ya Proisv. Sb. 246-9 1964.

Volume 64 1966

- 61.- K.S. Koppiker and K.B. Gajankush. Spectrophotometric determination of Uranium with 8-hydroxyquinoline in acetone-pyridine medium. India At. Energy Comm., At. Energy Estab., Trombay AERE-225, 12 pp. (1965).
- 62.- L.A. Trofimova and N.G. Syromyatnikov. Determination of Uranium, Thorium and Zirconium with Arsenazo III without chemical separation. Zavodsk. Lab. 11(11), 1325-6 (1965).
- 63.- E. Yu. Deberdeeva, A.A. Nemodruk and P.M. Palei. Determination of Uranium in tributyl phosphate solutions in kerosene and synthetic [hydrogenated kerosene] as the thiocyanate. Radiokhimiya 7(3), 271-3 (1965).



ESPECTROFOTOMETRIAChemical Abstracts      Volúmen 54      1960

- 1.- El  $UO_2^{++}$  (I) (2-100  $\mu$ g/ml.) en solución de  $NH_4OH - NH_4Cl$  a un pH 9.5-10, da un precipitado rojo con 2ml. de 1-(2 piridilazo)-2-naftol (PAN) al 0.1 % (II) en MeOH. El precipitado es extraído con  $CHCl_3$  (10 ml.) y I es determinado por la medida de absorbancia a 560  $m\mu$ . El complejo rojo (I) es extraído con  $CHCl_3$  en presencia de 2g de NaCl ó  $Na_2SO_4$ . La ley de Beer es válida para 1-9 ppa de (I). Rastros ( 50-60  $\mu$ g/ml.) de I pueden ser determinados con pequeñas cantidades de cationes presentes, por el uso de EDTA en  $Cd^{++}$ ,  $Bi^{+++}$ ,  $Al^{+++}$ ,  $La^{+++}$ ,  $Sr^{++}$ ,  $Ti^{+++}$  y  $PO_4^{---}$  interfiere, este último forma  $UO_2HPO_4$  insoluble.
- 2.- El análisis de el complejo dibenzoilmetano (I) de  $U^{6+}$  da un resultado correspondiente a  $UO_2I_2$ . El pH de la solución muestra (alrededor de 30 ml.) es ajustado de 6-7 y es añadido entonces I en acetona al 5 %. La solución se calienta a  $70^{\circ}$  por 10-15 minutos. Después de enfriar el contenido es transferido a un embudo de separación y se agita con 20 ml. de BuOAc durante 5 minutos. A la capa orgánica separada se le mide la absorbancia a 400  $m\mu$ , usando un blanco como referencia. La ley de Beer es obedecida en el rango de 0-10 ppa U en BuOAc y el coeficiente de absorbancia molecular es 20, 300 en 400  $m\mu$ . En presencia de EDTA (sal di-Na) y la cantidad equivalente de  $CaCl_2$ , cantidades de Bi, Co, Mo, Ni, y Th en  $\mu$ g. no interfieren. Cu y Mn $^{++}$  ocasionan resultados ligeramente altos. El método fué aplicado a la separación de U de productos mezclados. El factor de descontaminación obtenido fué de  $10^4$ - $10^5$ .
- 3.- Bajos valores de pH el arsenazo forma un complejo azul con U(VI), y con U(IV) un color violeta azulado metálico. Las reacciones de U(IV) tienen lugar en un medio más ácido y son más selectivas que las reacciones de U(VI). El reactivo es adecuado para la reducción de cantidades  $\mu$ g de U(VI) para

U(IV) es KI. La fotometría es efectuada en un pH 1.5-1.8. La absorción máxima de el complejo U(IV) con arsénico sucede a 555 $\mu$ , donde el arsénico demuestra apenas cualquier absorción. Un filtro de luz roja es usado con el fotocolorímetro. La concentración de  $\mu$ g de U es co-precipitado de soluciones acidas, con la precipitación de cristales violetas de tiocianato en presencia de Trilon B.

- 4.- Método de gran precisión por el empleo de una nueva aplicación para la preparación de muestras para análisis.
- 5.- El ácido benzodioxímico (I) es añadido a una solución de U(VI) la cual es diluida posteriormente. Se ajusta el pH a  $6.2 \pm 0.1$  con NaOH. Se agita durante 5 minutos, después de lo cual se extrae el complejo (U:I = 1:2) en 1-hexanol y posteriormente se compara a 380 $\mu$  con el solvente. A una concentración mayor de  $1.6 \times 10^{-3}$  M de U(VI) un exceso de I causa precipitación a un pH=6. Un precipitado seco anaranjado-café denuncia la presencia de  $UO_2(C_6H_5CONHO)_2 \cdot H_2O$ . A altos valores de pH aparece otro compuesto.
- 6.- Aquí se da una modificación del método desarrollado por Bayer y Müllingen. Una solución conteniendo de 50-150 $\mu$ g/ml de U es tratada con 2 ml. de  $K_2C_2O_4$  0.5M, 1-3 ml. de Complexon III 0.25M y 2 ml. de glicoxal bis(2-hidroxiamil) 0.008M en MeOH. La mezcla se hace alcalina (pH 12.5-13) por la adición de NaOH N. Se adicióna después 23 ml. de MeOH se esperan 5 minutos y se agregan 2 ml. de  $Pb(OAc)_2$  0.01M. Después de 30 minutos la solución es diluida a 50 ml. con  $H_2O$  y la absorción es determinada a 560-90 $\mu$ . En ausencia de U (y complexon III) el Cu puede ser determinado similarmente.
- 7.- El U en concentrados es determinado por titulación espectrofotométrica como  $U^{4+}$  en solución de  $H_2SO_4$  3.5N con  $FeNH_4(SO_4)_2$  a 650 $\mu$  después de una reducción de la amalgama Bi-Hg. Disuelva una muestra que contenga de 50-100 $\mu$ g de  $U_3O_8$  en 10 ml. de  $HClO_4$  2.5N, evaporar y diluir con  $H_2O$ , separar  $SiO_2$ . Añadir 5 ml. de  $H_2SO_4$  concentrado al filtrado y diluir a 25 ml. Reducir 15 ml de la solución bajo atmósfera de Nitrógeno, agitar de 5-10 min. con 2 ml.

de amalgama líquida Bi-Hg y titular espectrofotométricamente una alícuota de 5 ml de la solución de  $U^{4+}$  (+ 5 ml  $H_2O$ ) bajo atmósfera de nitrógeno a 650  $m\mu$  con  $FeH_4(SO_4)_2$  0.1 N. Corregir cada absorbancia leyendo para dilución y graficar la absorbancia corregida contra la titulación obtenida en la curva de forma L. El  $U^{4+}$  en solución con  $H_2SO_4$  obedece la ley de Beer y tiene una absorción molar de 42 a 650  $m\mu$ , no interfieren los iones Ce, Co, Cr, Fe, Ni, P, Sb, Sn, Ti y W pero sí lo hacen el Cu (>3 % de concentración de U) Mo (>2 % de U) y V (>5 % de U). Si el  $Fe^{2+}$  es de mayor concentración que el U, la determinación espectrofotométrica es hecha en una solución de  $H_2SO_4$  0.5 N. Los resultados para la determinación de U en 7 minerales de alto grado y conteniendo una concentración de 7.52-71.9 % de  $U_3O_8$  tienen una desviación estandar de 0.67-0.19 % y están de acuerdo con otros métodos relacionados con el U.

- 8.- De 40 - 800  $\mu g/ml$  de U pueden ser determinados por adición de una solución de 8-quinolínol al 1 % a una solución muestra con pH ajustado a 8.5 - 9.0. El complejo de el U es extraído con  $CHCl_3$  y una parte se seca sobre  $Na_2SO_4$  anhidro, mientras que la otra parte es tratada con  $(NH_4)_2CO_3$  hasta sacar el U de la solución. La diferencia entre la absorbancia de las 2 soluciones  $CHCl_3$ , medidas a 380  $m\mu$ , es una medida del contenido de U. El  $Fe^-$ ,  $CO_3^{--}$  y  $PO_4^{---}$  interfieren seriamente. El Th y tierras raras son encubiertos con EDTA.
- 9.- Determinación rápida espectrográfica del Uranio (0.001 - 0.2 %) en minerales por el método del tamizador de polvo de Rusanov. Los aparatos y condiciones de determinación son: Un espectrógrafo ISP - 51 con cámara UF - 84 con una ranura de 0.002 mm; un generador Swietnicki, a.c. aro ( 6 amp. 220 volts). Las muestras son 80 mg de mineral + 6 mg de polvo de grafito + 4mg de  $K_2S_2O_8$ ; electrodos de Cu, el electrodo más bajo de una varilla afilada ( 5 mm de diámetro ), el electrodo más alto ( de diámetro externo 6 mm y diámetro interno de 4 mm ), un electrodo de ranura de 4 mm, tiempo de ex-

posición 2 min, placas Spektral Platten Blau Hart Agfa, reveladas con hidroquinona a  $19^{\circ}$  por 2 min 5 seg y fijas en un baño saturado de Cr-K-Al; Las líneas analíticas para Uranio 4090.14, Mo 4086.025 y V 4090.6 Å. Se añadió Mo 0.3 % como estándar interno. El tiempo para una sola determinación fué de 2.5 hrs. Los coeficientes de variación y precisión fueron 6.1 y 3.4 % respectivamente.

- 10.- El U (0.04  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) es determinado con Arsenazo III. En HCl 4 N el arsenazo III reacciona selectivamente con  $\text{U}^{4+}$  formando un complejo coloreado. Para mejores resultados el reactivo deberá ser tomado en un exceso molar de 2-5, la lectura fotométrica se hace a 670  $\text{m}\mu$ . El polvo de Zn en presencia de ácido ascórbico como agente reductor da resultados mejores.
- 11.- El  $\text{U}^{6+}$ , 1.72-41.4  $\mu\text{g}/\text{ml}$  puede ser determinado como  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  espectrofotométricamente por la medida de la absorbancia de el complejo con 1-fenil-3 metil,4-(3 carboxi-4-hidroxiemilazo)-5-pirazolona (0.2 % en EtOH) en solución acuosa a un pH 5-6 en 533  $\text{m}\mu$ . La ley de Beer limita el rango de 1.72-41.4  $\mu\text{g U}^{6+}/\text{ml}$ .
- 12.- Método para el análisis de  $3\text{U}$  y  $\text{Th}$  en muestras de minerales y en 20 soluciones saturadas. Para determinar el U se ajusta el pH de 2.5-5.5 con NaOH al 20 %, añadir reactivo de arsenazo y solución buffer a pH 8.6 y leer la absorbancia a 596  $\text{m}\mu$  contra un blanco. El U es calculado por la resta de concentración de  $\text{Th}$  de la lectura. Las desviaciones estándar correspondientes al  $\text{Th}$  y U son 1.87 y 2.04 % respectivamente.
- 13.- Solo se da la referencia sin resumen.
- 14.- Son tres métodos colorimétricos para la determinación de  $\mu\text{g}$  de U(VI). El método del  $\text{SCN}^-$  en soluciones acuosas u orgánicas, probó ser el mejor, seguido por el método que envuelve sodio ó cianoferrato de potasio. El método alcalino del peróxido fué el menos sensible y el más afectado por éter interferencias.
- 15.- Solo se da la referencia sin resumen.

- 16.- Para aprovechar la extracción de complejos de arsenazo III (I), son hechas sales simples de grupos  $\text{SO}_3\text{H}$  de (I) y difenilguanidina (II). Los complejos se obtienen con menos cantidad de agua. El  $\text{UO}_2^{++}$  es extraído de una solución saturada de complejona III con  $\text{BuOH}$  a un pH 3. El complejo I- $\text{UO}_2^{++}$ -II es formado y el color es medido a 660 m $\mu$ . Unos 50  $\mu\text{g}$  de U pueden ser determinados y separados. No interfieren el  $\text{PO}_4^{---}$ ,  $\text{F}^-$ , y  $\text{SO}_4^{--}$ .
- 17.- El Pu es separado de una solución ácida de la elección por absorción como complejo de nitrato en una columna de intercambio aniónico. El U y Mo son recobrados del efluente de la columna y determinados espectrofotométricamente sin separación adicional; El U se encuentra como un complejo de sulfeto de uranilo en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y el Mo como complejo de tiocianato.
- 18.- Los elementos que interfieren son eliminados por extracción con  $\text{MeCOEt}$  y el color de la solución acuosa de Urotropina del complejo arsenazo de U es medido. El material que contiene 0.5-5  $\mu\text{g}$  de U es disuelto en ácido y evaporado a sequedad; son añadidos 2 cc de  $\text{HNO}_3$  y 20 cc de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  saturado y la mezcla es calentada por 2-3 min. Si el Fe, Al y Cu están presentes, 5 cc de una solución de complejona deberá ser añadida. El error es 2-3 %.
- 19.- Este método para la determinación de U  $\approx$  10 ppa en roca fosfatada y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  está basado en la extracción de U(IV) por una solución de fosfatos ácidos de dodecil en petróleo ligero, siendo preparado el reactivo de el dodecanol y  $\text{P}_2\text{O}_5$ . El extracto orgánico es evaporado a sequedad, calentando con  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{HClO}_4$  y analizado colorimétricamente a 4047 Å con  $\text{H}_2\text{O}_2$ .
- 20.- Se da una determinación colorimétrica del  $\text{UO}_2^{++}$  con glyoxal bis(2 hidroxil-anil) (I) y la purificación cromatográfica de el mismo con una resina quelante ácida poli-(glyoxal 2, 4, 6-triaminofenol) (II). La reacción de I con  $\text{UO}_2^{++}$  para formar un complejo estable violeta-azul (III) fue rápida. Se calentó la muestra (5-100  $\mu\text{g}$  U) a 90-5° durante 10 min. con 3 ml. de I (100 mg en  $\text{KOH}$ ) y 0.7 ml. de solución buffer de acetato de pH 4.62, dil.

a 10 ml. y medir la densidad óptica en 565  $m\mu$  dentro de 3 hrs. la ley de Beer se sostiene entre 1 y 40  $\mu$ g de U/ml. Una cantidad de Cu, Fe y V 5 veces que el U, no interferirá la determinación. El II fue preparado (81 % de producción) por reflujo de 62 g de 2,4,6-(H<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>OH·3HCl en 1.3 lt. de H<sub>2</sub>O, 550 ml. de (CHO)<sub>2</sub> al 40 % y 250 ml. de NaOH N durante una hora bajo atmósfera de nitrógeno. La cantidad máxima de iones que II puede sostener es Cu 6.25, U 27.5, Ni 3.9 y Co 4.0 %. El UO<sub>2</sub><sup>++</sup> puede ser separado de otros iones por el paso de la solución a través de una columna de II y eluyendo con HCl (pH 1.0-1.5) con una recuperación del 85 %.

- 21.- El U(IV) es determinado por la medida de la absorbancia a 665  $m\mu$  en HCl 2M.
- 22.- El U(VI) puede ser determinado colorimétricamente en ascorbato de amonio (I) POR la medida de la absorbancia de el complejo formado con el uso del filtro S42. El método puede ser usado en presencia de elementos acompañantes sin extracción del U. Por el uso de I en lugar de NH<sub>4</sub>OAc como solución buffer, la sensibilidad de el método es aumentada por encima de 10 %.
- 23.- Añadir 25 cc de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> al 60 % conteniendo complejona III al 0.25 % a 1-5 cc de solución a ser analizada, entonces ajustar pH a 2.5-3.0 con NH<sub>4</sub>OH 1 : 1. Extraer el U con 15 cc de Bu<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> al 20 % en CCl<sub>4</sub>. Filtrar la capa orgánica en un embudo de separación, extraer de nuevo con 10 cc de alguna reactivo orgánico, filtrar y lavar las extracciones combinadas con 25 cc de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> al 60 %, desechar la capa acuosa. Reextraer el U de la capa orgánica con 15 cc de clorofosfonazo I (I) al 0.005 % en un pH 5.2 con solución buffer de acetato. Desechar la capa orgánica y determinar el U en la capa acuosa espectrofotométricamente a 605  $m\mu$  comparando el color con solución estándar de UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Preparar I por disolución de 2.07 g de ácido 5 cloro 2-amino bencensulfónico en 30 cc de agua, añadir 2 cc de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado y enfriado a 0-7°C. Añadir gota a gota una solución de NaNO<sub>3</sub> (0.85g) en 5 cc de agua. Añadir esta mezcla a 5 g de ácido cromotrópico disuelto en 75 cc de NaOAc al 10 %. Mezclar por 15 min., acidular con HCl a rojo con go, filtrar y disolver el precipitado por calentamiento en agua. Enfriar y

- añadir 25 cc de HCl, filtrar, lavar el precipitado con HCl al 5 % y secar a 100°. Con más secado a 160° I pierde 3 moles de agua de hidratación.
- 24.- El U fué extraído del HNO<sub>3</sub> con 24/76 BuPO<sub>4</sub>/gasolina. Después de tres extracciones el U(VI) estaba en la fase orgánica, de la cual entonces fué reextraído con (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.2 % y determinado con un fotómetro Pulfrich (con un filtro 547) por medio de su complejo café rojizo con un PH 9. Cualquier impureza metálica puede ser oculta con complejones III. El método fué adecuado para 50-400  $\mu$ g U/25 ml., y tiene una precisión de  $\pm$  5 %. Una determinación más sensible (< 5  $\mu$ g U) con precisión de 20 %, consiste en la medida de la fluorescencia de la muestra fundida con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y NaF mezclados, bajo luz UV (el límite mínimo de detección fué 0.01  $\mu$ g U). El Fe, Cu, Co, Ni, Cr, Mn y Zn interfieren con esta última determinación.
- 25.- En MeOH-HOAc-NaOAc al 70 % el UO<sub>2</sub><sup>++</sup> forma quelatos con monocromo negro azul G y diamante negro PBB la cual tiene una respuesta máxima en 590 y 610  $\mu$ . Pueden ser determinadas cantidades tan pequeñas como 5  $\mu$ g U.
- 26.- La reacción de rojo de bromopirrolol con UO<sub>2</sub><sup>++</sup> a formar un complejo azul-violeta estable a pH 5-7 es usado en la determinación fotométrica de 25-250  $\mu$ g U/50 ml. El U es separado de elementos que interfieren a pH 6.5-7 (sol. buffer de urotropina) por precipitación con 1-nitroso-2 naftol en la presencia de complejones III ó por cromatografía. La absorción molar del complejo es  $8.8 \times 10^3$  a 620  $\mu$ .
- 27.- La absorción de nitrato de Uranilo en soluciones acuosas de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-HNO<sub>3</sub> a 390-470  $\mu$  está hecha basada en un analizador continuo. Una medida diferencial es realizada alternando un filtro de referencia máxima 525  $\mu$  y un filtro analizador máximo 405  $\mu$  en el modelo de luz. Un diafragma es usado para balancear fuerza total de la fotocelda en las dos longitudes de onda cuando no hay U. La fuerza durante el ciclo analítico es proporcional al contenido de U. Un flujo a través de una celda de 10 pulgadas da una precisión de 0.1  $\mu$ /l. El efecto de la variación en la concentración del Al

- El instrumento está diseñado a prueba de error. El monitor es usado en una bomba de reciclado en una planta de recuperación y extracción de solvente.
- 28.- El clorofosfonazo III (I) es más práctico (debido a su poca interferencia) que el arsensazo III para la determinación fotométrica del  $U^{6+}$ . Con un pH 3 (0.5 N HCl) I forma un complejo muy estable de color verde 1:1 con  $U^{6+}$ . La absorción molar para la solución U-I a 670 m $\mu$  es 78,600. Los sulfatos, tartratos, complejona III,  $F^-$  (como NaF, 50 veces la cantidad de  $U^{6+}$ ),  $PO_4^{3-}$  (como  $NaH_2PO_4$ , 5000 veces) y oxalatos no interfieren. Los límites de tolerancia son citados para 30 elementos. Son obtenidas buenas recuperaciones (tabuladas) para la preparación de muestras sintéticas 25-50 mg U metálico y 50-70 mg de Zr. La interferencia del Zr es eliminada con  $Na_2SiF_6$ . El error es  $\pm$  2%. Para determinaciones de U en aleaciones con Zr disolver 100 mg de muestra finamente sólida en 10 ml de HCl 1:1 en un crisol de platino, añadir 0.5 g de  $NH_4F$  y calentar a baño maría. Entonces añadir 20 ml de  $Na_2SiO_3$  1 M (para acomplejar el HF), pasar a un matraz volumétrico de 250 ml., lavar el crisol con 10-15 ml de HCl 1:1 y diluir a volumen con agua. Pipetear 1 ml de esta solución en un matraz volumétrico de 100 ml, añadir 5 ml de solución buffer (10 mg de  $ClCH_2COONa$  y 20 g de  $ClCH_2COOH$ /l) 2.5 ml de  $Na_2SO_3$  0.1 M, 12.5 ml de  $NH_4F$  0.1 M, 2.0 ml de I 0.001 M y dil. a 100 ml con agua; leer absorbancia a 670 m $\mu$  en una celda de 1 cm. Trasladar los resultados a una curva apropiada de calibración (50-250  $\mu$ U/100 ml) Una determinación toma alrededor de 15 min. La síntesis de I es detallada.
- 29.- Cuando el U es determinado por el método del hidrosulfito-fosfato (con fin volumétrico ó fotométrico) en presencia de V, el resultado es elevado (arriba de 85 y 190 % respectivamente), debido a la absorción de  $V^{4+}$  y  $V^{5+}$  por fosfato de U(IV). Lo elevado de la relación ViU, lo elevado de los resultados obtenidos. La interferencia es eliminada por el lavado del precipitado de fosfato con solución acuosa de pH 5.0-5.5 I para oxidar todo el V a  $V^{5+}$ . Los resultados para la mezcla sintética conteniendo de 0.5 a 7 mg de U de-



demuestran desviaciones de 0.06 mg. (volumetricamente) máxime absorbidos cuando el precipitado de fosfato de U es tratado con I, el resultado (tabulado) de varios análisis por métodos volumétricos y fotométricos de minerales que contienen 0.08, 0.6 y 7 % de U con la adición de 0-90 mg. de V es satisfactorio.

- 30.- Es tomada ventaja del hecho que la proporción de la concentración de U en la fase acuosa de desecho, para que en la fase orgánica sea determinada colorimetricamente con  $\text{NH}_4\text{CNS}$  y  $\text{NH}_2\text{-SO}_3\text{H}$ . De aquí que la cantidad de U en el desecho acuoso es calculado.
- 31.- Pequeñas cantidades de U son determinadas colocando 25 ml. de una solución ligeramente acidulada que contiene de 1-10  $\mu\text{g}$  U/ml. y 1 gota de p-nitrofenol como indicador en un matraz volumétrico y ajustado el pH de la solución a 5.2-0.4 con NaOH 0.5 N y HCl 0.5 N. Un ml. de 2",6"-dicloro-4'-hidroxi-3,3'-dimetil fuchona-5,5'-dicarboxilato (I) al 0.2 % es añadido en EtOH al 99 %, la solución es diluida a volumen, se agita y se deja durante 10 min. La absorbancia es medida a 610  $m\mu$  con  $\text{H}_2\text{O}$  destilada como una referencia. La ley de Beer se obedece arriba de los 8.8  $\mu\text{g}$  U/ml. El espectro de I y el complejo  $\text{UO}_2^{++}\text{I}$ , tanto como los efectos del pH, temperatura, velocidad de formación de color y iones diversos son dados. La relación molar  $\text{UO}_2^{++}\text{I}$  en el complejo es 2:1. Interfieren y son eliminados el  $\text{Al}^{+++}$ ,  $\text{Be}^{++}$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Ca}^{+++}$ ,  $\text{Cd}^{+++}$ ,  $\text{Mn}^{+++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$ ,  $\text{Pr}^{+++}$ ,  $\text{Sc}^{+++}$  y el  $\text{Y}^{+++}$ , por el tratamiento de la solución muestra con una resina de intercambio aniónico.
- 32.- El U puede ser determinado fotométricamente en minerales con Arsenazo I después de una separación preliminar de mezclas, ya sea por el método de cromatografía de partición de Burstall y Wells modificado por Markov (referencia 11 de Volumetría y Gravimetría) donde el acarreador es sílica gel pura, la fase estacionaria  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  acidulada con  $\text{HNO}_3$  0.5N y el eluyente  $\text{Et}_2\text{O}$  acidulado también, o por intercambio iónico con intercambiador catiónico  $\text{Si}$  en presencia de  $\text{Na}^+\text{DCA}$ . Después de la cromatografía de partición el elu-

yente conteniendo  $UO_2(NO_3)_2$  debe ser evaporado sobre un baño de agua para eliminar el  $H_2O$ . La determinación fotométrica del U es efectuada por el método de Kuznetsov y Kukisheva (referencia 18 de esta misma sección).

- 33.- Para determinar el  $UO_2^{++}$ , 0-300  $\mu g$  U/10 ml. (6 U-120  $\mu g$  U/ 5.1 ml.), evaporar el contenido de  $UO_2^{++}$ , disolver, después separar por intercambio aniónico sobre una columna DOWEX 1, calentar a sequedad a  $100^\circ$ , disolver el  $UO_2Cl_2$  en pocos ml. de HCl N y evaporar a sequedad. Disolver el residuo en 1 ml. de HCl N, añadir 0.1 ml. de di-NaEDTA 0.01 M, o ml. de MeOH, 1 ml. de solocromato rojo 3G200 al 0.5 % (C.I. mordante Rojo 19) (I) (disolver 0.5 g de I en 100 ml. de MeOH dejarlo por 6 hrs. y después filtrar) y 1 ml de NaOAc 2.5 N, diluir a 10 ml. con MeOH y medir la absorbancia a 490  $m\mu$  contra un blanco. El  $Fe^{+++}$ ,  $Cu^{++}$  y  $Th^{4+}$  (100  $\mu g$ ) son enmascarados con di-NaEDTA; El  $UO_2^{++}$  es separado de 17 cationes y 4 aniones que interfieren, por el uso de DOWEX 1. La recuperación de 10-300  $\mu g$ /10 ml. 6 U-120  $\mu g$  U/ 5.1 ml. tiene un promedio de error de  $\pm 3\%$  y  $\pm 4\%$  respectivamente. A concentraciones  $< 5 \mu g$  U/ 5.1 ml. el promedio de error es  $\pm 8-12\%$ . Las determinaciones de U en 9 muestras marinas fueron de 130-265 ppa. El U por los métodos de polarografía y I tiene una variación de  $\pm 1.54-4.34$ , un promedio de  $\pm 2.84\%$ .

34.- Determinación de U, Th, Pu, Al y otros elementos por reactivos del grupo Arsensio-Thorio. Se describe fotometría y extracción.

- 35.- Descomponer 0.5 g de la muestra (conteniendo 0.01-0.1 % U), con HCl en la presencia de  $H_2O_2$ , evaporar a 2-3 ml., enfriar, añadir de 5-7 ml. de  $H_2SO_4$  concentrado, evaporar a 1-2 ml., añadir de 20-5 ml. de  $H_2O$ , hervir durante 5-7 min. en un vidrio de reloj, filtrar y diluir a 70-80 ml. en presencia de V añadir 2-5 ml. de  $NH_2H_4H_2SO_4$  saturado y ajustar el pH a 1.0-1.5 con  $NH_4OH$ ). Cuando grandes cantidades del P y Ti están presentes, el pH deberá ser 0.5. Correr a través de una columna llena con resina EDE 10 p (0.2-0.4 mm. el tamaño del grano) previamente lavada con  $H_2SO_4$  al 10 % y un pH

1.0-1.5 con  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  al 5 %. La velocidad deberá ser de 4-5 ml./min. Lavar la columna con  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  al 5 % hasta que los lavados estén libres de Fe. Eluir el U de la resina con 100 ml. de una solución que contenga  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  al 3 % y  $\text{HNO}_3$  al 5 % y determinar el U fotométricamente con Arsenazo I.

- 36.- La sal de K del p-carboxidibenzolmetano (I) es disuelta en agua y forma un quelato estable amarillo soluble en agua con el  $\text{UO}_2^{++}$  con un máximo en 398-402 m $\mu$ . El pH óptimo es de 7.3 a 7.8 y la relación molar de I y  $\text{UO}_2$  es 2:1. La ley de Beer se cumple para  $\leq 11 \mu\text{g}$  U/ml., y la absorción molar es alrededor de 23000 a 400 m $\mu$ . El  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SO}_4^{--}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{F}^-$  y  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ , Na, K,  $\text{NH}_4^+$ , Ba, y Sr cada 100  $\mu\text{g}$ /ml., el Hg(II), Ca y Pb cada 5  $\mu\text{g}$ /ml. no interfieren. Ahora si interfieren el Ni, Co, Mn, Mg, Cu, Zn, Th, Fe(II), Fe(III), Al,  $\text{PO}_4^{---}$  y Ag aun a 1  $\mu\text{g}$ /ml.. Al añadir 1 ml. de KCN 0.1 % se enmascaran 5  $\mu\text{g}$  de Ni ó Ag, sobre 1  $\mu\text{g}$  de Co, Cu, Zn ó Cd por ml.. Bajo estas condiciones 5  $\mu\text{g}$ /ml. de Th es más tolerable. 1 ml. de EDTA 0.01 M enmascara 1  $\mu\text{g}$  de Fe(II) ó Fe(III) ó 5  $\mu\text{g}$  de Al ó Mn por ml. Pipetear 10 ml. de una solución neutra que contenga de 1-11  $\mu\text{g}$ U/ml., añadir 1 ml. de KCN 0.1 %, 1 ml. de EDTA 0.01 M y 10 ml. de I al 0.05 %, preparar por disolución el reactivo en solución buffer de ácido bórico-borax a un pH 7.5. Diluir a 25 ml. y calentar sobre  $\text{H}_2\text{O}$  a  $50^\circ$  durante 10 min. Medir la absorbancia a 400 ó 410 m $\mu$  contra un blanco I.
- 37.- El U es extraído primero con  $\text{Bu}_3\text{PO}_4$  al 20 % en  $\text{CCl}_4$ , conteniendo  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  y Complejón III para ocultar los elementos que interfieren tales como Zn, Ca Al, Zr, en la fase acuosa. El U se reextrae de la fase orgánica con solución de Arsenazo III y se determina fotométricamente soluciones que contengan  $\leq 0.002 \mu\text{g}$ U/ml. .
- 38.- Una determinación espectrofotométrica del U que está basada en la reacción con  $\alpha$ -furfurildioxima (I). A una alícuota de  $\text{HNO}_3$  y un extracto conteniendo 25-40  $\mu\text{g}$ U y con un pH regulado con una solución buffer de piridina de 6-8.6

añadir 4cc de I-alcoholica y  $H_2O$  hasta 10cc. Medir la absorbancia en un fotómetro Pulfrich a  $4280 \text{ \AA}$ . Un exceso de reactivo no tiene efecto. El color se desarrolla completamente después de 45 min. y permanece estable por un mínimo de 6 horas. La ley de Beer es válida para 2.5-40  $\mu\text{g}$  U/cc y la absorción molar es 3224.1. El efecto de iones extraños fué estudiado en la ausencia de agentes acomplejantes [con los cuales el  $UO_2^{++}$  forma complejos más fuertes que con (I)] y agentes reductores [con los que se reduce algo de  $UO_2^{++}$ ]. El  $Pb^{++}$ ,  $Mn^{+++}$  y  $V^{5+}$  en pechblenda y carnotita no interfieren a  $< 50, 2, 40$  y  $20 \mu\text{g}$  respectivamente/100  $\mu\text{g}$  U/cc. El complejo tiene relación 1:2 de  $UO_2^{++}$ :I en un medio buffer de piridina, pero la curva no es regular, indicando la formación inicial del complejo con la piridina, la cuál después se descompone con I para producir el complejo final.

Volumen 57 1962

- 39.- Con el U el ( $\omega$ )-chromo black blue G da una coloración violeta la cuál es estable en solución ácida. Si bien esta reacción no es tan sensible, puede ser aplicada para la determinación de pequeñas cantidades de U. A un pH 6 el quelato tiene una absorción molar de 6200 en solución acuosa y 11,000 en acetona acuosa. El color es estable y sigue la ley de Beer para 25-250  $\mu\text{g}$  U/25 ml.
- 40.- El  $Hg^{++}$  y P son enmascarados por el EDTA, el U es extraído como el complejo de tiocianato con  $Bu_3PO_4$  y los otros iones extraídos son eliminados del solvente por una solución que contenga KSCN,  $HClO_4$ ,  $NaOAc$ , EDTA y ácido 2-mercapto acético. El complejo es medido a 421  $m\mu$ . Trae 16 referencias.
- 41.- En soluciones de una planta de purificación de  $UO_2(NO_3)_2$ . La fase orgánica fué extraída con una fase acuosa en presencia de ácidos ó sales y el U fué determinado espectrofotométricamente en la fase orgánica con el dibenzilmetano.
- 42.- Dos nuevos reactivos son propuestos para la determinación de U, ácido fenil

azosalicílico y amarillo de alizarina ES, ambas conteniendo los grupos analíticos funcionales para U(VI) los cuales fueron previamente mencionados.

- 43.- A una muestra de 0.2 g de  $\text{CaF}_2$  de grano fino añadir 2 ml de  $\text{HClO}_4$  al 60 %, evaporar a 1 ml, enfriar y diluir a 100 ml. A una alícuota que contiene  $\approx 10 \mu\text{g}$  añadir un exceso de ácido ciclohexanediamintetraacético, unos pocos ml de  $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$  solución buffer de pH 10, una gota de KCN 2 % y 2 ml de 1-(2-piridilase)-2-naftol al 0.1 %. Diluir a 20 ml., ajustar el pH a 10 extraer con o-diclorobenceno y medir la absorbancia de la extracción a 570  $\mu\text{m}$ . El procedimiento da excelentes resultados (no reportados) para soluciones que contienen 10-100  $\mu\text{g}$  U y 0,1 g de  $\text{CaF}_2$ .

44.- Solo se dan 81 referencias sin resumen.

Volumen 58    1963

- 45.- El U puede ser determinado espectrofotométricamente con  $\text{NH}_4\text{SCN}$  en presencia de  $\approx 5$  mg de Mo y V/1; Mo forman complejos coloreados a pH 2-3. Para una alícuota con 0.1-0.2 mg de U añadir 10 cc de una solución buffer  $\approx 20.8$  g de  $\text{HCOOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y 0.9 cc de  $\text{HCOOH}$  al 60% por lit de  $\text{H}_2\text{O}$  de pH 2.5, 3 cc de ácido ascórbico al 2 % y 6 cc de  $\text{NH}_4\text{SCN}$  8 N, diluir a 50 cc con  $\text{H}_2\text{O}$  y determinar la absorbancia a 365  $\mu\text{m}$ . Para 1 a 2 g de Fe, 0.04 g de Ni, 0.2g de Co, 0.03 g y 0.01 g de Pb/l no hay interferencia en la determinación de 1-10 mg U/l.

Volumen 60    1964

- 46.- El método del tiocianato para el U y el método del Thorio para el Np fueron adaptados para un colorímetro automático para obtener mayor precisión, sensibilidad y velocidad (20 muestras/hr). El coeficiente de variación del método del Uranio es de 3-0.5 % para 0.05-1.0 g U/l. Por medio de el rango de expansión electrónica, las muestras que contienen de 0.01-3 g Np/l pueden ser analizadas con un coeficiente de variación de 0.7-0.3 %.
- 47.- La muestra como el  $\text{U}_3\text{O}_8$  fué destilado de un ánodo por el uso de 10 amp.d.c.

y un acarreador que consiste de AgCl 5 %, NaCl 7 % ó NaF 5 % dependiendo de los elementos buscados. El método fóé semicuantitativo siendo monitoreo do por la exposición de un espectro de referencia sobre cada placa. Las técnicas para la preparación de mezclas puras estandar espectrográficas de AgCl,  $U_3O_8$  y la conversión del metal U y sus compuestos a  $U_3O_8$  fueron detallados. Fueron tabuladas líneas estandar incluyendo longitud de onda límite de detección, rango de determinación, interferencia del U y otros elementos de interferencia.

48.- El reactivo usado es una solución buffer de  $CH_2Cl-COOH + CHCl_2COONa$  0.1 M y las soluciones fueron medidas a 420  $m\mu$ . Así pueden ser determinados de 1.95-88  $\mu g$  de U en minerales que contienen también  $Y^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$  y  $Th^{4+}$ .

Volumen 61    1964

- 49.- El Uranio fué determinado fotométricamente después de la extracción en NaOH usando dietilditiocarbamato como agente acomplejante. A pH 1.5-3.0 la separación de el Th, Zr, y Ti fué buena, pero otros cationes interfieren.  
 50.- El l-carbamoil, l-tiocarbamoil y l-amino-metil-5-pirazolona se prepararon per la reacción de aceto acetato de etilo con semicarbaida, tiosemicarbaida y aminoguanidina. Estos derivados pueden ser usados para la determinación gravimétrica del Cu(II) y Pb(II) y la determinación colorimétrica de Fe(III), U(VI) y Os(VI). Las reacciones fueron probadas con muchos otros iones de metales pesados.  
 51.- Factores relacionados con la absorción del complejo ácido tiosalico-uranilo son estudiados. Se deduce que este compuesto obedece la ley de Beer en un rango de concentración de 5-110  $\mu g$  U/ml. La determinación deberá efectuarse fotométricamente entre pH 8.5 y 10.5 a 430  $m\mu$  con un filtro Ilford 601. Son discutidos la influencia de la longitud de onda usada, el pH la concentración del reactivo, la velocidad de reacción y la interferencia del Fe.

Volumen 62    1965

- 52.- Pequeñas concentraciones de U( 100-500 ppm) en Al son determinadas por la disolución del Al en HCl 4 N, separando el U por dos extracciones sucesivas con éxido de tricetilfosfina y anteriores extracciones con oxalato, añadir  $H_2O_2$ , medir la absorbancia de el complejo a 410  $m\mu$ , y compararla con un estandar de precisión 8 % en el nivel de 95 %. El tiempo necesario es de 1.5 horas.
- 53.- El U forma complejos coloridos con  $H_3PO_4$ , cuya concentración es determinada por su absorción a 625  $m\mu$ . El Fe, U(VI), Mn,  $Cl^-$  y  $SO_4^{2-}$  no interfieren.
- 54.- El U(VI) es extraído de soluciones de pH 3, conteniendo  $Et_2-NCS_2Na$  (NaX) en EtCOEt como  $UO_2I_2 \cdot nH_2O$ . El Ti, Zr, Th, La y Ce no interfieren. Muchos otros cationes de metales pesados deben estar ausentes.

Volumen 63    1965

- 55.- Fue determinado el U (5-40  $\mu g/ml$ ) así como su complejo dietilditiocarbamato (I) después de su extracción con  $CHCl_3$ . No interfieren el Mo, Si, Pb, Fe, Al y Ca. Disolver 1-2 g de molibdenita en  $HNO_3$ . Añadir 10 ml de HCl 1:1 y evaporar. Repetir lo anterior. Filtrar y calcinar el precipitado. Añadir  $HF-H_2SO_4$  al precipitado y filtrar  $SiO_2$ . Fundir el  $SiO_2$  con  $K_2S_2O_7$  y añadirlo al filtrado. Agregar  $NH_4OH$  y filtrar el precipitado. Reprecipitar este residuo otra vez y disolverlo en HCl. Añadir a una alícuota  $NH_4OAc-NH_4OH$  a un pH 2.5-3, 5 ml de Trilon B al 10 %,  $NH_4OAc$  a un pH 6.4-7.4 y 5 ml de NaI al 2 %. Extraer tres veces con 10 ml de  $CHCl_3$  y medir la absorbancia después de 15 min. (Una cubeta de 10 mm, filtro de luz azul).
- 56.- Para 1 lit de agua añadir 9 ml de HCl concentrado, 10 ml de Complejón III, 10 ml de Arsenazo 0.05 % (I), 20 ml de difenilguanidina-HCl (II) y solución de Urotropina 15 % hasta marcar en un papel indicador un pH 4-5. Bajo agitación añadir 10 ml de difenilamina etc. al 20 % (III). Filtrar el precipitado después de 20 min y lavar de 3-4 veces con una solución acuosa de

10 ml de I, 20 ml de II y 10 ml de III por litro. Después del secado, disolver el precipitado en una mezcla de  $\text{Me}_2\text{CO}$  y  $\text{EtOH}$  1:2, llevarla a 25 ml y medir en un fotocolorímetro FEEM-57 con un filtro rojo No 8 inmediatamente contra un blanco y después con 2-3 gotas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30 %. La diferencia en la absorción es referida a una gráfica de calibración. El método es útil en agua clara con U  $\geq 5 \mu\text{g/l}$ . Si el agua está turbia, filtrar, disolver el U del precipitado por cualquier medio y añadir a el filtrado.

- 57.- El  $\text{UO}_2^{++}$  (5-40  $\mu\text{g}/10$  ml) fue determinado como su complejo arsenazo después de su extracción de  $\text{HCl}$  0.1-0.2 N con triocetilamina 0.1 M (I) en  $\text{CCl}_4$  ó  $\text{C}_6\text{H}_6$ . El Th interfiere; no interfieren el Zr, Al,  $\text{Fe}^{3+}$ , Ti, V,  $\text{Mn}^{++}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  y Cu. A la solución de  $\text{UO}_2^{++}$  añadir de 3-4 ml de complejo III y calentar. Añadir 2 ml de Arsenazo 0.02 % y extraer con un volumen igual de I 0.1 M. Medir la absorbancia (celda de 2 cm y filtro de luz roja). La isoocetilbenzocilamina (II) ó I (ambos 0.1 M en  $\text{CCl}_4$  ó  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) extraer  $\text{UO}_2^{++}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.01-0.1 y 0.1-0.4 N respectivamente con un coeficiente de distribución de 40-200. Para I en  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{F}^-$  y  $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$  reduce la extracción. El  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{MoO}_4^{--}$ ,  $\text{VO}_3^-$  y Zr son extraídos; no son el  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{Mn}^{++}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ , Co, Ni, Cu y Al. Para II, el  $\text{PO}_4^{3-}$  y  $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$  disminuyen ligeramente la extracción, el  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$  y  $\text{NO}_3^-$  abaten la extracción marcadamente y el Trilon B no interfiere. No son extraídos el Al, Co, Ni, Cu,  $\text{Mn}^{++}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ , Th,  $\text{VO}^{++}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ , Ca y Mg. El  $\text{UO}_2^{++}$  puede ser reextraído del I con  $\text{NH}_4\text{OAc}$  20 %,  $\text{H}_2\text{O}$  ó  $\text{HOAc}$  M y del II con  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  5 %,  $\text{NH}_4\text{OAc}$  20 %,  $\text{HCl}$  0.1-1 N ó  $\text{NaCl}$  M.

- 58.- La determinación espectrofotométrica de U con ácido 3-(2-arsenofenilazo)-4,5-dihidroxi-2,7-naftalendisulfónico fue modificada y aplicada en presencia de grandes cantidades de Mo, el cual se demuestra sin efecto. Se estudió la interferencia de numerosos iones extraños. El reactivo común para enmascarar es el EDTA. El uso de  $\text{NaCN}$  como un agente complejante adicional dió aumento significativo en la tolerancia del Cd, Co, Cu, Au, Fe, Hg, Ni, Pu y Zn. La desviación estandar relativa de el procedimiento es  $< 0.4$  %



- 59.- La fenilfluorona (I) es propuesta como un reactivo para la detección y determinación fotométrica del  $U^{6+}$ . I forma un complejo café-rojizo con  $UO_2^{2+}$ ; este complejo tiene una absorción máxima a 536  $m\mu$  (absorción molar 14000) en un medio ligeramente ácido; la absorción máxima de I es en 460  $m\mu$ . A pH 5-6 un color se desarrolla en 15 min, permanece estable durante 2 hrs y es independiente de la temperatura a 15-50°. Para llevar el pH a 5 (el óptimo) fue usada una solución buffer de acetato con una proporción molecular de  $HOAc:NaOAc$  de 1:2. La ley de Beer fue cumplida a una concentración de  $UO_2^{2+}$  de 0.4-4  $\mu g/ml$ . Para obtener una intensidad máxima de color, añadir de 1.5-2 ml de solución saturada de EtOH de I por 25 ml de solución final fue suficiente. Una solución de I con el mismo pH de la solución muestra fue usada para comparar. Para preparar la solución reactivo 0.5 l de EtOH fueron añadidos para 0.5 g de I, la solución resultante fue puesta en reposo por 2 días mezclando periódicamente y después filtrada. La solución fue estable durante un año; el Na, K, Ca, Mg, Al, Zn, Cd y Pb no interfieren con la determinación de U usando I. Descomponen I el Zr,  $Sn^{4+}$ , Ti, Ge,  $Sb^{3+}$ , Mo,  $Fe^{3+}$ , agentes fuertemente oxidantes ( $Cl$ , Br,  $MnO_4^-$ ,  $CrO_4^{--}$ ) y los que tienen sus propios colores Co, Ni y Cu interfieren con la determinación. El método propuesto para la determinación de U tiene un error máximo de 5 %. I fue adecuado para la detección de U por el método de la gota.
- 60.- Efecto de los elementos que acompañan en la determinación fotométrica del Uranio, en extracciones acuosas de la argilita con la ayuda de Arsenazo I (I). A continuación un procedimiento para la determinación de el Uranio. No interfieren con la determinación el  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ ,  $NH_4^+$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $SO_4^{--}$ ; el  $SiO_3^{--}$  ( $\approx 20 \mu g/ml$ ) y  $HCO_3^-$  ( $\approx 250 \mu g/ml$ ) descomponen el complejo  $UO_2^{2+}$  con I, mientras el  $Fe^{3+}$ , el cual forma un compuesto coloreado con I, interfirió aun a una concentración de 0.5  $\mu g/ml$ . Para obtener agua de extracción 200 g de argilita se sumergieron en el 1 litro de agua dejando en reposo 24 hrs, mezclando periódicamente y después filtrando. El

filtrado fué reducido con HCl concentrado ( para eliminar el  $\text{CO}_3^{--}$  y separar el  $\text{SiO}_2$ ) en un baño de agua. En un contenido  $< 20 \mu\text{g/ml}$  de  $\text{SiO}_3^{--}$  y  $< 250 \mu\text{g/ml}$  de  $\text{HCO}_3^-$  la muestra no es reducida con ácido. El residuo de la reducción es disuelto en  $\text{H}_2\text{O}$  a 500 ml. Entonces fueron añadidos 2.5 ml de solución de I al 0.02 % y 1 ml de solución de Urotropina al 25 % a 10 ml de la solución obtenida (conteniendo de 20-100  $\mu\text{g}$  de  $\text{UO}_2^{++}$ ); y la solución resultante es sujeta a fotometría sobre un fotómetro FEL-E-57 en celdas de 3 cm a 584  $\mu\mu$  con relación a una solución I; luego fueron añadidas 6 gotas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y la solución fué otra vez fotomedida ( el  $\text{H}_2\text{O}_2$  descompone el complejo de I con  $\text{UO}_2^{++}$  pero no tiene efecto sobre el color de los complejos de I con Al, Ti y Zr). El método del tiocianato para la determinación de  $\text{UO}_2^{++}$  es inadecuado en el dado caso debido a la acción salting-out de el  $\text{SO}_4^{--}$  sobre el KSCN.

Volumen 64      1966

- 61.- La adición de una base, tal como la piridina redujo el reactivo utilizado como blanco y aumentó el color del U. Se encontraron óptimas concentraciones de reactivo y piridina y el procedimiento fué aplicado para el análisis de soluciones acuosas impuras y muestras de minerales de bajo-grado. P Para la eliminación de la interferencia debida a otros iones, una extracción con EtOAc del U de una solución más ó menos saturada con  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  es recomendada. El color es desarrollado entonces por el uso de una alícuota de el extractor EtOAc.
- 62.- Este método consiste de la medida fotométrica de 3 alícuotas de una solución inicial que contiene cantidades comparables de U, Th y Zr. En la primera es determinado el Th, en la segunda el Th + U(IV) y en la tercera Th + Zr. Después de enmascarar el Zr con  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  y reducir el U con Zn, las concentraciones de los elementos son encontradas de 5 curvas de calibración concentración-absorbancia. Disolver una muestra de 0.1-0.5  $\mu\text{g}$  en HCl y precipitar los hidróxidos con  $\text{CO}_3^{2--}$  libre de  $\text{NH}_3$  a pH 8. Disolver el precipi-

tado lavado en HCl 4 N. Para cada 3 alícuotas de 10 ml añadir 1 mg de ácido ascórbico para reducir el Fe. Para determinar Th añadir a la primera alícuota 1 ml de  $H_2C_2O_4$  saturado. Para determinar Th + U(IV), añadir a la segunda alícuota 1 ml de  $H_2C_2O_4$  y de 5-b granallas de Zn y después de 50 min filtrarlas. En la tercera alícuota determinar Th + Zr. Añadir a cada alícuota 1 ml de solución acuosa de Arsenazo III 0.05 %, diluir a 25 ml con HCl 4 N y medir la absorbancia sobre un fotócalorímetro PKM-M. Encentrar el contenido de Th en una curva de calibración de Th, entonces sobre una curva de calibración de concentraciones Th + U(IV) encontrar la absorbancia correspondiente bajo las condiciones para la determinación de Th + U(IV). Calcular esta absorbancia de la absorbancia de la segunda solución y de la y de la diferencia, encontrar el contenido de U de la curva de calibración. Para determinar Zr, encontrar la absorbancia de Th ( bajo las condiciones para la determinación de Th + Zn ) y calcular la absorbancia del Zr de la absorbancia de la tercera alícuota. De la absorbancia obtenida encontrar el contenido de Zr en una curva de calibración de la concentración de Zn. La desviación de los datos es  $< \pm 10 \%$ .

- 63.- Secar  $NH_4SCN$  (1.5 g), el ácido ascórbico (I) (0.5 g) y  $NH_4NO_3$  (0.1 g) fueron disueltos en TBP purificado y seco ( tratado con C activado si es necesario para volverlo incoloro) y 2 ml de la solución anterior fueron añadidos a 2 ml de la solución prueba ( 0.2-2.0 mg U/L ). La mezcla fué bien agitada y su absorbancia fué medida en un fotocolorímetro con un filtro azul en una celda de 5 mm. El cambio de la temperatura en el rango 15-35° no tiene efecto, pero la absorbancia aumenta a  $> 35^\circ$ . I elimina la interferencia del  $Fe^{3+}$  y el  $NH_4NO_3$  (  $HNO_3$  acuoso puede ser usado también) destruye el color amarillo formado en la adición de I.
- 64.- Las soluciones buffer de ácido cloro-, bromo-, y iodoacético (I) en la presencia de sus sales de Na demuestran ser nuevos reactivos para la determinación espectrofotométrica de U(VI). El color amarillo de la solución

$UO_2(NO_3)_2$  es aumentado por este método. El método puede ser usado para la determinación directa de 0.12 a 3.6 mg de U(VI) en la presencia de  $Y^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$  &  $Th^{4+}$  con reactivos 0.1 N y M con excepción de la necesidad de extraer el U en presencia de Th cuando I es usado. Las medidas fueron hechas a 420  $m\mu$  en una celda de cuarzo de 3 cm.

**M E T O D O S  
E L E C T R O Q U I M I C O S**

**1a. PARTE: REFERENCIAS DE LOS RESUMENES**

**2a. PARTE: RESUMENES**

M E T O D O S E L E C T R O Q U I M I C O SChemical Abstracts      Volumen 54      1960

- 1.- E. Bodth and E.A. Terrey. The determination of Uranium by cathode ray polarography. Anal. Chim. Acta. 22, 82-7 (1960).
- 2.- V.F. Ekeovich and L.A. Komarova. Determination of Uranium by asperometric titration. Zhur. Anal. Khim. 15, 84-7 (1960).
- 3.- Toahifumi Kureta. Polarographic analysis for Uranium. I. Polarographic behavior of Uranium in ammonium carbonate and in ammonium carbonate-sodium tripolyphosphate solutions. Nippon Kagaku Zasshi 81, 440-4 (1960).
- 4.- A.A. Verbeek, J.T. Moelwyn-Hughes and E.T. Verdier. The polarographic determination of hexivalent Uranium in the presence of excess ferric iron. Anal. Chim. Acta. 22, 570-6 (1960).
- 5.- Kenji Motojima and Akira Hoshino. Polarographic determination of hexivalent Uranium in Uranium dioxide. Use of strong phosphoric acid for dissolution of sample. Nippon Genshinyaku Gakkaiishi 2, 1-5 (1960).

Volumen 55      1961

- 6.- I.M. Issa and R.M. Issa. Polarographic analysis. I. Polarography of copper, Uranium and iron in alkaline solutions containing triethanolamine. Z. Anal. Chem. 174, 254-60 (1960).
- 7.- I.M. Issa, R.M. Issa and L.A. Shalorly. Polarographic analysis. II. Polarography of Uranium in sulfate solutions. Z. Anal. Chem. 176, 250-6 (1960).
- 8.- I.M. Issa, R.M. Issa and L.A. Shalorly. Polarographic analysis. III. Polarographic behavior of Uranium in phosphoric acid solutions. Z. Anal. Chem. 176, 257-64 (1960).
- 9.- W. Helbig. Potentiometric determination of Uranium. Z. Anal. Chem. 174, 169-72 (1960).
- 10.- W. Gebauer and J. Martin. Production of uniform layers of Uranium with a defined Uranium content on aluminum. Atompraxis 6, No 7, 253-4 (1960).

- 11.- John W. Miller. A new reducing agent; reduction of Vanadium<sup>IV</sup> and Uranium<sup>VI</sup> with ferrous ion in catechol solutions. Talanta 4, 292-3 (1960).
- 12.- Helmut Menke and Gunter Herman. Polarographic determination of Uranium and its separation by solvent extraction in the presence of phosphate. Z. Anal. Chem. 175, 324-37 (1960).
- 13.- Toshifumi Murata. Polarographic analysis for Uranium. II. Catalytic Nitrate wave and its use for the determination of microquantities of Uranium. Nippon Kagaku Zasshi 81, 1240-4 (1960).
- 14.- Toshifumi Murata. Polarographic Analysis for Uranium. III. Determination of Uranium in reprocessing steam solutions of nuclear fuel. Nippon Kagaku Zasshi 81, 1244-8 (1960).
- 15.- Toshifumi Murata. Polarographic Analysis for Uranium. IV. Determination of Uranium in nonaqueous hexane media. Nippon Kagaku Zasshi 81, 1404-8 (1960)
- 16.- Toshifumi Murata. Polarographic Analysis for Uranium. V. Determination of Uranium in nonaqueous tri-butyl phosphate-kerosine media. Nippon Kagaku Zasshi 81, 1408-11 (1960).
- 17.- Myron O. Falda. Coulometric titration of Uranium in nitric acid solutions. U.S. At Energy Comm. DF-492, 13 pp. (1960).
- 18.- G.S. Deshpande and V.P. Srivastava. Polarographic determination of Uranium and Molybdenum in the presence of each other. Z. Anal. Chem. 176, 28-34 (1960)
- 19.- B. Breyer. Estimation of Uranium in ores by a.c. Polarography. J. Electroanal. Chem. 1, 345-50 (1960).
- 20.- B.B. Hobbs. Coulometric determination of Uranium in power-reactor-fuel dissolver solutions. U.S. At. Energy Comm. ORNL-2987, 1-17 (1960).
- 21.- P. Antal. Sources of error in the polarographic determinations of microgram amounts of Uranium after enrichment in solid samples and waters. Mikrochim Acta 235-44 (1961).
- 22.- G.W.C. Milner, J.D. Wilson, G.A. Barret and A.A. Somales. Determination of Uranium in sea water by pulse polarography. J. Electroanal. Chem. 2, 25-38 (1961).

- 23.- Ervin Pálfi and Béla Hadobás. The role of dehydroascorbic acid in the polarographic determination of Uranium(IV) with L-ascorbic acid as supporting electrolyte. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 27, 155-62 (1961).
- 24.- K.R.J. Cottell. Polarographic determination of Uranium. At. Energy Research Etab. AM-66, 8 pp. (1960).
- 25.- Jerzy Minczewski and Aleksandra Sobkowska. Polarographic determination of Uranium in ascorbic acid solution. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 27, 143-53 (1961).
- 26.- C.M. Bayd and Oscar Menis. Coulometric determination of Uranium(IV) by oxidation at controlled potentials. Anal. Chem. 33, 1016-18 (1961).
- Volumen 5b 1962
- 27.- B.P. Malent'ev and N.S. Gertseva. Polarography of large amounts of Uranium. Trudy Inst. Net. Akad. Nauk. S.S.S.R. No. 5, 198-201 (1960).
- 28.- V.G. Soobevanov, N.V. Shmakova, L.T. Martynova and G.A. Volkova. Increasing the sensitivity of the polarographic determination of Uranium in the presence of Vanadium and Phosphate ions. Zhur. Anal. Khim. 16, 362-3 (1961).
- 29.- R.C. Propet. In line polarography of Uranium in process waste. U.S. At. Energy Com. DP-572, 25 pp. (1961).
- 30.- H.E. Zittel, Louise B. Dunlap and P.F. Thomason. Determination of Uranium in the presence of Molybdenum by controlled-potential coulometric titration. Anal. Chem. 33, 1491-3 (1961).
- 31.- Z.A. Gallai and G.E. Kalenchuk. Amperometric titration of U(VI) with Cr(II) salts. Zhur. Anal. Khim. 16, No. 1, 63-7 (1961).
- 32.- Toshifumi Murata. Polarographic analysis of Uranium VI. Catalytic waves for the Uranyl ion-nitrate ion and Uranyl ion-Vanadate ion systems. Nippon Kagaku Zasshi 81, 1695-700 (1960).
- 33.- Fusito Kakashima. Polarographic determination of Uranium(VI) in Uranium dioxide. Bunseki Kagaku 2, 961-3 (1960).



Volumen 57 1962

- 34.- John D. Van Norman. Controlled-potential coulometry in fused Lithium Chloride eutectic. Anal. Chem. 34, 594-6 (1962).
- 35.- Gh. Facsko. Titrimetric determination of Uranium (IV) with stabilised hydrogen peroxides. Rev. Chim. 11, 236-7 (1960).
- 36.- Z.A. Gellai and N.M. Sheina. Asperometric titration of Vanadium and Uranium with Titanium (III) salts. Zh. Analit. Khim. 16, 706-8 (1961).
- 37.- Markov. Electrometric methods of Uranium determination. Uran. Metody ego opred. 222-42 (1960).

Volumen 60 1964

- 38.- Tsugio Takeuchi, Takayoshi Yoshimori and Takechi Kato. Determination of Uranium (VI) in  $UO_2$  by constant current coulometry. Banseki Kagaku 12, 840-4 (1963).
- 39.- Alcidio Abrao and Laura T. Atalla. Determination of Uranium, Thorium, Niobium and Tantalum in some Uranium ores of Araxa. Publ. IEA No. 53, 29 pp. (1962).
- 40.- C.R. Guidotti and S. Margherita. Polarographic determination of Uranium (VI) in nitric acid solutions. Comit. Nazl. Energia Nucl. RT/CHI (63) 12, 16 pp (1963).
- 41.- F. Gazzarrini. Trace determination of U in minerals containing Fe, Ti, and Zr. Energia Nucl. 10(2), 493-6 (1963).

Volumen 61 1964

- 42.- A. Hitchon. Polarographic and asperometric methods applied to the metallurgical analysis. Can. Dept. Mines Tech. Surv. Mines Branch Inform Circ. IC 158, 11 pp. (1964).

Volumen 62 1965

- 43.- J. Mashall and J. Kandler. The direct polarographic determination of Uranium (VI) in nitric acid media. Anal. Chim. Acta 51(5), 490-3 (1964).
- 44.- R.F. Sympson, R.P. Larsen, R.J. Meyer and R.D. Oldham. Amperometric titration of Uranium (IV) with iron (III). Anal. Chem. 37(1), 58-60 (1965).
- 45.- E. Schmid and H. Eschrich. Determination of Uranium (VI) in the presence of molybdenum by controlled-potential coulometric reduction. AEC Accession No. 31374, Rept. No. MF-14006. Disponible OTS, 11 pp. (1964). y/6 Nucl. Sci. Abstr. 18(18), 4215 (1964).
- 46.- E. Schmid, L. Humblet and H. Eschrich. Application of controlled-potential coulometry to the determination of Uranium in sulfuric acid solutions. AEC Accession No. 31373, Rept. No. MF-14007. Disponible OTS, 20 pp. (1964). y/6 Nucl. Sci. Abstr. 18(18), 4215 (1964).

Volumen 63 1965

- 47.- H.C. Jones, W.D. Shults and J.M. Dale. High-sensitivity controlled-potential coulometric titration. Controlled potential coulometric determination of milli- and microgram quantities of Uranium and iron. Anal. Chem. 37(6), 680-87 (1965).
- 48.- B. Breyer, J.R. Beevers and J.W. Hayes. New analytical techniques employing a.c. polarography. Proc. Australian Conf. Electrochem., 1st, Sydney, Hobart, Australia 275-81 (1963).
- 49.- A. Hitchen. Polarographic and amperometric methods applied to metallurgical analysis. Can. Mining Met. Bull. 58(638), 641-4 (1965).
- 50.- G. Cepela Rao, P. Kanta Rao and M.A. Rahman. A new oxidimetric reagent. Potassium dichromate in a strong phosphoric acid medium. V. Potentiometric determination of Uranium (VI). Talanta 12(10), 953-61 (1965).
- 51.- P.N. Palei, N.I. Gusev, I.S. Sklyarenko and T.M. Chubokova. Polarographic determination of Uranium in nitric media containing tributyl phosphate. I.

Polarography in solutions of low acidity. Radiokhim. Metody Opređ. Mikroelementov, Akad. Nauk SSSR, Sb. Statei 147-52 (1965).

- 52.- P.N. Palei, N.I. Gusev, I.S. Sklyarenko and T.M. Chubokova. Polarographic determination of Uranium in nitrate media containing tributyl phosphate. II. Polarography on moderately acid solutions. Radiokhim. Metody Opređ. Mikroelementov, Akad. Nauk SSSR, Sb. Statei 153-6 (1965).

Volumen 64 1966

- 53.- Guenter Koch. Determination of Uranium and free acid in organic solutions of long-chain ammonium nitrates. Z. Anal. Chem. 214(2), 99-105 (1965).
- 54.- K.S. Koppiker and T.K.S. Murthy. Alkalimetric determination of metals by using 8 hydroxyquinoline as a complexing agent. Indian J. Chem. 3(2), 393-7 (1965).
- 55.- M.T. Kelley, W.L. Belew, G.V. Pierce, W.D. Shultz, H.C. Jones and D.J. Fisher. Controlled-potential polarography and coulometry as micro analytical techniques. Microchem. J. 10(1-4), 315-33 (1966).
- 56.- Leon Paszonioki. Precise titrimetric determination of Uranium in high-purity Uranium compounds. Talanta 13(3), 403-8 (1966).

MÉTODOS ELECTROQUÍMICOSChemical Abstracts      Volumen 54      1960

- 1.- El Uranio es determinado correctamente por polarografía de rayos catódicos en un potencial de reducción de longitud media de  $-0.200$  V contra un electrodo de calomel, en una concentración de Uranio de  $2 \times 10^{-6}$  a  $4 \times 10^{-3}$  M. En este rango de concentración la calibración es lineal. El electrolito es  $\text{HClO}_4$  M +  $\text{HCl}$  1 M. El coeficiente de variación de los resultados es de 1.5 y 1.3 % a  $4 \times 10^{-5}$  M y  $4 \times 10^{-4}$  M respectivamente.
- 2.- El  $\text{U}^{4+}$  fué titulado amperométricamente con  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  8 a 16 M. El electrodo indicador fué un alambre de platino de 0.5 mm. y el electrodo de referencia fué de Hg. Cantidades menores de  $1 \mu\text{g/ml.}$  de U fueron tituladas con un error no mayor de 2-3 %.
- 3.- En  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  0.1 M (I) y 0.1M  $\text{I-Mn}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  0.1M (II), el  $\text{UO}_2^{++}$  demostró dos niveles de onda correspondientes a  $\text{U(VI)} \rightarrow \text{U(V)}$  y  $\text{U(V)} \rightarrow \text{U(IV)}$  respectivamente. Una solución Tween-80 fué usada como supresor máximo. Los potenciales de onda alta y media varían con las concentraciones de I y II. En ambas soluciones la primera onda está bien definida, pero la segunda onda no. En la solución I-II, cada una 0.1M (pH 9.6) la corriente de la primera onda, a la cual la corriente cinética está cooperando parcialmente, es exactamente proporcional a la concentración de  $\text{UO}_2$  en el rango  $1-10 \times 10^{-4}$  M. Sin embargo en I 0.1M la presencia de  $\text{Co}$ ,  $\text{Mn}^{++}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Cr}^{+++}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{ZrO}_2^+$  y  $\text{MoO}_4^{--}$  no molestan la determinación de  $\text{UO}_2^{++}$  pero el Hg sí.
- 4.- El  $\text{UO}_2^{++}$  ( $1 \times 10^{-4}$  -  $1 \times 10^{-3}$  M) es determinado polarográficamente por la medida de  $i_d$  máxima a  $-1.4$ v (contra electrodo de calomel) después de acomplejar  $\text{Fe}^{+++}$  en solución  $\text{NaF}$  0.75M a un pH inicial de 2.5-3.0 y resultando un pH 6.5 ó más. La determinación está basada en la medida de la suma de  $i_d$  de 2 ondas ( $E_{0.5} = -0.65$  V y  $E_{0.5} = -0.95$  V el último bien definido). El complejo precipitado fluoroferrato no interfiere y no es separado. La desviación es

tandar de el método es 2.0 %. El  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Pb}^{++}$  y  $\text{Mn}^{++}$  no interfieren pero el  $\text{Ti}^{+++}$  ( $E_{0.5} - 1.22\text{V}$ ) debe ser separado.

- 5.- Una muestra (100-400 ag) es disuelto en 2 ml. de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  concentrado y con calentamiento a  $200^\circ$  durante 10 min. Después enfriar la solución y diluir la con 10 ml. de agua y el U(VI) es determinado polarográficamente (-0.2 a 0.6v contra Hg). Este método es aplicable para 0.025 % de U(VI) en  $\text{UO}_2$ .

Volumen 55    1961

- 6.- El Cu en NaOH 0.5N + (HOEt) $_3$ N al 4 % (I),  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  0.5M + I al 4 %,  $(\text{NH}_4)_4\text{CO}_3$  0.5M + di-NaEDTA( en I como medio) al 0.01 % y buffer-OAc pH 5 + I al 2 % dan ondas medibles. En presencia de Fe(III), U(VI) y Cu(II) en un medio I se dan tres ondas medibles  $\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(II)}$ ;  $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(0)}$ ;  $\text{U(VI)} \rightarrow \text{U(V)}$ , seguido por una onda pobre  $\text{U(V)} \rightarrow \text{U(IV)}$ .
- 7.- El  $\text{U}^{6+}$  0.25M en una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.05M fué usado para un estudio de efectos polarográficos producidos por la variación de la concentración de  $\text{U}^{6+}$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  añadiendo varias cantidades de ácido tiosalicílico (I), ácido etilendiaminotetraacético (II) y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . La solución original fué formada por disolución del sulfato de Uranilo en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.05M y cantidades estandarizadas de U por precipitación del diUranato de  $\text{NH}_4$  y por inflamación de el precipitado a  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Antes de su uso esta solución fué diluída a  $\text{U}^{6+}$  0.01M. El polarograma para el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.01M demostró tres ondas, correspondiendo a las reducciones sucesivas  $\text{U}^{6+} \rightarrow \text{U}^{5+}$ ,  $\text{U}^{5+} \rightarrow \text{U}^{4+}$  y  $\text{U}^{4+} \rightarrow \text{U}^{3+}$ . La segunda y tercera ondas son combinadas en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.055M ó cuando  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ó I son añadidos. La onda secundaria combinada con la primera onda en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.25M ó en presencia de II, corresponde a una reducción de  $\text{U}^{6+}$  a una mezcla de  $\text{U}^{5+}$  y  $\text{U}^{4+}$ . La corriente de difusión de esta onda aumenta con el aumento de concentración del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 1M, arriba de lo cuál la corriente de difusión disminuye. La corriente de difusión a-0.6v fué proporcional a la concentración de  $\text{U}^{6+}$  cuando la concentración de el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fué de 0.25-0.6M, pero la relación viene a ser no lineal cuando II estuvo presente. SE con-

- cluyó que las soluciones  $H_2SO_4$  1M y 4M son medios adecuados para la determinación de cantidades de  $U^{6+}$  presentes dentro del rango de  $0.5-4 \times 10^{-3}$  M.
- 8.- El procedimiento de la anterior solución de  $U^{6+}$  en  $H_2SO_4$  fue estudiado en presencia de soluciones de  $H_3PO_4$ . Las concentraciones del  $H_3PO_4$  fueron variadas sobre el rango 0.01-10M, mientras se determina por titulación con NaOH con rojo de metilo como indicador. Los efectos fueron estudiados en presencia y ausencia de gelatina. El  $H_3PO_4$  fue un medio adecuado para la determinación polarográfica de las cantidades presentes de  $U^{6+}$  sobre el rango  $0.5-4 \times 10^{-3}$  M. La corriente de difusión a  $-0.6$ v fue proporcional a la concentración del  $U^{6+}$  en las soluciones conteniendo 4-25  $\mu$  g/ml. de  $U^{6+}$  en 10 ml. de  $H_2SO_4$  0.1M una onda única surgió con un mínimo de fosfato  $U^{3+}$ . En  $H_3PO_4$  0.6 y 1.0M, dos ondas aparecen, las cuales forman una onda única cuando la acidez del medio fue aumentada ó fue añadida gelatina. El coeficiente de difusión de el complejo de el fosfato varió con la concentración del  $H_3PO_4$  a un máximo de  $6.25 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/seg. en  $H_3PO_4$  0.5M; disminuyendo a  $5.59 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/seg. cuando 0.005 % de gelatina fue añadida.
- 9.- El  $U^{6+}$  es reducido a  $U^{4+}$  en  $H_2SO_4$  1M con exceso de  $Ti_2(SO_4)_3$  y en titulación con  $Ce(SO_4)_2$  solución, dos intervalos son encontrados por el uso de electrodos de Pt-calomel, el primero para el sistema de Ti y el segundo para la unión U. En el nivel de  $\mu$ g. el error es 0.4 % y el nivel de  $\mu$ g el error es 2 %.
- 10.- Electroólisis controlada de una solución acuosa de 6 g/l de  $UO_2(NO_3)_2$ , llevada a un pH 5 con  $NH_3$ , produjo una capa uniforme adherente de U arriba de 12  $\mu$ g U/cm<sup>2</sup> sobre hojas de aluminio catódicas. La concentración de U de la capa puede ser determinada por secado del depósito en aire calentado a 600° por 2 hrs. y multiplicando el aumento de peso por 1.23. Alternativamente puede ser usada la titulación cerométrica del U residual después de la reducción a  $U(IV)$ .
- 11.- Una solución a un pH 9.5 conteniendo 60 ml. de  $NH_4Cl$  1M- $NH_3$  1M,  $Na_2SO_4$  0.1M

2400 mg. de catecol y 5 ml. de solución de vanadato 0.046 N ó 2 ml. de  $UO_2^-$  (OAc)<sub>2</sub> 0.131 N es titulada potenciométricamente con  $Fe^{++}$  0.0926 N con base de Hg en electrodos Ag/AgCl. El  $VO^{++}$  y  $UO_2^{++}$  no pueden ser determinados en presencia uno de otro. Mas aplicaciones de esta reacción están bajo estudio

- 12.- Para hacer uso del método polarográfico catalítico del  $NH_3^-$  para el U(VI), un medio de pH 2 conteniendo  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$  y rojo de metilo puede ser usado, para 0.05-5  $\mu g$ /ml. Para 5  $\mu g$ -5 mg. de U/ml. el método de Legge es bueno. Se hicieron intentos para determinar el U(VI) en extracciones no acuosas después de la extracción con una mezcla de  $Bu_3PO_4$ - $C_6H_6$  por dilución con EtOH-HOAc conteniendo LiCl ó  $LiClO_4$  y el uso de la polarografía. Se encontraron buenos resultados para 10-100 mg. de U(VI)/ml. El U(VI) puede ser cuantitativamente separado con  $Bu_3PO_4$  de  $HNO_3$  4N conteniendo  $Fe^{++}$ . Los métodos son aplicados a los minerales y fosfatos crudos conteniendo  $>0.01\%$  U.
- 13.- El método de determinación está basado en la onda catalítica (potencial de media onda -1.2v contra el electrodo estandar de calomel(S.C.E)) del  $UO_2^{++}$  en presencia de  $NO_3^-$ . Un electrolito soporte que consiste de  $HNO_3$  0.015 N,  $KNO_3$  0.015 N,  $KCl$  0.005 N y rojo de metilo 0.0002 % es más adecuada para la determinación de  $UO_2^{++}$ . En estas soluciones la altura de la onda catalítica es proporcional a la concentración de  $UO_2^{++}$  en el rango de  $5 \times 10^{-8}$  a  $1.5 \times 10^{-6}$  M. La sensibilidad corresponde a 80.1  $\mu amp/10^{-5}$  M de  $UO_2^{++}$  ( la capilaridad consta de 2/3 1.70 mg/1/2 seg). El efecto de los aniones sobre la determinación ha sido estudiado. Se dan discusiones del mecanismo de reacción de la onda catalítica.
- 14.- La determinación polarográfica del  $UO_2^{++}$  en solución de  $HNO_3$  diluido es suprimida seriamente por el tributil fosfato (TEP) y  $NO_3^-$ . Sin embargo, la adición de EtOH elimina esta interferencia. En un electrolito soporte consistente de 50 vol.% de EtOH,  $HNO_3$  0.5 M y Tween 80 0.001 % (máximo supresor), la altura de onda es proporcional a la concentración de  $UO_2^{++}$  en el rango de  $5 \times 10^{-5}$  a  $1 \times 10^{-2}$  ( potencial de onda media -0.22 v contra SCE).

Resultados satisfactorios son encontrados de la determinación en muestras sintéticas conteniendo 0.56-1.4 g de U/lit,  $2 \times 10^{-3} M$  TBP,  $1 \times 10^{-3} M$  cada uno de  $NO_2^-$ ,  $Fe^{+++}$ ,  $Hg^{++}$  y  $Al^{+++}$  y  $HNO_3$  M.

- 15.- Determinación directa de U en hexano ( metil isobutil cetona ). Una onda bien definida se obtiene( potencial de media onda  $-0.27v$  contra SCE), correspondiente a  $U(VI) \longrightarrow U(V)$ , en solución que contiene de 0 a 20 % de hexano, EtOH 100-80 %,  $LiClO_4$  0.2 N y tween 80. En esta solución la altura de la onda es proporcional a la concentración de  $UO_2^{++}$  en el rango de  $1 \times 10^{-4}$  a  $8 \times 10^{-3} M$ .
- 16.- Por la adición de EtOH, iso-pro-OH ó iso amil alcohólico a una solución de TBP-queroseno se produce una onda polarográfica bien definida (potencial de onda media de  $-0.25v$  contra SCE) de  $UO_2^{++}$ . Un medio que se componga de TBP de 20-40 %, queroseno al 20 %, EtOH 40-70 %,  $LiClO_4$  0.2 N y 0.01 % de tween 80 es más adecuado para la determinación de  $UO_2^{++}$  en el rango de  $1 \times 10^{-3}$  a  $6 \times 10^{-3} M$ , siendo la sensibilidad de  $5.5 \mu amp/UO_2^{++} 10^{-3} M$ .
- 17.- Procedimiento coulométrico rápido para la determinación de U en cantidades de mg. Una combinación de métodos estandar es usada con la adición de urea para destruir nitritos. El  $U^{6+}$  es reducido a  $U^{4+}$  con amalgama de Cd en una columna, el efluente es añadido a una solución de  $Urea$ ,  $Fe^{+++}$  y  $Ce^{+++}$  en un triturador automático. La urea reacciona con cualquier nitrito formado en la columna, el  $Fe^{++}$  equivalente a  $U^{4+}$  es titulado con  $Ce^{4+}$  generado electrofíticamente y con el complejo o-fenantrolina- $Fe^{++}$  como indicador. El punto final es determinado fotométricamente y la titulación es terminada automáticamente. El coeficiente de variación para el análisis de U es 3.2 % para muestras de 1 mg y 0.3 por ciento para muestras de 100 mg. Interferencias de cantidades como 4.5 meq de  $HNO_3$  son eliminadas por la adición de urea en una muestra de volumen 1-3 ml.



- 18.- Para determinar Mo(VI) y U(VI) en la misma muestra, ajustar a la solución muestra con HCl 3-4M, añadir  $\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$  hasta que la solución está de color rojo-oscuro, añadir  $\text{NH}_2\text{NH}_3\text{HSO}_4$  a 0.16M, ajustar a pH=1 y tomar un polarograma. El  $\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$  reduce el U(VI) a U(V) y Mo(VI) a Mo(V). La primera onda en el polarograma es U(V) hacia U(IV) y la segunda es Mo(V) a Mo(IV).
- 19.- Disolver el mineral en  $\text{HNO}_3$  ó  $\text{HNO}_3$ -HCl, evaporar a sequedad sobre vapor, hervir con  $\text{HClO}_4$  para quitar el  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{Cl}^-$ . Llevar  $\text{HClO}_4$  a una concentración 0.5M, diluir con  $\text{H}_2\text{O}$  a un volumen deseado (concentración de U no menor que  $4 \times 10^{-4}$  M). Si la concentración de  $\text{Cu}^{++}$  es mayor que el U remover el Cu con  $\text{NH}_4\text{OH}$  precipitándolo. Si la proporción  $\text{Fe}^{+++}$  : Cu es mayor que 10 : 1, remover el  $\text{Fe}^{+++}$  por el método de Strubel. La primera onda del U a -0.18v contra el electrodo estándar de calomel fué usada para la determinación. El vanadato no interfiere en este método polarográfico.
- 20.- Soluciones radiactivas y no radiactivas similares a las encontradas en el reprocesamiento del combustible de un reactor de potencia fueron analizadas para el U por el método de control remoto. Pipetear una alícuota de 1 ml. dentro de una solución de 5 ml. de nitrato de Al monobásico que contiene 5 gotas de  $\text{NH}_2\text{OH}$  acuoso al 5 % más HCl, agitar brevemente y añadir 5 ml. de solución al 5 % de tri(isooctil) amina en Xileno y extraer el U por espacio de 5 min. Separar las fases y descartar la fase acuosa, extraer el U de la fase orgánica con 5 ml. de una solución  $\text{HClO}_4$  0.05M- $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M y verter la fase acuosa en la celda coulométrica, repetir el procedimiento de extracción, añadir 6 gotas de una solución acuosa saturada de ácido ascórbico a la celda coulométrica, añadir el cátodo de mercurio con la celda coulométrica en posición para la titulación, Ajustar el pH de la solución a  $4.0 \pm 0.5$  por la adición de  $\text{NH}_4\text{OH}$  gota a gota, titular el U a un potencial controlado de -0.400v contra el electrodo saturado de calomel. El equipo fué estandarizado con una solución de nitrato de uranilo la cuál fué preparada del metal U de pureza conocida. Para todas las fases el mane

- jo distante de una alícuota fué efectuado por el procedimiento analítico dado anteriormente. El promedio de resultados de 15 determinaciones dió un error de  $-0.8\%$ , una desviación estandar de  $0.5\%$  y un límite de error de  $1.0\%$ . Generalmente se requiere una hora para cada determinación completa.
- 21.- Las determinaciones polarográficas de  $0.2-2 \mu\text{g}$  de U fueron obtenidas por el uso de onda catalítica de nitrato a  $-1.0\text{v}$ . Se hicieron pruebas fluorimétricamente. El Mo, W, V, Sn, y Pt interfieren (el último es disuelto en orisoles durante la fásion de la muestra). El Fe(III), Cr(III), Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Ti, Zr, Th, si se encuentran presentes en cantidades  $< 10 \mu\text{g/ml}$  no interfieren.
- 22.- Fueron probadas varias condiciones de operación para el uso de la polarografía de pulsos en la determinación de U en agua de mar.
- 23.- La determinación de U(VI) en el ac.L-ascórbico como electrolito es obstruida por la onda que interfiere de el ácido dehidroascórbico formado en la solución en presencia de cationes reducibles. Este efecto puede ser eliminado por adición de Fe(III).
- 24.- Los iones que interfieren son removidos de la muestra por el tratamiento con  $\text{HNO}_3$  seguido por una adsorción sobre una columna de celulosa-alumina. El U es determinado de una solución de  $\text{HClO}_4\text{-HCl}$  por el uso de un polarógrafo de rayos catódicos con un anodo de tina de mercurio. El error es  $\pm 5$  por ciento para  $5-10 \mu\text{g}$  de U.
- 25.- Las ondas polarográficas del  $\text{UO}_2^{++}$  y  $\text{VO}^{++}$  en  $\text{HClO}_4$  y ácido ascórbico fueron investigadas a diferentes valores de pH. La onda del  $\text{UO}_2^{++}$  en ambos electrolitos es reversible y así la determinación cuantitativa de U viene a ser posible. Bajo condiciones similares la onda del  $\text{VO}^{++}$  es irreversible. En ácido ascórbico a pH 5-5, la onda de reducción del  $\text{UO}_2^{++}$  aumenta en presencia del  $\text{VO}^{++}$ . A un pH aprox. de 10,  $\text{UO}_2^{++}$  puede determinarse con un máximo de error de 4-6 aun en presencia de 5 veces el exceso de  $\text{VO}^{++}$ .
- 26.- Añadir 5-10 ml. de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  5M a una celda de titulación y en atmósfera de N.

Pre titular el electrolito hasta que la corriente ha caído a un valor constante (aprox. 0.1 ma). Detener la pretitulación, añadir la muestra que contiene U(IV) y oxidar U(IV) a U(VI) en + 1.4v. El punto final de la titulación es aumentado cuando la corriente cae a el valor encontrado durante la pretitulación. De el voltaje acumulado en el capacitor, calcular los coulombs de electricidad usada. Hacer una corrección a fondo y calcular la cantidad de U(IV) de el número de coulombs corregido. Pueden ser determinados de 1 a 10 mg. de U(IV) en soluciones M de  $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HClO_4$  ó  $HNO_3$  usadas con un coeficiente de variación de 0.3 %.

Volumen 56      1962

27.- En un al electrodo de gotas de mercurio en un electrolito soporte de NaOH 9M y manitel al 6 % (72 g. de NaOH disueltos en 100 ml. de  $H_2O$  y 12 g. de manitel añadido a la solución caliente), el U demuestra una onda,  $E_{1/2}$  en aproximadamente 0.95v (contra ánodo de mercurio), el cuál puede ser usado para determinar de 10-2000 mg. de U/l con un error de 2-3 %. Para 1-10 mg. de U/l los errores son mas grandes por la actividad polarográfica del electrolito soporte. La forma de la onda del U viene a ser menos desecable conforme la concentración de U aumenta. Ninguna interferencia es causada por el Cu ó Cr ó por Fe si la relación de U:Fe es  $> 10:1$ . En un electrolito soporte de 50 % de citrato de Amonio el U forma una onda con  $E_{1/2}$  de aprox. -0.6v, el cuál puede ser usado para determinar de 50-9000 mg. de U/l. A una concentración de U  $> 4000$  mg/l, el polarograma tiene un máximo, la altura aumenta con el aumento de la concentración de U. El método de derivación polarográfica puede determinar  $\leq 15000$  mg. de U/l. El máximo, el cuál es observado como un mínimo sobre la derivada polarográfica, aparece a concentraciones de U  $> 9000$  mg/l pero no interfiere en la determinación ya que se encuentra sobre el pico de U. El Cu, Fe, Mo, V, Ti, ó Pb no causan interferencia.

28.- Un estudio del efecto de la adición de  $PO_4^{---}$  sobre la onda polarográfica

del U catalizado por V(IV). Demuestra que el  $\text{PO}_4^{---}$  mejora la curva polarográfica por hacer la región límite de corriente más horizontal y separar las curvas de V(IV) y V(III). Aumentando las concentraciones de  $\text{PO}_4^{---}$  disminuye la altura de la onda.

- 29.- Un método polarográfico fué desarrollado tal que puede ser usado sobre la determinación en líneas de U en desechos purex. La interferencia de el  $\text{Fe}^{+++}$  y el nitrito fué eliminada por la adición de ác. ascórbico. Un monitor prototipo fué demostrado exitosamente en el laboratorio sobre U  $10^{-5}$  a  $10^{-4}$  M en desecho sintético.
- 30.- El  $\text{U}^{6+}$  es reducido coulométricamente a  $-1.4\text{v}$  contra un electrodo saturado de calomel en una solución alcalina (pH 7.5-9.5) de tripolifosfato de Na y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . El  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  acompleja lo suficiente al  $\text{U}^{6+}$  para prevenir su precipitación. El  $\text{Mo}^{6+}$  no interfiere cuando la relación de peso Mo:U es  $< 1:7$  y otras sustancias que interfieren pueden ser fácilmente removidas antes de la titulación. La precisión es aproximadamente  $\pm 1\%$  para 1-5 mg.
- 31.- Titraciones directas "kick off" de U(IV) con soluciones  $\text{CrCl}_2$  y  $\text{CrSO}_4$ , fueron hechas a  $70-80^\circ$ , con un electrodo de platino rotatorio ó vibratorio a 0.5v y como electrolito soporte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4N ó HCl. El U puede ser determinado en presencia de Fe(III). Pb:U=50:1 y Zr ó Th : U = 1000 : 1 no interfieren.
- 32.- La corriente polarográfica limitante para la reducción de  $\text{UO}_2^{++}$  en ácido aumenta en presencia de  $\text{NO}_2^-$  ó  $\text{VO}_3^-$ , este fenómeno es atribuido a la corriente catalítica causada por la oxidación del U(V) a U(VI) por el  $\text{NO}_2^-$  ó  $\text{VO}_3^-$  sobre la superficie del electrodo. Los efectos de varios factores fueron estudiados. La velocidad constante pseudo-lineal para la reacción entre  $\text{NO}_2^-$  y U(V) a  $20^\circ$  y la energía de activación fueron  $66 \text{ seg}^{-1} (\text{moles/l})^{-1}$  y 14.9 Kcal/mole respectivamente .
- 33.- Tomar cerca de 100 mg. y añadir 4 ml. de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  concentrado, usar un condensador de reflujo y hervir durante 5 min. enfriar, añadir un supresor máxi-

no después de la adición de 10 ml de agua y burbujear N durante 15 min.  
Determinar  $UO_2^{4+}$  polarográficamente.

Volumen 57    1962

- 34.- Método aplicado a la determinación de Uranio en aleaciones U-Bi.
- 35.- Investigación potenciométrica de la titulación de  $U^{4+}$  con  $H_2O_2$  estabilizada ( $H_2O_2$  0.1 N y  $Ti^{4+}$  0.02 N en  $H_2SO_4$  al 10 %) con un exceso molar de Ti. El  $U^{4+}$  fué reducido electrofíticamente y titulado en presencia de un electrodo indicador de Pt y un electrodo de calomel conectado a la solución a ser titulada por medio de un puente salino de  $Na_2SO_4$ . La reacción de oxidación es muy lenta a temperatura ambiente y cantidades pequeñas de  $CuSO_4$ , molibdato de  $NH_4$  ó  $Fe_2(SO_4)_3$  no lo catalisan suficientemente. Los resultados obtenidos fueron satisfactorios por la adición de un exceso de  $Fe^{+++}$  y titulando el  $Fe^{++}$  resultante en presencia de  $H_3PO_4$ . El potencial se estabiliza rápidamente y el punto de equivalencia es definido.
- 36.- Procedimientos para titulaciones Amperométricas de V(V y IV) y U(VI) con sales de Ti(III). La determinación tiene un 1.5 % de error para 3-10 mg U/ml. Esta titulación puede ser conducida en presencia de Ti(IV) arriba de una relación U:Ti de 1:100. Todas las determinaciones fueron conducidas con un microelectrodo de Pt rotatorio y un electrodo de referencia de calomel saturado.
- 37.- Trae 50 referencias.

Volumen 60    1964

- 38.- Determinación microcoulométrica de U(VI) en  $UO_2$ . La muestra (0.1-0.5 g) se disuelve en  $H_2SO_4$  2N conteniendo de 1-2 gotas de HF. Una alícuota es añadida a 35-40 ml de una solución de  $H_2SO_4$  7-8 M,  $Ti_2(SO_4)_3$  0.6-0.8 M, 10 mg de Fe(II), 50-100 mg de U(V) y 3-5 gotas de HF. La coulometria a corriente constante se efectuó con el uso de un procedimiento amperimétrico sensitivo de punto final, el circuito indicador de potencial es cambiado para ser 0.14-0.16 v vs electrodo saturado de calomel.

mel. Los resultados del análisis de  $UO_2$  y  $U_3O_8$  fueron satisfactorios y se determinaron de 13-1240  $\mu$ g U(VI).

- 39.- Las muestras analizadas consisten de mezclas de pirocloruros, fosfito y apatita. La digestión de la muestra con  $HClO_4-HNO_3$  fué más provechosa que sobre agua regia. El U fué extraído con  $Bu_3PO_4$  y determinado polarográficamente. El análisis de 8 diferentes trozos flotantes de los minerales de  $U_3O_8$  0.01-0.04.
- 40.- El Uranio puede ser determinado polarográficamente junto con la determinación de la producción en la reducción de Pt-catalizado con H ó  $HCO_2H$  de el  $UO_2(NO_3)_2$  en solución de  $HNO_3$ . El Uranio se determina como  $UO_2^{++}$ . El rango óptimo de concentración de  $UO_2^{++}$  es  $1.0-10.0 \times 10^{-3}M$ .
- 41.- Se investiga una determinación polarográfica de U usando diferentes electrolitos soporte. Los resultados son reproducibles con  $\pm 3\%$  y en concordancia con el fotométrico  $\pm 3\%$ .

Volumen 61    1964

- 42.- Esquema general para la determinación de Cu, Ni, Co, Zn, Pb, Cd, Bi, Mn, U Mo, V,  $SO_4^{--}$  y  $F^-$  por los métodos polarográficos ó asperimétricos en una variedad de minerales ó productos metalúrgicos.

Volumen 62    1965

- 43.- Para determinar  $U^{6+}$  1.2-8.3 mg polarográficamente en  $HNO_3$  1.6 N, mezclar de 5-20 ml de la solución de  $U^{6+}$   $2-7 \times 10^{-4}M$  y 20 ml de  $HNO_3$  8 N con una mezcla de  $Bu_3PO_4$ -querosina sin olor y 0.5 g de ácido ascórbico (I) diluido a 50 ml con  $H_2O$ , se pasa una corriente de N y se graba el polarograma a 0.35 v vs. SCE.
- 44.- Método para la titulación oxidimétrica precisa del U con Fe(III) en el cuál los puntos finales son detectados asperométricamente con un electrodo de platino rotatorio. El U(VI) es reducido a una mezcla de U(III) y U(IV) con el reductor de Jones. La mezcla es titulada en  $H_2SO_4$  0.5 N con  $Fe_2(SO_4)_3$

estandar, primero para el punto final U(III)-(IV) y después para el punto final U(IV)-(VI). El electrodo indicador rotatorio de platino es mantenido a -50 mv contra el ESC. Primeramente para el primer punto final la corriente es anódica, entre los dos puntos finales es menor a  $1 \mu\text{A}$  y cercana a la constante y después del segundo punto final esta es catódica. La titulación se efectúa a temperatura ambiente bajo una atmósfera inerte. Para muestras que contengan 200 mg de U la desviación estandar relativa es 0.1% con tendencias no medibles. Para muestras que contengan 20 mg de U la desviación estandar relativa es 0.3 % con tendencias no medibles. V y Mo no interfieren. El Fe no interfiere en relaciones de peso Fe/U de 8/1. Cr en relación de peso Cr/U de menos de 1/1 no interfiere si el Cr es oxidado a Cr(VI).

- 45.- Un método de determinación coulométrica de potencial controlado de U en presencia de Mo(VI) fué revisado. El U(VI) y Mo(VI) son reducidos a un potencial muy similar en un medio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 N. En un electrolito soporte al calina el molibdato se vuelve inactivo electroquímicamente y no interfiere con la determinación de U tanto como la relación de peso de U-Mo es  $> 7:1$ . El U permanece en solución por medio de un agente acomplexante. La mezcla de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1 N -  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  0.16 N fué la más eficiente. La desviación estandar fué 0.55 % cuando 4.60 mg de U(VI) fueron titulados en presencia de varias cantidades de Mo. La influencia de varios iones sobre la determinación coulométrica del U sexivalente fué también estudiada. Parte de los iones que interfieren pueden ser eliminados por una pre-titulación ó por evaporación de la muestra con  $\text{HClO}_4$  antes de la titulación.
- 46.- La reducción a potencial controlado del U(VI) a U(IV) fué realizada sobre un cátodo de mercurio y el medio  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Los resultados obtenidos son presentados y el efecto de algunos contaminantes comunes es revisado. En este método, pequeñas cantidades de nitratos y cloruros pueden ser toleradas. La precisión óptima es obtenida con muestras de 5-10 mg y el porcentaje de

desviación estandar en este rango es 0.2 % sin ninguna influencia. El método es relativamente simple y rápido.

Volumen 63    1965

47.- Aparato específico para la determinación coulométrica potencioestática de cantidades pequeñas de material ( $\mu\text{U}$  0.010 a 100  $\mu\text{equiv}$ ). Cuidadosa construcción usando amplificadores no modificados como circuito convencional. Un circuito de calibración precisa es incorporado en los instrumentos por conveniencia y también para tener una fuente para fácil ajuste de corriente constante para otras aplicaciones electroanalíticas. El instrumento ha sido probado y usado para determinaciones de  $\mu\text{g}$  y  $\mu\text{g}$  de Fe y U durante algunos años. Los procedimientos empleados para estas determinaciones involucran sistemas reversibles e irreversibles, el uso de Hg ó Pt como electrodo de control y electrólisis de reducción y oxidación.

Así que son representativos de los procedimientos que se encuentran más frecuentemente en coulometría de potencial-controlado. Se describen instrumentación y procedimientos.

48.- Tres nuevos procedimientos. (1) Titulaciones haciendo las reacciones de electrodo más irreversibles gradualmente de tal manera que la corriente a.c. desiga a un mínimo constante. En el sistema  $\text{UO}_2^{2+}$  en  $\text{HClO}_4$  0.25 M titulado con  $\text{NaF}$   $10^{-3}\text{M}$  la reducción de la segunda altura de onda del U es mayormente lineal a la elevación de la onda cero no están relacionados directamente a la concentración inicial de U. La relación U/F en el punto final no es constante pero aumenta con el aumento de la concentración de  $\text{UO}_2^{2+}$ .

(2) Las titulaciones hacen a las reacciones de los electrodos más reversibles tal que la elevación de la onda aumenta con cada adición de titulante hasta un valor límite. En el sistema  $\text{Cu}^{2+}$  en  $\text{HClO}_4$  0.25 M titulado con  $\text{NaCl}$  0.1 M, la elevación máxima de la onda se encuentra en una concen-



tración fija de  $\text{Cl}^-$  no relacionada a la concentración inicial de  $\text{Cu}^{++}$  tal que el método sea inadecuado. Resultados similares son obtenidos con  $\text{Cu}^{++}$  titulado con  $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$ . (3) Las titulaciones tensiométricas por polarografía a.c. de la oxina, produce 2 ondas, donde la segunda de las cuales responde con gran sensibilidad a la adición de iones Zn, Cu, Ni, U, Fe, In y  $\text{MoO}_4^{--}$ . Las extracciones de estos iones pueden efectuarse con una precisión de  $\pm 2\%$  por titulación usando una solución  $10^{-5}\text{M}$  de oxina en  $\text{NH}_4\text{OAc}$  a un pH donde resulte la formación completa.

- 49.- Son 4 electrolitos en análisis de minerales y productos metalurgicos utilizados para polarografía. En la determinación de U se usa el cuarto electrolito que consta de  $\text{NH}_4\text{OAc}$  0.5 M,  $\text{HOAc}$  0.1 M y EDTA 0.1 M. El potencial de media onda de el Mo en este medio es -0.83 v vs ESC. El U da una onda única bien definida a -0.43 v.
- 50.- Revisión detallada de los más importantes métodos para la determinación de U(VI) a través de la reducción hasta U(IV) y titulaciones subsecuentes con un reactivo oxidimétrico. Este reportado un nuevo método que involucra la reducción hasta U(IV) por un exceso de Fe(II) en un medio fuerte  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , seguido de una titulación potenciométrica con una solución estandar de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Este método tiene las ventajas de que el U(VI) es reducido cuantitativamente solamente hasta la etapa U(IV) y que la titulación potenciométrica puede ser efectuada a temperatura ambiente sin la necesidad de una atmósfera inerte. También está sujeto a menos interferencias que otros métodos.
- 51.- Efecto de las concentraciones de  $\text{HNO}_3$  y  $\text{Ba}_3\text{PO}_4$  en la reducción polarográfica del U(VI). El efecto de la concentración tuvo el mismo caracter del efecto del HCl en el  $\text{HNO}_3$ ; La corriente limitante permaneció en un valor constante en el rango de 0:0.48 N, luego aumentó y en  $\text{HNO}_3$  2 N su valor se duplicó al de 0.0 - 0.48 N;  $E_{1/2}$  (-0.13v) permaneció constante en el rango general. Cuando la concentración de  $\text{NO}_3^-$  dió un valor constante (2 N)

con  $\text{KNO}_3$  el fenómeno permanecía sin cambios. En las soluciones  $\text{HNO}_3$  0.0025 N y  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  0.05 N cuando la concentración fué aumentada de el  $\text{Bu}_3\text{PO}_4$  ( en el rango de 0.012-0.46 g/l ) una segunda onda aparece mientras que la primera onda disminuye progresivamente y finalmente desaparece. La  $E_{1/2}$  de la segunda onda fué -0.5 v. De la conformación de la onda se encontró que el número de electrones que toman parte en el proceso de reducción fué 0.65. La determinación de U(VI) en soluciones acuosas que contienen  $\text{Bu}_3\text{PO}_4$  por dilución para obtener solución de  $\text{HNO}_3$  0-0.5 N no fué lo suficientemente precisa. De el comportamiento polarográfico del U(VI) con soluciones de  $\text{AcOH-AcOH}_a$  y de  $\text{Cd(II)}$  y  $\text{Fe(III)}$  con soluciones conteniendo  $\text{Bu}_3\text{PO}_4$  y por comparación de el espectro electrónico de U(VI) en  $\text{Bu}_3\text{PO}_4$  puro ó en soluciones, se demostró que la acción del  $\text{Bu}_3\text{PO}_4$  se debió a su adsorción sobre el electrodo y no a una acción complejante sobre U(VI). La acción de la gelatina sobre el comportamiento polarográfico de  $\text{Bu}_3\text{PO}_4$  en soluciones de  $\text{HNO}_3$  fué investigada. A medida que la concentración de la gelatina aumenta, la corriente limitante en soluciones puras disminuye progresivamente; en soluciones con  $\text{Bu}_3\text{PO}_4$  este primeramente incrementa su valor dependiendo de la concentración de  $\text{Bu}_3\text{PO}_4$ . El agar-agar fué menos efectivo. La adición de gelatina a  $\text{HNO}_3$  1.5-2 N +  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  0.5-0.8 N + soluciones de U(VI)  $4 \times 10^{-4}$  a  $5 \times 10^{-3}$  M y disolución de la fase acuosa en la relación 1:5 permitió la determinación de U(VI) con una precisión de 2.3 %. No tiene efecto sobre la determinación el  $\text{Cr(III)}$  (en la relación 10:1),  $\text{Ni(3:1)}$ ,  $\text{Mn(5:1)}$ ,  $\text{Pb(2.5:1)}$ ; estorbaron el  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cu(1:1)}$  y  $\text{Mo(1:5)}$ .

52.- En soluciones de relativamente alta acidez la segunda onda desaparece pero aparece un máximo, cuya altura fué dependiente de la concentración del  $\text{Bu}_3\text{PO}_4$ . Después de la adición de gelatina un máximo aunque débil permaneció, pero su altura no dependió de la concentración del  $\text{Bu}_3\text{PO}_4$ . En  $\text{HNO}_3$  1.6 y 2.5 N y en soluciones con  $\text{Bu}_3\text{PO}_4$  en una concentración de 20-35 % de una solución saturada de gelatina 0.02 % fué completamente suficiente. En

estas condiciones el Fe(Fe:U = 5:1) y Cu(2:1) tuvieron ligeros efectos sobre la determinación de U. A una alta concentración de  $Bu_3PO_4$  6 de iones extraños se usa una gelatina de concentración 0.03-0.035 %. En soluciones de U  $1 \times 10^{-4}$  a  $7 \times 10^{-4} M$  conteniendo Fe(Fe:U = 1:5) + Cu(0.5:1) + Pb(0.5:1.5) + Cr(10:1) + Mn(10:1) el error medio fué 3 % (máximo error = 5 %) mientras que en la ausencia de gelatina fué de 10 %. La acidez del medio para la determinación fué 1.75 N y han de guardarse los límites de 1.67-1.83 N para mantener la precisión. La disminución del efecto del  $Bu_3PO_4$  en medio fuertemente ácido fué atribuido a la formación de complejos de el tipo  $P:O \cdots HNO_3$ .

Volumen 64    1966

- 53.- Para la determinación de  $HNO_3$  y  $[UO_2(NO_3)_3]^-$  en solventes tales como el trietil benceno que contengan nitratos de amonio cuaternarios, la titulación potenciométrica con NaOH mide  $HNO_3$  en la primera pausa y después de la adición de  $H_2O_2$ ,  $Zn^{2+}$  por U entre las pausas. Con un nitrato de amonio terciario la extracción en  $HNO_3$  0.05M es necesario antes de la titulación.
- 54.- Método alcalimétrico basado en la titulación potenciométrica de el ácido liberado por el acomplejamiento de el metal con 8-hidroxiquinolina(I) para la determinación de Cu, Ni, Co, Zn, Mn, Al, Fe y U. Para una alícuota conocida de solución metálica es añadido 1 g de I, la solución se diluye a 40 mililitros(añadiendo después 10 ml de EtOH en el caso de  $UO_2^{2+}$  y  $Fe^{3+}$ ) la mezcla es agitada hasta tener un pH constante (5-10 min) y entonces se inicia la titulación. Cada metal es titulado a tres niveles de concentración (0.10, 0.25 y 0.50 milimoles). Los puntos finales fueron calculados por una gráfica diferencial de  $\Delta pH / \Delta V$  contra V que es el volumen del titulante añadido. Ácidos minerales libres, si acaso están presentes, causan errores a menos que sean corregidos. En el caso del Cu, Ni, Co, Mn y ~~Al~~ el ácido libre puede ser titulado potenciométricamente antes de la adición de I. Una titulación similar y la esquematización de datos en forma

normal, es decir, pH vs volumen del titulante ó el trazo diferencial no produce el punto final para el Al, U y Fe por la hidrólisis de estos iones. Un punto final satisfactorio para el Al y U puede ser obtenido por esquematización de los datos, de acuerdo con el método de Gran, pero en el caso de Fe, puede ser añadido  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  al complejo para eliminar la hidrólisis. Este procedimiento permite la determinación de el ácido libre y metal por I en la misma alícuota. Puede ser posible extender el método a un mínimo de otros metales como Cd, Bi, Th, La y otras tierras raras.

- 55.- Modelo de una celda de 0.5 ml para polarografía de potencial-controlado que detectará 0.1  $\mu\text{g}$  de U. También una celda de 2 ml para coulometría-controlada, la cuál es usada para la determinación de 0.02-7  $\mu\text{eq}$  de Fe, U y Pu.
- 56.- Determinación precisa de U en compuestos de U de alta polaridad. El U(VI) es reducido en una solución fuerte de HCl con Al en la presencia de iones Cd para U(III). Es oxidado a U(IV) en presencia de un exceso de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y entonces cuantitativamente oxidado a U(VI) con  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7$  con un punto de detección final potenciométrica. El coeficiente de variación basado en 20 análisis es  $\pm 0.003\%$ .

**CONCLUSIONES**

## VI.- CONCLUSIONES

Se hizo una recopilación de referencias, 19 de las cuales fueron útiles para conformar las generalidades del Uranio y la teoría de las técnicas. Las 205 referencias obtenidas del Chemical Abstracts, con sus resúmenes fueron seleccionadas de acuerdo con las técnicas analíticas descritas.

De la revisión que se hizo de 1960-1966 se encontró la siguiente proporción de información:

Gravimetría y Volumetría	.....	47
Cromatografía	.....	39
Espectroscopía	.....	63
Electroquímica	.....	56

La mayor información se obtuvo en espectroscopía pero fué disminuyendo en cantidad a partir de 1960 a 1966. Después las técnicas que se describían ya eran a partir del Uranio radiactivo.

En lo que respecta a la Cromatografía la mayor parte de la información se enfocó desde el punto de vista de Método de Separación y la determinación se hace por medios espectrofotométricos ó sea que hay una mescla de técnicas analíticas, lo mismo pasa con los métodos de Gravimetría y Volumetría.

Los resúmenes obtenidos no todos se refieren exclusivamente al U, sino que algunos se analiza junto con otros elementos como el Th, Mo y Pu ó se determina como Oxido de U, U(IV), U(VI) ó Nitrato de Uranilo.

**BIBLIOGRAFIA**

VII.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- Orozco, D. Fernando  
Análisis Químico Cuantitativo  
6a Edición pag. 113-4  
Ed. Porrúa  
México 1970
- 2.- Puig, Ignacio.  
Curso General de Química  
Ed. Manuel Marín pag. 469  
España
- 3.- Gittus, J.H.  
Uranium  
Butterworths pag. 1, 240  
London 1963
- 4.- Katz, J.J. and Rabinowitch, E.  
The Chemistry of Uranium  
Dover Pub. Inc. pag. 95  
New York 1961
- 5.- Kirk, Raymond  
Enciclopedia de Tecnología Química  
Tomo IV pag. 696  
U.T.E.H.A.  
Mexico
- 6.- Cotton, A y Wilkinson, G.  
Química Inorgánica Avanzada  
Ed. Limusa-Wiley, S.A. pag. 1129, 1147
- 7.- Hall, T. William  
Química Analítica  
Análisis Cuantitativo  
Tomo II pag. 602-9  
U.T.E.H.A.  
México 1949



- 8.- Rakoff, H and Rose, H.C.  
Organic Chemistry  
Mac. Millan Co. page. 114, 606-9  
New York 1967
- 9.- Obert, F.E. y Young, R.L.  
Elementos de Termodinámica y Transmisión de Calor  
2a Ed. page. 244  
C.E.C.S.A.  
México 1965
- 10.- Villarreal, D. Enrique  
Elementos de Electroquímica Formativa  
Ed. Libros de México  
México 1970
- 11.- Coan, E.E. y Stumpf, P.K.  
Bioquímica Fundamental  
2a Ed. page. 437, 443, 446-9  
Ed. Limusa  
México 1973
- 12.- Daniels, F. y Alberty, R.M.  
Fisicoquímica  
C.E.C.S.A. page. 431-468, 579-85, 588-592, 663, 689  
México 1969
- 13.- Shaw, D.J.  
Introduction to Colloid and Surface Chemistry  
2nd. Ed. pag. 126  
Butterworths  
London 1970
- 14.- Larsen, E.M.  
Transitional Elements  
W.A. Benjamin Inc. page. 31, 38-40  
New York 1965
- 15.- Charlot, G.  
Colorimetric Determination of Elements Principles and Methods  
Elsevier Publishing Co. page. 2, 5, 68, 72, 126, 137-43, 151  
New York 1964

- 16.- Mann, K. Charles, Vickers, J.T. and Gulick, W.M.  
Instrumental Analysis  
Harper & Row Publishers page. 428, 638  
New York 1974
- 17.- Maron, S.H. y Prutton, C.F.  
Fundamentos de Fisicoquímica  
Ed. Limusa Willey, S.A. page. 405, 502, 722-25  
México 1968
- 18.- Willard, H., Merritt, L. y Dean, J.  
Métodos Instrumentales de Análisis  
4a. Ed. Page. 57-8, 107-22, 660-867  
C.E.C.S.A.  
México 1971
- 19.- Young, D. Hugh  
Optica y Física Moderna  
Enc. Graw-Hill page. 25-6  
México 1971
- 20.- Chemical Abstracts  
Volumen 54 (1960) al Volumen 64 (1966)